

Étude sur la dépolymérisation catalytique de la lignine en milieu oxydant: vers la production d'aromatiques biosourcés

Cédric Cabral Almada

▶ To cite this version:

Cédric Cabral Almada. Étude sur la dépolymérisation catalytique de la lignine en milieu oxydant : vers la production d'aromatiques biosourcés. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10301 . tel-01287297

HAL Id: tel-01287297 https://theses.hal.science/tel-01287297

Submitted on 12 Mar 2016

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.

N° d'ordre : **301 - 2015** Année 2015

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée par :

M. Cédric CABRAL ALMADA

Etude sur la dépolymérisation catalytique de la lignine en milieu oxydant Vers la production d'aromatiques biosourcés

Soutenue le 02/12/2015 devant le jury :

M. Florent ALLAIS	Professeur, AgroParisTech	Président/ Rapporteur
M. Mickaël CAPRON	Maitre de conférences, Université Lille 1	Rapporteur
M. Philippe MARION	Responsable R&D, SOLVAY - St Fons	Examinateur
M. Denilson DA SILVA PEREZ	Chef de projets, FCBA	Examinateur
M. Laurent DJAKOVITCH	Directeur de recherche, Université Lyon 1	Directeur de thèse
M. Pascal FONGARLAND	Professeur, Université Lyon 1	Co-Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Mérieux

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Faculté d'Odontologie

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation
Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie

Humaine

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie Directeur : Mme Caroline FELIX
Département GEP Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon Directeur : M. B. GUIDERDONI

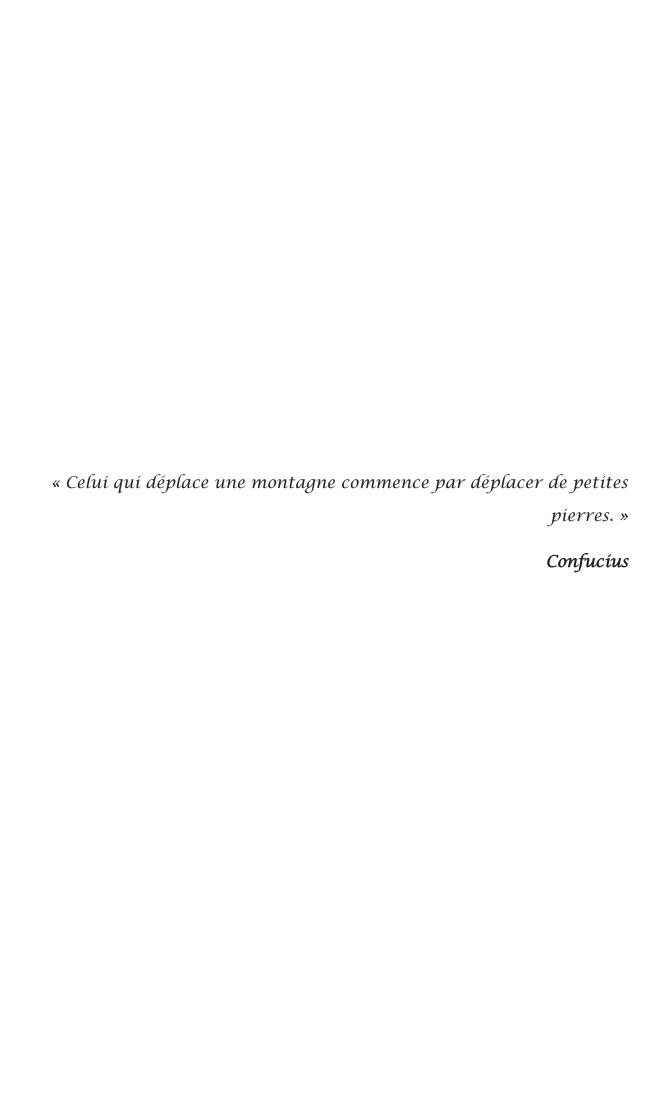
Polytech Lyon Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1 Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances Directeur : M. N. LEBOISNE



Remerciements

Ces travaux ont été réalisés à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), sous la direction de Laurent Djakovitch et Pascal Fongarland dans le cadre de l'ANR CHEMLIVAL.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Michel Lacroix, directeur de l'IRCELYON, pour son accueil au sein de l'institut pendant ces trois années.

Je souhaite remercier Florent Allais et Mickaël Capron d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que Denilson Da Silva Perez et Philipe Marion d'avoir consenti à examiner ces travaux.

Je tiens particulièrement à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse Laurent et Pascal. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir accordé leur confiance durant ces trois années au cours desquelles je me suis enrichi tant sur le plan professionnel que personnel.

Je souhaite également remercier Hugo Fanget pour son travail et sa bonne humeur pendant son stage d'IUT et Alexandr Kazachenko qui m'a beaucoup aidé pendant son bref séjour en France et qui m'a initié à la culture russe.

J'exprime aussi mes remerciements à l'ensemble des partenaires du projet CHEMLIVAL pour la bonne ambiance au cours des réunions et les différents échanges que nous avons eus.

Je remercie aussi l'ensemble des services scientifiques, techniques et administratifs pour leurs aides au cours de ces trois ans ainsi que leurs bonnes humeurs. Je tiens à remercier plus particulièrement les membres de l'atelier qui n'ont jamais hésité à venir à notre rescousse lorsque l'on avait des problèmes. Leur bonne humeur qui a permis d'égayer les nombreux allers-retours entre le 4ème et le bâtiment Z. Sans oublier Chantal Lorentz qui, malgré le nombre de fois où je l'ai sollicité, a toujours été disponible pour répondre à mes interrogations concernant la RMN. Sa gentillesse, son aide et ses conseils ont été un soutien très important pour moi.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de mon séjour dans l'institut à commencer par les membres du groupe ex-BIOVERT/CDFA dans lequel j'ai évolué. Plus particulièrement les non-permanents et surtout les membres du 4ème étage, anciens et nouveaux, avec qui nous avons eu de nombreuses crises de rires. Mes

remerciements vont ensuite aux nombreuses personnes que j'ai rencontrées à l'institut qui au fur et à mesure sont devenues plus que des collègues.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour m'avoir soutenu au long de ces trois années de thèse. En particulier la "Renarde" pour avoir pris le temps de lire et corriger ce manuscrit.

Résumé

La lignine est un biopolymère complexe, ayant une structure aromatique et représentant 20 à 35 % de la biomasse lignocellulosique. Peu valorisée, elle présente pourtant un grand potentiel pour la production de composés aromatiques biosourcés ce qui a suscité récemment de nombreuses études afin de proposer de nouvelles voies de valorisation.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet CHEMLIVAL qui vise à valoriser la lignine en composés aromatiques fonctionnalisés (fonction: aldéhydes, acides carboxyliques, phénols) pour des applications en chimie fine ou polymères. Pour ce faire, nous avons étudié la valorisation de la lignine par voie d'oxydation catalytique hétérogène en milieu alcalin, une méthodologie respectueuse de l'environnement, pour la production de composés aromatiques telle que la vanilline ou la syringaldéhyde. Précédés par une caractérisation poussée des lignines utilisées dans cette étude, une optimisation des paramètres de la réaction (température, pression, catalyseurs...) ainsi que des suivis cinétique ont été réalisés. Ainsi des résultats comparables, voire supérieurs, à ceux décrits dans la littérature ont été obtenus. Ces travaux ont montré que la nature de la lignine ainsi que le procédé d'extraction lié à celle-ci avaient une grande influence sur les rendements en composés aromatiques. De plus, les résultats obtenus ont permis de proposer un schéma réactionnel d'oxydation de la lignine. L'utilisation d'un catalyseur (Pt/TiO₂) a montré un effet bénéfique sur les rendements en composés aromatiques, probablement *via* un nouveau mécanisme d'oxydation de la lignine métallo-initié qui reste encore à élucider.

Acronymes

% %pds

ATG Analyse Thermogravimétrique

CDCl₃ Chloroforme-Deutéré

CIMV Compagnie Industrielle de la Matière Végétale

Conv. Conversion

DCM Dichlorométhane

DMF *N,N*-Dimethylformamide

DMSO Diméthylsulfoxyde Et₂O Ether diéthylique EtOAc Acétate d'éthyle

FCBA Forêt, Construction, Bois et Ameublement

Fe(acac)₃ Acetylacétonate de fer (III)

GC-FID Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de

flamme

GC-MS Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à la spectrométrie

de masse

HSQC Heteronuclear Single Quantum Coherence

IR Infrarouge

Chromatographie liquide couplée à un détecteur à la spectrométrie de

masse

NMP N-Méthyl-2-pyrrolidone

P1000 Protobind 1000

PEL Peuplier (Aspen) "Ethanol Lignin"

QQ-HSQC Quick, Quantitative-Heteronuclear Single Quantum Coherence

r.t. room temperature

Rdt. Rendement

RMN ¹³C Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
RMN ¹H Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RMN ³¹P Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore

SEL Sapin (Abies) "Ethanol Lignin"

THF Tétrahydrofurane

TKS Tétrakis(triméthylsilyl)silane

TMDP 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane

U_C mmol C/glignineU_H mmol H/glignineU_O mmol OH/glignine

Table des matières

Remerciements	I
Résumé	III
Acronymes	IV
Introduction générale	1
Chapitre I : Bibliographie	5
I/ Lignine	5
A. Généralités	5
B. Structure	6
C. Procédés d'extractions de la lignine	8
1. Procédé Kraft	8
2. Procédé au sulfite	10
3. Procédé à la soude	10
4. Procédé organosolv	11
5. Bilan sur les procédés d'extractions	13
D. Valorisation de la lignine	14
1. Concept de bioraffinerie	14
2. Produits	15
II/ Conversions thermochimiques	17
A. Gazéification	17
B. Pyrolyse	18
C. Hydrolyse	18
D. Hydrogénolyse	18
E. Oxydation	19
III/ Valorisation de la lignine par voie oxydante	20
A. Composés modèles	20

21
22
24
36
.39
39
41
41
44
44
46
48
51
58
60
.61
61
62
62
63
68
71
73
.75
75
76

A. Influence des paramètres expérimentaux	76
1. Importance de la base	76
2. Influence de la température	80
3. Influence de la pression	81
4. Transfert de matière gaz/liquide	83
5. Discussion	85
B. Dépolymérisation de lignines de sources variées	87
Discussion	90
III/ Etude cinétique de l'oxydation de la lignine	91
A. Bilan de matière	91
1. Analyse du précipité	93
2. Analyse de la fraction DCM	100
B. Discussion	101
IV/ Conclusion	105
IV/ Conclusion	
	ue107
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique	ue107
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique l/ Introduction	ue107 107
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique I/ Introduction	ue107107108
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique I/ Introduction II/ Oxydation catalytique de la lignine A. Influence des paramètres expérimentaux	107
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique I/ Introduction	107
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique I/ Introduction	ue107107108108108110
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique I/ Introduction	107
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique I/ Introduction	107
Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique I/ Introduction	ue107107108108108110112113116

B. Discussion	128
IV/ Conclusion	130
Conclusion générale	133
Références bibliographiques	137
Experimental section	143
I/ Materials	143
II/ Analytical method	143
A. Inductively Coupled Plasma (ICP)	143
B. Elemental analyses	143
C. X-Ray diffraction	144
D. Thermogravimetric Analysis (TGA)	144
E. Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR)	144
F. Nuclear magnetic resonance (NMR)	145
1. Phosphorous NMR	145
2. ¹ H NMR	145
3. ¹³ C and HSQC NMR	145
G. GC-FID	145
H. GC-MS	146
I. LC-MS	146
III/ Lignin sample	146
IV/ Catalysts	147
V/ Lignin catalytic oxidation	148
A. Batch	148
B. Analytical procedure	148
C. Lignin oxidation products dégradation	148

Annexe I : Activation et fonctionnalisation de liaison C-H par catalyse au
ruthénium151
I/ Introduction151
A. Activation C-H: Etat de l'art152
B. Conclusion155
II/ Résultats et discussion156
A. Valorisation des composés « ex-lignine » : étude sur les aldéhydes aromatiques
1. Rappel bibliographique156
2. Réaction modèle : arylation de la benzaldéhyde157
B. Valorisation des composés « ex-lignine » : étude sur les esters aromatiques. 159
Etude de la combinaison de deux systèmes : couplage décarboxylant e activation C-H
2. Evaluation d'un second système catalytique161
III/ Conclusion163
IV/ Partie expérimentale165
A. GC-FID (Gas Chromatography)165
B. GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)
C. C-H activation165
1. Cross-coupling reaction of 2-aryloxazolines with bromobenzene ⁴¹ 165
2. Decarboxylative coupling/Activation C-H166
3. Ortho-alkenylation of methyl piperonate with alkene ³⁹ 166
Annexe II : Spectre RMN ¹ H et ³¹ P des lignines employées169
Annexe III : Complément du chapitre IV173
Annexe IV: Développement d'un modèle cinétique pour l'oxydation
catalytique de la lignine177

Introduction générale

De nos jours, une part importante des produits que l'on exploite quotidiennement est issue des ressources pétrolières non renouvelables. Toutefois, ces dernières années, la nécessité de développer des technologies plus respectueuses de l'environnement a été mise en évidence par les nombreux problèmes engendrés tant par leurs extractions que par leurs utilisations. De plus, ces ressources deviennent de plus en plus coûteuses à cause de leurs raréfactions et de la hausse de la demande mondiale. On peut aussi ajouter le nombre limité de pays contrôlant l'approvisionnement en leur défaveur. Pour pallier à ces différents problèmes, de nombreux gouvernements se sont tournés vers les ressources renouvelables telle que la biomasse¹. Dans un premier temps, il a été envisagé d'utiliser les ressources agricoles telles que les huiles végétales pour substituer une partie des produits issus du pétrole. Cependant, étant en compétition avec l'alimentaire, ces solutions se sont heurtées à des problèmes socio-économiques.

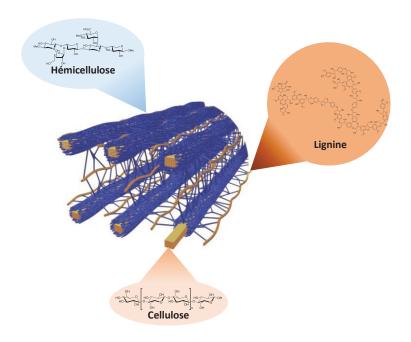


Figure 1: Biomasse lignocellulosique²

La biomasse lignocellulosique s'est révélée être une ressource prometteuse pour substituer les ressources pétrolières (Figure 1). En effet, elle est disponible à un faible coût et en grande quantité (90 % de la biomasse) dans de nombreux pays. De plus, contrairement aux premières solutions envisagées, son exploitation ne rentre pas en concurrence avec l'industrie alimentaire. Elle est composée de cellulose (20-50 %), d'hémicellulose (15-40 %) et de lignine

(20-35 %) dont les proportions varient selon la source de la matière première³. Néanmoins la valorisation de ces ressources n'est pas triviale dû à l'hétérogénéité de leurs compositions. Parmi ces trois composants, seule la cellulose est valorisée par l'industrie papetière ou encore pour la production de l'éthanol contrairement aux deux autres.

A ce jour, la production de lignine s'élève à 50 millions de tonnes par an par l'industrie papetière et plus particulièrement le procédé Kraft (≈95 %). Néanmoins, elle est en majorité utilisée dans le procédé Kraft comme biocombustible et seulement 2 % sont utilisés pour d'autres applications telles que la production de charbons actifs, de résines ou encore d'adhésifs^{4, 5}. Bien que la lignine ait un grand potentiel, elle est peu valorisée. En effet, elle est composée en grande majorité par des noyaux aromatiques très demandés en chimie et notamment dans le domaine pharmaceutique où 80% des produits en contiennent.

Cette thèse, réalisée au sein de l'IRCELYON, s'inscrit dans le cadre de l'ANR CHEMLIVAL (« Chemical Lignin Valorization ») dont l'objectif est de valoriser la lignine en composés aromatiques pour des applications dans le domaine de la chimie fine ou des polymères (Figure 2). Pour ce faire, ce projet vise à développer des systèmes respectueux de l'environnement pour la transformation de la lignine en se basant sur une catalyse hétérogène ou homogène sélective. Ce projet a été effectué en collaboration avec les laboratoires CASYEN (Catalyse, Synthèse et Environnement), C2P2 (Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés) et les entreprises FCBA (Forêt, Construction Bois et ameublement) et NOVASEP.

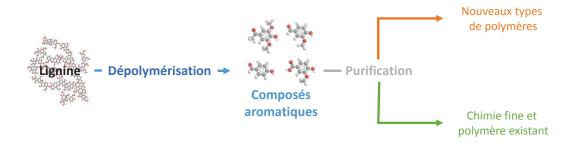


Figure 2: Projet CHEMLIVAL

Pour ce faire, le projet se focalise sur la transformation de la lignine par l'intermédiaire de l'oxydation permettant d'obtenir des composés aromatiques fonctionnalisés (aldéhyde, acide carboxylique...) sur lesquels de nouvelles méthodes de valorisation sont développées en tirant partie des différentes fonctions présentes pour des applications en chimie fine et polymère (Annexe I). Les études se portant sur la dépolymérisation de la lignine, fournie par

le FCBA, sont conduites par les trois partenaires académiques (IRCELYON, C2P2, CASYEN) dont le but est de maximiser les rendements en molécules cibles. Par la suite, la séparation de ces composés est assurée par l'entreprise NOVASEP, spécialiste dans le domaine de la purification. Enfin, dans le but d'évaluer l'impact environnemental des méthodes de valorisation développées, des études ACV (Analyse du Cycle de Vie) et CCV (Coût du Cycle de Vie) sont réalisées par le FCBA.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une étude bibliographique sur la lignine comportant une description de la structure de la lignine, des procédés d'extraction existants et des enjeux associés à sa valorisation. Par la suite, une description des méthodes envisagées pour convertir la lignine sera présentée. Finalement, la dernière partie présentera un état de l'art sur l'oxydation de la lignine en se focalisant plus particulièrement de l'oxydation catalytique en milieu alcalin aqueux.

Dans un second temps, nous présenterons une analyse détaillée des différentes lignines étudiées lors de cette thèse par spectroscopie IR et RMN. Puis, nous traiterons du développement des protocoles de conversion de la lignine et de séparation des produits de réaction, indispensable pour la réalisation de notre étude.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse seront ensuite présentés. Ainsi on retrouvera, en premier lieu, une étude sur l'oxydation de la lignine traitant de l'influence des paramètres de la réaction, de la source de la lignine suivi d'une étude cinétique. Ces résultats ont permis de dégager un mécanisme hypothétique sur la dépolymérisation de la lignine. Puis, nos travaux portant sur l'oxydation catalytique de la lignine seront décrits, montrant l'influence des paramètres expérimentaux sur les performances des catalyseurs choisis ainsi qu'une étude cinétique en présence du catalyseur donnant les meilleurs résultats.

Une partie expérimentale présentera une description des techniques et protocoles utilisés pendant cette thèse.

Finalement, une conclusion sera donnée comprenant un résumé de l'ensemble des résultats obtenus lors de cette thèse en insistant plus particulièrement sur les faits marquants de celle-ci.

Introduction générale

Chapitre I: Bibliographie

I/ Lignine

A. Généralités

La lignine, un des trois composants majoritaires de la biomasse lignocellulosique avec la cellulose et l'hémicellulose, représente 30 % du carbone de la biosphère ce qui fait d'elle une ressource très abondante^{6, 7}. On la retrouve en majorité dans les parois cellulaires. Ce composé est crucial à la structure cellulaire des plantes. En effet, elle permet de garder l'intégrité des cellules en leurs conférant leurs forces et une résistance aux agents pathogènes^{7, 8}. Comme beaucoup de composés issus de la biomasse, la composition et la structure dépendent fortement de la source de la matière première. Selon la provenance de la biomasse lignocellulosique, la teneur en lignine peut différer. Ainsi la biomasse provenant de bois résineux (bois tendre), de bois feuillus (bois dur) et des plantes annuelles (herbes, pailles) a des compositions différentes^{4, 9} (Tableau 1).

Etant donné la diversité de la biomasse, la nature des composés est un choix primordial dans le but de contrôler les méthodes de valorisation appliquées

Tableau 1: Composition de la biomasse lignocellulosique selon sa nature¹⁰⁻¹²

Source	Composition (%)			
<u></u>	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	
Résineux	40-44	25-29	25-31	
Epicéa	39	30	27	
Pin sylvestre	40	28	28	
Feuillus	43-47	35-35	16-24	
Eucalyptus	45	19	31	
Bouleau	41	32	22	
Plantes annuelles	25-40	25-50	17-24	
Lin	63	12	3	
Paille de blé	30	50	15	

B. Structure

La lignine a été le sujet de nombreuses études, notamment dans l'optique d'élucider le mécanisme de biosynthèse et la structure résultante de celle-ci. Ce composé est un biopolymère ayant une structure tridimensionnelle complexe constituée d'un enchaînement aléatoire de trois monomères : l'alcool p-coumarylique (unité *p*-Hydroxyphényle), alcool coniférylique (unité **G**uaiacyles) et l'alcool synapylique (unité **S**yringyles). Ces trois monomères, aussi appelés monolignols, diffèrent par le nombre de groupement méthoxy sur leurs noyaux aromatiques^{4, 8, 13} (Tableau 2). Ils sont issus de la transformation de la phénylalanine en acide cinnamique par dénitrification suivie d'une cascade d'oxydation enzymatique^{6, 14, 15}. Suivant la provenance de la lignine, les proportions de ces trois monolignols diffèrent entrainant des structures différentes et des propriétés différentes. Ainsi, les lignines peuvent être classées en trois groupes selon leur origine :

- ✓ Bois résineux : composée essentiellement constituée d'unité G
- ✓ Bois feuillus : composée d'un mélange d'unités G et S
- ✓ Plantes annuelles : composée en grande majeur partie d'unité H

Selon les conventions, les carbones des monomères sont numérotés d'une façon particulière. Le carbone qui relie la chaine aliphatique au noyau aromatique est numéroté 1 tandis que le numéro 4 est assigné au carbone portant la fonction alcool. Les carbones de la chaine sont nommés α , β et γ , C_{α} étant le carbone aliphatique lié au C_1 (Tableau 2)¹³.

Tableau 2 : Teneur des monolignols dans la lignine¹⁶

Monolignol	$\frac{5}{4}$ $\frac{\alpha}{3}$ OH Alcool p-Coumarylique	5 HO 4 3 OMe Alcool Coniférylique	MeO 5 OH HO 4 3 OMe Alcool Sinapylique
Unité	<i>p</i> -Hydroxyphenyl (H)	Guaiacyl (G)	Syringyl (S)
Résineux (bois tendre)	4 %	95 %	1 %
Feuillus (bois dur)	2 %	50 %	50 %
Plantes annuelles (Herbe)	70 %	25 %	5 %

La lignine est le résultat de la polymérisation de ces trois monolignols^{4, 6, 8, 15}. Lors de cette étape, la formation de radicaux et la structure aromatique des monolignols mènent à un système d'électrons délocalisés (forme de résonance) sur les différents carbones des molécules. De ce fait, les réactions de polymérisation peuvent s'effectuer sur diverses positions. Néanmoins, parmi toutes ces possibilités, les liaisons se forment préférentiellement en position β^9 (Schéma 1).

Schéma 1 : Première étape de la polymérisation de la lignine 13, 17

Bien qu'il soit admis que la polymérisation de la lignine se produit par couplage oxydant, le processus de formation de la lignine est sujet à débat. Jusqu'à 1995, il était admis que la polymérisation se faisait de manière aléatoire. Depuis une nouvelle théorie a été avance par Lewis et al. qui suggeste que le couplage oxydant est réguler par des protéines dirigeantes contrôlant ainsi la régio et stéréo-configuration des liaisons créées lors de cette étape¹⁸⁻²¹.

Cette polymérisation donne lieu à la formation de nombreuses liaisons entre les noyaux aromatiques. Parmi les principales liaisons, on retrouve des liaisons éthers (C-O) et C-C variées dont la liaison β -O-4 qui est la plus abondante dans la lignine constituant ainsi une cible de choix pour la dépolymérisation de cette biomasse (Tableau 3). Les proportions des différentes liaisons dépendent de la provenance de la matière première mais aussi des procédés d'extraction. En effet, il a été montré que l'emploi de certains procédés engendrait la formation de liaisons non présentes dans la lignine native telle que la liaison 5-5.

Tableau 3 : Liaisons dans la lignine

Liaison	β-0-4	5-5	β-5	β-1
Structure	OH OH OH OH OH	5 5 7 7 7	β HO HO	OH OH OH OH
Bois résineux	45 - 60 %	19 - 27 %	9 - 12 %	1 - 9 %
Bois feuillus	60 - 62 %	3 - 9 %	6 - 11 %	1 - 7 %
Liaison	4-0-5	β-β	Dibenzodioxocine	Spirodienone
Structure	4054	B B B B B B B B B B B B B B B B B B B	HO	HO OAT OHO OH
Bois résineux	4 - 7 %	2 - 6 %	5 - 7 %	≈2 %
Bois feuillus	6,5 - 9 %	3 - 12 %	<1 - 2 %	3 - 5 %

C. Procédés d'extractions de la lignine

Les procédés d'extraction sont nombreux (procédés physique, chimiques et/ou biologiques). Ils permettent de rompre les liaisons entre les biopolymères présents dans la biomasse. Ces procédés ont une grande influence sur la structure de la lignine. En effet, la lignine récupérée peut être plus ou moins dégradée et subir des modifications chimiques (ex : incorporation de soufre) selon les traitements qui lui sont appliqués. En conséquence, la méthode d'extraction utilisée influe énormément sur la structure et les propriétés de la lignine finale extraite.

1. Procédé Kraft

Le procédé au sulfate ou procédé Kraft est, de loin, le procédé le plus utilisé dans le monde pour la fabrication de pâtes à papier et est ainsi le plus grand producteur de lignine (95 %)^{4, 22, 23}. Le but de ce procédé est de dégrader la lignine en plus petits fragments soluble dans l'eau pour ensuite être séparé avec l'hémicellulose, de la cellulose pour la production de pâte à papier^{12, 23}. Lors de ce procédé, des copeaux de bois sont traités par une combinaison

d'hydroxyde de sodium NaOH et de sulfure de sodium Na₂S à 170-175 °C pendant 2-5h selon la source de la matière première. Il est à noter l'existence de procédé où l'anthraquinone est ajoutée à la cuisson pour augmenter la vitesse de dégradation de la lignine aboutissant à des produits de qualité différente. A la fin de la cuisson, on retrouve la lignine et l'hémicellulose dans ce que l'on appelle la « liqueur noire ». Cette liqueur est alors évaporée, par une série d'évaporateurs, puis brûlée pour produire de l'électricité. Cette opération permet au procédé d'être énergétiquement autonome. Ensuite, les composés inorganiques sont retrouvés dans la « liqueur verte » dans le but d'être régénérés. Enfin, grâce à cette opération, les sels sont recyclés (« liqueur blanche ») pour être ensuite réutilisés dans le lessiveur pour la cuisson du bois (Figure 3)²⁴.

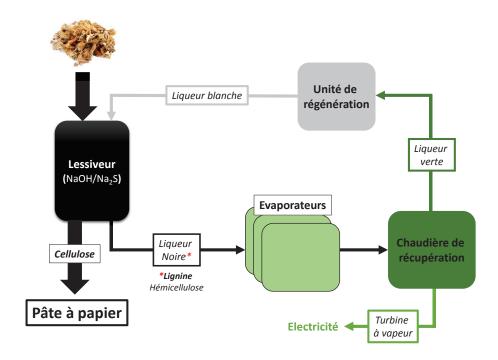


Figure 3 : Schéma simplifié du procédé Kraft

Il a été estimé que 15 à 20 % de la lignine produite par le procédé pourrait être détourné vers d'autres voies de valorisation sans nuire au bon fonctionnement du procédé. Actuellement, la lignine Kraft est fournie par MeadWestaco (procédé Westvaco) et Innventia (procédé LignoBoost), respectivement, à hauteur de 60Mt et 50Mt par an^{25, 26}.

La lignine récupérée est grandement modifiée lors de sa solubilisation. La majorité des réactions ayant lieu pendant le procédé passe par un même intermédiaire : le « Méthylène Quinone » (Schéma 2)²⁷. Dans un premier temps, cet intermédiaire est formé par la rupture d'une liaison éther sur un C_{α} . Par la suite, on retrouve dans la lignine une incorporation de

groupement -SH (fragmentation), une apparition de nouvelles liaisons (condensation) ainsi que la formation d'éthers vinyliques et de motifs de types stilbènes. Durant la réaction, 2 à 3 % de soufre est introduit dans la lignine²³.

Schéma 2 : Mécanisme du procédé Kraft²⁷ « MQ » : « Méthylène Quinone »

2. Procédé au sulfite

Le procédé au sulfite était la méthode dominante pour la production de la pâte à papier avant le développement des chaudières de régénération utilisées dans le procédé Kraft. Le bois est traité par un sel d'hydrogénosulfite (HSO₃²⁻) à des températures comprises entre 120-180 °C pendant 1-7h avec un pH pouvant aller de 2 à 12⁴. Dans un premier temps, les sels de calcium et de magnésium étaient utilisés. Ceux-ci ne permettent pas l'emploi des chaudières, ils ont été remplacés par des sels de sodium, de potassium ou d'ammonium. En conséquence seuls les procédés ne procédant pas à une étape de régénération sont capables de fournir de la lignine que l'on appelle alors lignosulfonate²³. A ce jour, elle est produite à environ 1Mt par an (\approx 5 % de la production mondiale)⁵. Au cours de la cuisson de la biomasse, la lignine subit des réactions de sulfonation et de condensation essentiellement aux positions C_{α} ^{8, 12, 17}.

3. Procédé à la soude

Le procédé à la soude a été la première technique développée pour la production de la pâte à papier. Il est similaire au procédé Kraft et ne diffère que par l'absence du Na₂S lors de

la cuisson²³. Le procédé requière un traitement de la biomasse par une solution de NaOH à 10 à 15 %pds à des températures comprises entre 150 et 200 °C. Après la cuisson, la lignine obtenue est exempte de soufre ce qui la rend intéressante pour certaines applications. Etant peu efficace sur les résineux et les feuillus, cette méthode est pratiquement exclusivement appliquée aux plantes annuelles par la société Granit actuellement^{4, 23}.

4. Procédé organosolv

Les procédés organosolv sont des techniques de séparation des composants de la biomasse lignocellulosique par l'action de solvants organique⁴. Généralement, le bois est traité à des températures comprises entre 150 °C et 220 °C pendant 30min à 1h en présence d'un solvant organique et d'eau. Lors de ce traitement, l'hémicellulose est hydrolysée, la lignine dissoute et une cellulose purifiée est produite. Cette opération permet d'obtenir une isolation des composés plus facile permettant ainsi la valorisation toute la biomasse lignocellulosique⁴. La lignine peut alors être séparée du solvant de réaction par précipitation (ajout d'eau) ou évaporation du solvant²⁸. Grâce à ces procédés, il est possible d'obtenir des produits de hautes qualités tout en étant plus propres qu'avec procédés Kraft ou sulfite^{4, 22}.

Un grand nombre de solvants ont été utilisés pour réaliser la séparation de la biomasse donnant lieu à un grand nombre de procédés. Parmi ceux-ci, on peut citer deux méthodes qui sont en ce moment en développement à l'échelle pilote : le procédé CIMV (acide formique/acide acétique) et Lignol (éthanol).

a. CIMV

Ce procédé a été développé par la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV). Elle est à ce jour en développement au stade pilote à Reims depuis 2006²⁹. L'objectif est de séparer les composants de la biomasse lignocellulosique sans les dégrader. Pour ce faire, la matière végétale est traitée à 100 °C et à pression atmosphérique par un mélange d'acide acétique et d'acide formique pendant 3h. Lors de ce traitement, la lignine est dissoute et l'hémicellulose est hydrolysée en oligo- et monosaccharides. Ainsi la cellulose peut être récupérée par filtration pour être valorisée. Les acides contenus dans le filtrat sont alors évaporés pour être réutilisés dans le procédé. Le sirop obtenu après évaporation est traité avec de l'eau pour séparer la lignine des saccharides par précipitation.

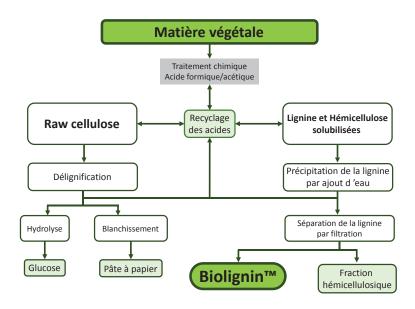


Figure 4 : Schéma du procédé CIMV

b. Lignol

Ce procédé est exploité par Lignol Innovations Corporation au Canada. Ce dernier est issu de la modification du procédé Alcell développé par Repap Technologies Inc^{4, 25} pour la séparation de la biomasse lignocellulosique par de l'éthanol aqueux. Les conditions utilisées lors de l'extraction dépendent de la nature de la biomasse. Généralement, la matière végétale est traitée par une solution d'éthanol (35-70 %pds) à des températures comprises entre 180 °C et 195 °C pendant 30 à 90 minutes. Lors de ce traitement, la cellulose est hydrolysée en petit fragment insoluble dans la solution de cuisson, contrairement à la lignine et l'hémicellulose qui sont transformées de la même manière que le procédé CIMV. La lignine est alors récupérée par précipitation et l'éthanol est recyclé dans le procédé.

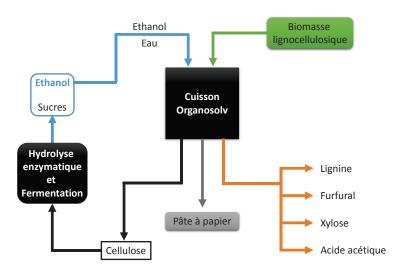


Figure 5 : Schéma du procédé Lignol

5. Bilan sur les procédés d'extractions

En conclusion, suivant le procédé d'extraction, il est donc possible d'obtenir des lignines très différentes les unes des autres avec des propriétés physico-chimiques (Tableau 4) et des structures (Figure 6) qui leur sont propres. Ainsi, la lignine est un terme générique correspondant à un ensemble de composés.

Tableau 4 : Propriétés des lignines suivant le procédé d'extraction³⁰

Lignine	Lignine Kraft	Lignosulfonate	Soda	Lignine
				Organosolv
Masse molaire	2 000 - 25 000	20 000 - 50 000	15 000	500 - 5000
Polydispersité	2 - 4	6 - 8	2,5 - 3,5	2,4 - 6,4
Teneur en soufre	1 - 1,5	4 - 8	0	0

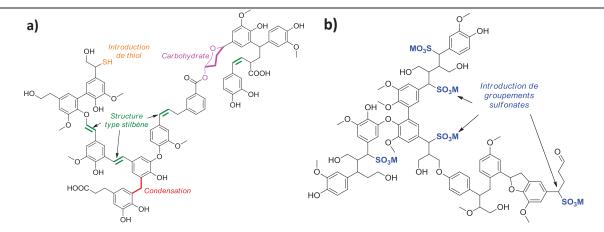


Figure 6 : Structure de lignine Kraft (a) et Lignosulfonates (b)⁴ M = Contre-ions

D. Valorisation de la lignine

1. Concept de bioraffinerie

Face aux problèmes liés à l'utilisation du pétrole, le concept de bioraffinerie a vu le jour dans l'optique de réduire, et à terme éliminer, la dépendance aux ressources fossiles comme matières premières. Ce concept se base sur l'emploi de matières premières renouvelables, telles la biomasse lignocellulosique, dans le but de proposer des alternatives aux produits généralement issus de l'industrie pétrolière³¹.

Néanmoins, la réalisation de ce concept nécessite de surmonter plusieurs verrous technologiques. La nature inhomogène de la biomasse lignocellulosique engendre des réactivités différentes auxquels les procédés doivent s'adapter. Qui plus est, cette approche engendre la formation d'un mélange de composés complexe dont la séparation et la purification demande une attention très particulière. En effet, s'il est envisagé de valoriser la biomasse pour des applications à hautes valeurs ajoutées, la purification est primordiale au risque de diminuer la qualité et les rendements des produits qui en résulteront³⁰.

Ainsi la levée des verrous technologiques permettrait l'utilisation de ressources renouvelables et abondantes réduisant l'empreinte carbone et le coût attachés aux ressources fossiles. De plus, ceci diminuerait l'utilisation des produits toxiques requis par l'exploitation des ressources non renouvelables.

Dans ce domaine, on peut citer l'entreprise Borregaard qui possède l'une des bioraffinerie la plus avancée basée sur la cuisson du bois par le procédé sulfite^{17, 32} (Cf. C.2). Après des années d'exploitation, ils ont développé différentes voies de valorisation pour les composés de la biomasse lignocellulosique. La valorisation de la lignine peut aller de la production d'énergie à des applications matériaux en passant par la production de composés aromatiques³².

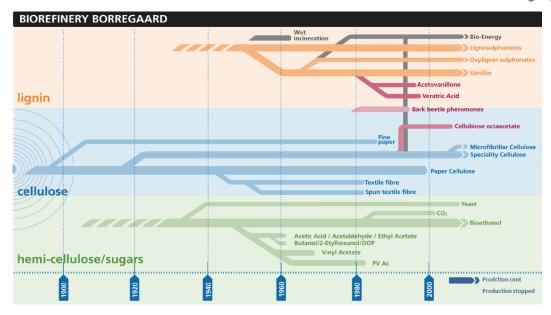


Figure 7 : Bioraffinerie Borregaard³²

2. Produits

A ce jour la lignine est très peu valorisée, notamment par les industries papetières dans lesquelles elle est majoritairement brûlée. Pour répondre au défi associé à l'émergence des bioraffineries et à la valorisation de la lignine, plusieurs études ont décrit de nombreuses voies de développement potentielles en tirant parti de la structure de celle-ci.

✓ Applications directes

Grâce à ses propriétés physico-chimiques, la lignine a montré qu'elle pouvait avoir des voies de valorisation prometteuses. Certaines lignines ont prouvé qu'elles trouvaient des applications dans le domaine du vivant grâce à leurs propriétés anti-oxydantes³³. De plus, les propriétés tensioactives de certaines lignines, telles les lignines Kraft et lignosulfonate solubles dans l'eau, permettent d'envisager d'autres voies de valorisation. Elles peuvent être utilisées comme liant, émulsifiant ou en colorant^{23, 33}.

✓ Matériaux

Il a été envisagé d'introduire la lignine dans la formulation de polymère pour en améliorer les performances avec ou sans modification préalable^{22, 33-35}. En effet, la nature aromatique et les fonctions qu'elle contient, lui permettent de subir une grande gamme de réaction. Cette voie de valorisation permet d'obtenir des polymères en partie biosourcés tout en modifiant les propriétés des produits finis. Parmi ces polymères, on peut citer les résines

phénol-formaldéhyde, les résines époxydes ou encore les polymères « polyoléfine-lignine ». Dans le cas de ce dernier, l'addition de la lignine permet de diminuer la résistance du polymère à la dégradation tout en le stabilisant face à la photo-oxydation grâce à ses propriétés antioxydantes³³.

✓ Aromatiques

Une des voies les plus intéressantes de valorisation est la dépolymérisation de la lignine en composés aromatiques monomériques^{22, 33, 36}. Suivant les conditions appliquées pour la dépolymérisation de lignine, il est possible d'obtenir un large éventail de composés tels que les BTX (Benzène, Toluène, Xylène) ou encore des molécules plus fonctionnalisées comme la vanilline. Celles-ci peuvent être valorisables directement ou être transformées en composés à plus haute valeur ajoutée applicable dans le domaine des polymères ou encore de la chimie fine. Pour réaliser cette voie de valorisation, plusieurs voies ont été étudiées. Nous allons les présenter ci-après.

II/ Conversions thermochimiques

Pour qu'une bioraffinerie puisse subsister, il est primordial de valoriser la majorité des composants de la biomasse lignocellulosique. La lignine est jusqu'à présent peu valorisée malgré le potentiel qu'elle détient. En effet, grâce à sa structure aromatique, plusieurs voies de valorisation peuvent être envisagées, notamment la production de molécules à haute valeur ajoutée indispensable dans une bioraffinerie efficace. Pour répondre à cette problématique plusieurs méthodes de conversion de la lignine ont été rapportées dans la littérature. Les méthodes thermochimiques, illustrées dans la Figure 8, représentent les procédés les plus utilisés à ce jour dans l'optique de produire, par la fragmentation de la lignine, des composés valorisables.

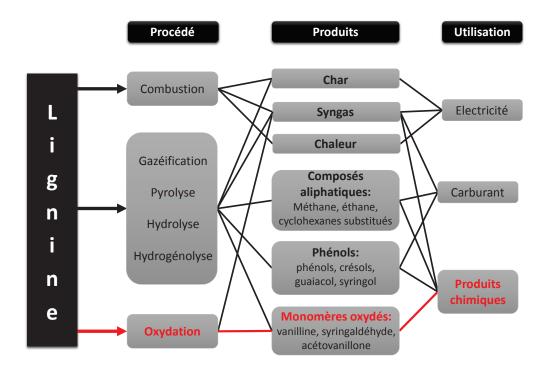


Figure 8 : Conversion thermochimique de la lignine^{37, 38}

A. Gazéification

La gazéification est un procédé convertissant la lignine, ou tout autre composé, en gaz à haute température en présence d'une atmosphère contrôlée en oxygène pour éviter la combustion et/ou en présence de vapeur d'eau^{22, 38}. Par cette opération, les composés produits majoritairement sont : H₂, CO, CO₂, CH₄. Ceux-ci peuvent ensuite être engagés dans des procédés pour la production d'énergie, de carburant ou de produits chimiques. Néanmoins, cette méthode de valorisation conduit à la perte de l'aromaticité de la lignine.

B. Pyrolyse

La pyrolyse est un procédé dans lequel la lignine est convertie en charbon, en liquide, généralement appelée biohuile et en gaz. La proportion de ces trois fractions dépend des conditions utilisées pour le traitement (température, rampe de chauffe)³⁸. Généralement, la lignine est portée à environ 500 °C pendant 5 à 30 minutes en absence d'oxygène. Cependant, les températures appliquées peuvent aller de 200 °C à 1000 °C. Suite à ce traitement, il est possible de récupérer des composés volatils (acétone, méthanol) ou des composés aromatiques (guaiacol, catéchol, phénol).

C. Hydrolyse

L'hydrolyse cherche à dégrader la lignine par l'action de l'eau à des températures élevées (280-400 °C) avec des temps de traitements pouvant varier de quelques minutes à quelques heures³⁹. Durant la dépolymérisation, il est possible de former un solide (char, coke), du gaz et de la biohuile. Dans le liquide, on retrouve des composés phénoliques (guaiacol, catéchol, phénol), des produits issus de réactions de déméthoxylation (benzène) ainsi que des produits de recondensation.

Dans des conditions proches de son point critique (374 °C, 220 bar), l'eau à des propriétés intéressantes, à savoir une plus grande solubilisation des composés organiques et une faible viscosité. Ainsi ces conditions permettent d'obtenir un milieu propice à des réactions homogènes rapides et efficaces³⁹. De plus, l'utilisation de base (K₂CO₃, NaOH, Ca(OH)₂) a permis d'augmenter les rendements et diminuer la formation de coke³⁹⁻⁴¹.

D. Hydrogénolyse

L'hydrogénolyse est un procédé qui vise à cliver les liaisons au sein de la lignine par un traitement thermique (350-600 °C) avec l'assistance d'hydrogène (8-20 bar)^{38, 42}. Ce traitement mène à une conversion plus élevée que l'hydrolyse et la pyrolyse tout en générant moins de char. Tout comme les deux autres procédés que l'on vient de citer, on retrouve la formation de gaz et de biohuile. La présence d'hydrogène engendre la formation des phénols (guaiacol, catéchol, phénol), de BTX (réaction de désoxygénations) ou encore d'alcanes cycliques. Dans le but d'augmenter l'efficacité de l'hydrogénolyse, il est possible d'avoir recours à des solvants donneurs d'hydrogène tels que l'acide formique ou la tétraline (Schéma 3)

Schéma 3 : Solvant donneur d'hydrogène

E. Oxydation

La lignine est traitée entre 100 °C et 320 °C à des pression d'air allant de 0,5 bar à 20 bar en milieu alcalin. Alors que l'hydrolyse et l'hydrogénolyse tendent à produire des composés défonctionnalisés (simple phénol), l'oxydation mène à la formation de molécules comprenant des fonctions additionnelles (aldéhydes ou acides aromatiques)^{4, 37, 38, 43}. Ces composés ont de nombreuses applications, notamment dans les domaines alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques grâce à l'ajout de fonctionnalité permettant de les engager dans des transformations chimiques ultérieures.

Dans l'optique d'une bioraffinerie viable, la production de composés à haute valeur ajoutée est nécessaire. Parmi les procédés cités, l'oxydation semble être la méthode la plus intéressante. C'est pourquoi, nous avons choisi de focaliser notre étude sur la valorisation de la lignine par voie oxydante.

III/ Valorisation de la lignine par voie oxydante

La production de composés à haute valeur ajoutée à partir de la transformation de la biomasse lignocellulosique, notamment la lignine, est primordiale pour la viabilité économique d'une bioraffinerie.

Dans cette optique, la valorisation de la lignine par voie oxydante semble une voie très prometteuse. En effet, grâce à la présence des groupements hydroxyles et à sa structure particulière, il est possible d'obtenir des composés aromatiques à haute valeur ajoutée qui peuvent être valorisable directement ou être transformés pour former des produits de « seconde génération »^{38, 44}. Notamment, les études présentées, dans la littérature, illustrent la production de molécules aromatiques étant substituées par des fonctions aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques dont la chimie permet d'envisager de nombreuses voies de valorisation.

En exemple, on peut citer la vanilline qui est, avec la syringaldéhyde, un des composés majoritaires obtenu par l'oxydation de la lignine³⁸. Le marché associé à ce composé a généré beaucoup d'attention grâce à ses applications dans les domaines alimentaire (arôme, parfum), cosmétique, ou pharmaceutique^{17, 33, 37, 45, 46}.

A. Composés modèles

En réponse aux problématiques posées par l'émergence des bioraffineries, l'oxydation de la lignine a été le sujet de nombreuses études. Néanmoins, la majorité des recherches sur ce sujet n'ont pas été effectuées sur la lignine^{4, 47-52}. En effet, sa structure complexe et inhomogène rend le traitement des données acquises très difficile de part la complexité des analyses subséquentes à la dépolymérisation de la lignine. Pour pallier à ces problèmes, de nombreux groupes de recherche travaillent sur l'oxydation de composés modèles (Figure 9) mimant les structures présentes dans la lignine (Cf. Chapitre I :I/B)^{4, 50-53}.

Figure 9: Exemples de composés modèles^{4, 51}

L'utilisation de ces composés permet de simplifier les systèmes étudiés en diminuant fortement les produits de réactions de même que les phénomènes mis en jeu dans l'oxydation de la lignine. Ainsi ces composés sont généralement étudiés dans le but d'élucider des mécanismes réactionnels. Néanmoins, il est possible de s'interroger sur le choix de certaines de molécules modèles comme l'alcool vératrylique qui engendre une sur-simplification des systèmes vis-à-vis de la lignine⁴.

Figure 10 : Exemple de composé modèle oligomériques⁵⁴

A l'inverse, une complexification des systèmes par l'emploi de composés oligomériques, comprenant plusieurs motifs présents dans la lignine, pourrait être intéressante dans l'optique d'appréhender un peu plus les phénomènes ayant lieu pendant l'oxydation de la lignine^{54, 55} (Figure 10). Bien que ces composés aient été synthétisés, on ne retrouve pas d'études sur leurs dégradations. Dans la suite de ce chapitre, on se focalisera sur la transformation de la lignine.

B. Lignine : Source de composés aromatiques

La valorisation de la lignine par voie oxydante a été le sujet de nombreuses études ces dernières années en faisant usage de différents oxydants (O₂, H₂O₂, O₃).^{37, 49, 56} Le choix des

conditions est primordial pour l'obtention des composés visés par l'oxydation de la lignine. H_2O_2 et O_3 sont des oxydants très efficaces pour la dégradation de la lignine. Cependant l'emploi de ces composés tend vers la dégradation des composés aromatiques produits au cours de la réaction.⁵⁶

En dehors du choix de l'oxydant, le paramètre principal concerne l'utilisation de conditions basiques, acides (eau/alcool) ou en milieu liquides ioniques^{44, 49, 57, 58}. Dans la suite du chapitre, nous allons nous focaliser sur l'oxydation en milieu basique qui concerne directement nos études.

1. Oxydation de la lignine en absence de catalyseur

La production de composés phénoliques à partir de l'oxydation de la lignine en milieu alcalin a fait l'objet d'un important développement. De nombreuses études lui ont été consacrées au cours des dernières décennies.

Plusieurs exemples, rapportés dans la littérature, montrent la dépolymérisation de la lignine en composés aromatiques, dont la vanilline, dans des conditions basiques fortes (pH 13-14) à des températures supérieures à 100 °C³⁷. Néanmoins dans ces conditions, les composés aromatiques sont aussi sujets à dégradation. Ainsi, il en ressort que les rendements en composés aromatiques observés sont influencés par le taux de formation et dégradation de ceux-ci⁵⁹⁻⁶⁶.

Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer l'influence des conditions sur l'oxydation de la lignine en milieu alcalin. Ainsi, il a été montré que la concentration en base est très importante pour la dégradation de la lignine en vanilline ^{30, 52, 53, 55-57, 60-62} (Figure 11a). Plus la concentration est élevée plus les rendements augmentent ^{37, 59, 60, 62-64, 67-69}.

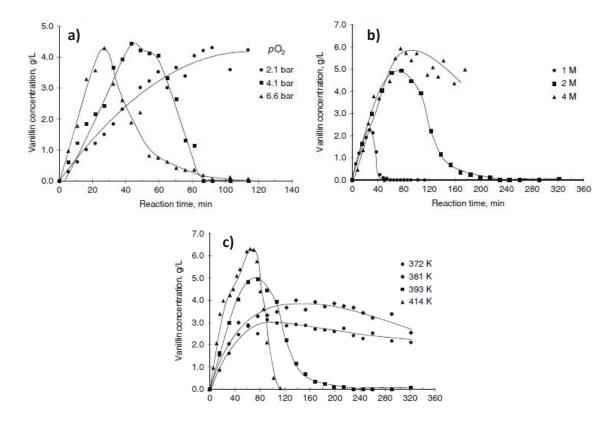


Figure 11 : Influence de la pression (a), la concentration en soude (b) et la température (c) sur l'oxydation de la lignine³⁷

Conditions : $T = 120 \, ^{\circ}C$, $P_{O2} = 5bar$, $C_{NaOH} = 2 \, M$, $C_{lignine} = 60 \, g/L$

En 1995, le groupe de Tarabanko et al. ont rapporté un mécanisme de production de la vanilline à partir de la lignine dans les conditions usuellement utilisées dans la littérature (T = 110 - 160 °C, $P_{O2} = 2$ bar, $C_{NaOH} = 2$ M, $C_{lignine} = \sim 60$ g/L)^{67, 68}. Selon ce mécanisme, la réaction d'oxydation est initiée par la déprotonation du phénol par la soude (: étape I). Ainsi la concentration de base au cours de la réaction est très importante pour permettre l'ionisation totale de phénols présents dans la lignine. Cette étape est suivie par la formation d'espèce radicalaire menant à la formation d'une espèce de type «méthylène quinone » (MQ). Une attaque nucléophile d'un ion hydroxyde produit une structure de type coniféraldéhyde (: étape VI - VII). Finalement, la vanilline est produite par un clivage induit par une réaction de rétro-aldolisation. (: étape VIII).

Ainsi, il est démontré que la concentration initiale de soude est très importante pour la valorisation de la lignine.

Schéma 4 : Mécanisme montrant la production de vanilline proposé par Tarabanko et al. 67, 68

L'étude de l'influence de la pression d'oxygène révèle que son augmentation n'a pas d'effet sur les rendements en composés aromatiques mais permet de déplacer les rendements maximums vers des temps de réaction plus courts (Figure 11a). Qui plus est, l'augmentation de la pression engendre une hausse du taux de dégradation des composés aromatiques.

L'augmentation de la température, quant à elle, permet d'augmenter les rendements en composés aromatiques. Dans le même temps, une hausse de la vitesse de dégradation est observée (Figure 11b).

Qui plus est, la nature de la lignine (provenance et procédés d'extraction) joue un rôle important sur les résultats obtenus⁵⁹⁻⁶¹. Dans les mêmes conditions, il est possible de doubler les rendements en composés aromatiques. En effet, Pinto et al. ont rapporté l'oxydation de deux lignines provenant de bois feuillus : une provenant du procédé Kraft et une autre provenant d'un procédé de type LignoBoost. Dans les deux cas, aucune modification de la cinétique n'est observée cependant les rendements en syringaldéhyde passent de 3,2 % pour la lignine Kraft à 2 % pour la seconde lignine (Cf. Tableau 5 : entrée 3 et 4).

2. Oxydation catalytique de la lignine

a. Catalyse homogène

L'oxydation de la lignine par catalyse homogène est la méthode la plus étudiée dans la littérature, qu'il s'agisse des composés modèles ou de lignine. Les catalyseurs homogènes

utilisés pour l'oxydation de la lignine peuvent être classés selon trois types : les composés organométallique, les composés bio-inspirés et les ions métalliques⁴⁹. Ces catalyseurs offrent l'avantage de pouvoir modifier leurs activités en jouant sur les propriétés qui leurs sont conférés par les substituants associés (ex : ligands)^{4, 48, 49, 51}.

(1) Composés organométalliques

Parmi ces composés on retrouve les méthyltrioxorhénium (MTO) et les polyoxométallates (POM). Généralement, ils sont utilisés pour activer l'H₂O₂⁵¹.

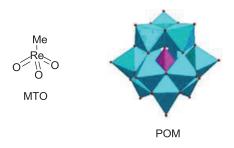


Figure 12 : Catalyseurs organométalliques^{47, 70}

(i) Méthyltrioxorhénium (MTO)

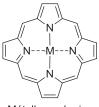
L'oxydation de la lignine par le MTO a été réalisé par Crestini et *al.*⁴⁷. Les études réalisées sur des lignines Kraft montrent que les solides issus de la dégradation de la lignine mènent à la modification importante de leurs structures de départ. Notamment, en RMN du ³¹P (Chapitre II :II/B.3), une diminution de la quantité d'hydroxyles présents sur les chaînes aliphatiques est observée au profit des acides carboxyliques. Ces observations sont directement liées à une oxydation. Les auteurs observent aussi l'augmentation de composés phénoliques prouvant la coupure de liaisons éthers^{47, 51}. Néanmoins ces études ne montrent pas de rendements en composés aromatiques monomériques.

(ii) POM

Les POM sont des ions polyanioniques constitués d'un ou plusieurs métaux de transitions liés entre eux par des atomes d'oxygène (Figure 12)⁷⁰⁻⁷³. Leur habilité à activer H₂O₂ a été montrée dans de nombreuses études sur les composés modèles. Le groupe de Von Rohr a réalisé une étude sur l'oxydation d'une lignine organosolv en présence d'un milieu eau/alcool et d'oxygène (5 bar) à une température de 170 °C catalysée par H₃PMo₁₂O₄₀. Les résultats obtenus montrent des rendements globaux en vanilline et méthylvanilline de 5,18 % après 20 minutes⁷⁴.

(2) Catalyseurs bio-inspirés

Les porphyrines (Figure 13) sont des composés mimant la structure des sites actifs d'enzymes (type laccases, péroxidases)^{4, 51, 75}. De ce fait, elles ont été étudiées pour de nombreuses réactions d'oxydation (époxydation...)⁴⁹. De manière générale, il a été montré que ces catalyseurs étaient très actifs, notamment pour l'activation de l'oxygène et d'H₂O₂ par la formation de liaison métal-oxygène. Cependant, la manipulation des porphyrines et des phtalocyanines n'est pas simple. En effet, elles nécessitent plusieurs étapes de synthèses et des conditions d'oxydations particulières sans quoi elles peuvent être dégradées, les ligands macrocycliques étant eux-mêmes sensibles à l'oxydation. Crestini et al. ont rapporté une étude sur l'emploi de porphyrine à base de manganèse et de fer montrant une transformation de la lignine semblable à celle obtenue par MTO⁵¹. Plus récemment, Zhu et al. par l'action de « métallo deuteroporphyrine » montrent la formation de nombreux composés aromatiques⁷⁵. Toutefois seule la sélectivité des produits détectés est présentée ne permettant pas de conclure sur l'efficacité du catalyseur.



Métalloporphyrine

Figure 13 : Métalloporphyrine

(3) Sels métalliques

L'emploi des sels métalliques pour oxyder la lignine a fait l'objet de nombreuses publications. Les métaux les plus utilisés sont le cuivre, le fer, le cobalt et le manganèse^{4, 49}. Ils ont montré une grande efficacité pour la production de composés aromatiques à partir de la lignine. Le cuivre se distingue dans les études de par sa capacité à donner les meilleurs rendements (~8 %)⁷⁶⁻⁷⁸. De ce fait, le cuivre a été fortement utilisé comme catalyseur.

Il n'est donc pas étonnant que l'entreprise Borregaard ait choisit ce métal pour son procédé de production de vanilline. La lignine lignosulfonate, provenant de la cuisson de bois par le procédé sulfite, est oxydée en milieu basique en présence de cuivre (Schéma 5)^{32, 37, 45}. Les auteurs rapportent des rendements aux alentours de 8 % en vanilline dans une étude montrant que ce rendement dépend grandement de la source de la lignine ainsi que des

conditions opératoires 78 . Néanmoins après les différentes étapes de purification, la quantité de vanilline commercialisée diminue fortement (\sim 1 %).

$$R$$
 O_2
 OH^-/H_2O
 OH^-/H

Schéma 5 : Synthèse de la vanilline par le procédé Borregaard^{32, 45}

(4) Travaux innovants

Parmi les études réalisées en milieu homogène, on peut citer deux études novatrices. Récemment, le groupe de Rahimi et al. a développé un système permettant d'augmenter significativement les rendements en composés aromatiques (Schéma 6)^{65, 79}. Le principe de cette méthode est d'oxyder légèrement la lignine avant de cliver ses liaisons par un second traitement. En premier lieu, la lignine est oxydée sélectivement sous l'action d'un dérivé du TEMPO pour être ensuite dégradée par un traitement à l'acide formique dans des conditions douces (110 °C). Ainsi grâce à leur système, ils sont arrivés à récupérer plus de 60 % de composés aromatiques de faibles masses moléculaires. C'est probablement, le taux le plus haut que l'on puisse trouver dans la littérature à l'heure actuelle.

Schéma 6 : Système élaboré par Rahimi et al. 65, 79

La seconde étude a été rapportée par De Vries et *al.*.66 Comme nous l'avons montré précédemment, les composés aromatiques de faibles masses moléculaires sont très facilement dégradés dans les conditions d'oxydation. Ces auteurs ont identifié que les fonctions aldéhydes étaient potentiellement sensibles. En partant de ce fait, ils ont développé une méthode qui consiste à transformer les produits de réactions par différentes réactions insitu en tirant parti de la réactivité de ces fonctions (Figure 14). Cette technique permet de diminuer les réactions de dégradation en formant des produits stables dans les conditions de réaction. Ainsi, les rendements ont pu être augmentés. En effet, ils montrent des rendements

en composés de faibles masses moléculaires de 10 % contre 13 % pour la décarbonylation, 27 % pour la formation d'acétal et 37 % pour la déhydrogénation.

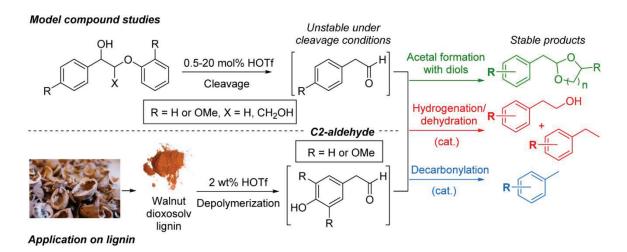


Figure 14 : Système développé par De Vries et al.66

b. Catalyse hétérogène

Les catalyseurs hétérogènes jouent un rôle important dans les milieux industriels, notamment pour les problématiques liées à la séparation du catalyseur des produits de réactions. En effet, la séparation des produits de réactions étant déjà très difficile à réaliser, l'emploi d'un catalyseur hétérogène permettrait de s'affranchir de certaines difficultés⁷⁷. Malgré les nombreux avantages, il existe très peu d'études sur l'oxydation de la lignine par catalyse hétérogène.

(1) Immobilisation de catalyseur homogène

Dans cette optique, il a été envisagé d'immobiliser certains catalyseurs homogènes pour produire des catalyseurs hétérogènes^{47, 48, 51}. Le MTO a été supporté sur des polymères (poly(4-vinylpyridine) ou poly(4-vinylpyridine-N-oxide))⁴⁷. De la même manière, les porphyrines ont été immobilisées sur des polymères artificiels, de la silice ou dans des argiles naturelles^{48, 80, 81}. Les résultats obtenus après oxydation de la lignine ne montrent ni baisse, ni amélioration, de leurs réactivités. Il est démontré que l'immobilisation de ces catalyseurs n'induit pas de limitations de transfert entre les réactifs et les catalyseurs⁵¹. Cependant, ces études n'illustrent pas la formation de composés aromatiques monomériques.

(2) Catalyseur de type pérovskite

Dans cette optique, le groupe de Deng et al. a procédé à l'oxydation de la lignine en présence d'oxydes métalliques ayant une structure de type pérovskite^{76, 77, 82} (Figure 15). Ces

composés sont des oxydes mixtes de formules ABO_3 (Figure 15), où A et B sont deux cations de tailles très différentes (dans notre cas : La >> Co), comprenant des métaux peu chers tels le cobalt ou le fer^{83, 84}. Ils sont connus dans le domaine de l'oxydation par voie humide, en particulier, pour être très actifs pour l'oxydation des hydrocarbures⁸⁴.

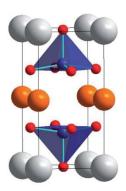


Figure 15 : Structure des pérovskites dont les vacances en oxygènes sont augmentées par l'incorporation du cuivre

Gris: La; bleu: Co; orange: Cu; rouge: oxygène

L'intérêt des pérovskites, en plus de leur grande stabilité, est la présence de vacances en oxygène dans le solide permettant d'activer O_2 . Ces vacances sont augmentées par l'incorporation d'un autre métal formant une structure de type $AB_{1-x}C_xO_3$ haussant la quantité d'oxygène chimisorbée sur le catalyseur (Figure 15 : cuivre)⁷⁶.

Nous avons vu que les sels de cuivre sont les catalyseurs qui permettent d'obtenir les meilleurs rendements en composés aromatiques. Cependant la séparation des produits et des catalyseurs homogènes est difficile. L'objectif de ces études est d'évaluer l'influence de l'introduction de métaux actifs en oxydation, notamment le cuivre^{76, 77, 82} (Figure 16).

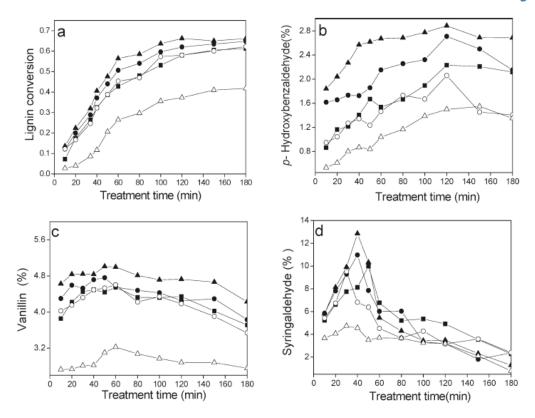


Figure 16 : Cinétique de l'oxydation de la lignine de maïs⁷⁶ Conditions : T = 120 °C, $P_{O2} = 5$ bar, $C_{NaOH} = 2$ M, $C_{lignine} = 60$ g/L (\triangle) sans catalyseur ; (\triangle) LaCo_{0,8}Cu_{0,2}O₃ ; (\bigcirc) LaCo_{0,9}Cu_{0,1}O₃ ; (\bigcirc) CuSO₄ ; (\blacksquare) LaCoO₃

Plusieurs catalyseurs ont été synthétisés : LaCo_{0,8}Cu_{0,2}O₃, LaCo_{0,9}Cu_{0,1}O₃, LaCoO₃. Les analyses XPS ont montré que le LaCo_{0,8}Cu_{0,2}O₃ a le plus haut de taux de vacances en oxygènes. Grâce à une étude cinétique, il est remarqué que le catalyseur ayant le plus de vacances a permis l'obtention des meilleurs rendements en vanilline (5,3 %), en syringaldéhyde (12,8 %) et en *p*-hydroxybenzaldéhyde (2,9 %). Les perovskites semblent être des catalyseurs très intéressants pour l'obtention de composés aromatiques. Néanmoins, pour ces composés, aucun test de recyclage n'est présenté. Il est donc difficile de statuer sur le potentiel réel de ces catalyseurs dans une application industrielle de type bioraffinerie.

(3) Métaux nobles supportés

Les métaux nobles, notamment le platine et le palladium, ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'oxydation. A notre connaissance, les groupes de Villar et Sales sont les seuls à avoir employé ce type de catalyseur pour l'oxydation de la lignine en milieu basique^{64, 69, 85}.

Les travaux publiés par Villar et al. illustrent l'évaluation de deux Pt/Al₂O₃ (commercial), deux oxydes métalliques (CoO, CuO) et des sels de cuivre et de cobalt pour l'oxydation d'une lignine issus d'un eucalyptus (feuillus) traité par le procédé Kraft.

Globalement, lors de cette étude, les conditions de réaction ont été évaluées montrant les mêmes observations que celles présentées dans les études de Villar et *al.* et Araujo et *al.* (Cf. Chapitre I :III/B.1), à savoir une augmentation des rendements avec la hausse de la température et de la quantité de soude ainsi que le peu d'incidence de la pression sur les rendements en composés aromatiques^{37, 59, 60, 63}.

Parmi tous les catalyseurs évalués, les meilleurs rendements sont obtenus par l'emploi de CuO (vanilline : 1,1 % ; acide vanillique : 0,75 % ; synringaldéhyde : 3,6 %; acide syringique : 1,7 %). A l'inverse, l'emploi des catalyseurs montre des rendements plus faibles que ceux obtenus sans catalyseur. Ainsi il semblerait que les catalyseurs ne soient pas impliqués dans la formation des composés aromatiques mais plutôt dans leurs dégradations. Néanmoins, dans nos travaux, nous avons observé que la concentration en soude était très importante pour la dépolymérisation de la lignine. La concentration en soude (1M) dans cette étude étant plus faible que celles présentées dans les autres études, il est possible que la dépolymérisation ne soit pas suffisamment avancée pour permettre au catalyseur d'agir.

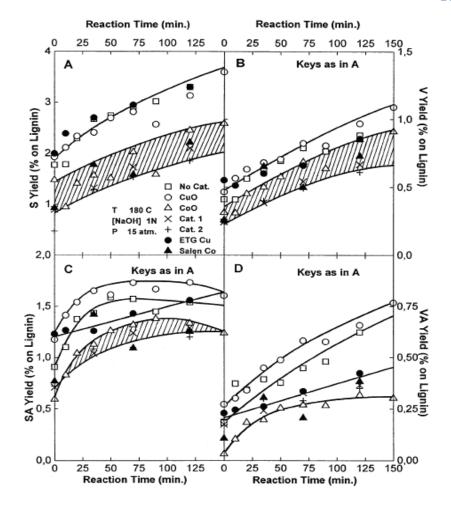


Figure 17 : Evolution des composés issus de l'oxydation de la lignine en présence de catalyseur⁶⁹

Cat. 1 et 2 : Pt/Al₂O₃; ETG : Ethylène glycol V : vanilline ; VA : Acide vanillique ; S : Syringaldéhyde ; SA : Acide syringique

Dans une première étude, Sales et al. montre l'oxydation d'une lignine issue de bagasse de canne à sucre en milieu basique dans un réacteur batch en présence de Pd/γ - $Al_2O_3^{64}$. Les tests réalisés démontrent une hausse importante des rendements en vanilline $(0,2\% \rightarrow 2,5\%)$, syringaldéhyde $(0,3\% \rightarrow 3,6\%)$ et p-hydroxybenzaldéhyde $(0,6\% \rightarrow 4,1\%)$ avec l'emploi du catalyseur ainsi qu'une baisse plus importante de la quantité de lignine (Figure 18).

En se basant sur les données acquises, un modèle cinétique a été développé pour décrire les phénomènes ayant lieu lors de l'oxydation de la lignine. Ce modèle a permis de mettre en évidence que le catalyseur n'avait pas d'effet sur la dépolymérisation de lignine mais plutôt sur la transformation des composés issus de cette dégradation. De plus, il est montré que seule la dégradation de la syringaldéhyde est touchée par le catalyseur au regard des constantes de vitesse de dégradation obtenues⁸⁵. Néanmoins les valeurs de ces constantes ne sont pas présentées dans l'étude.

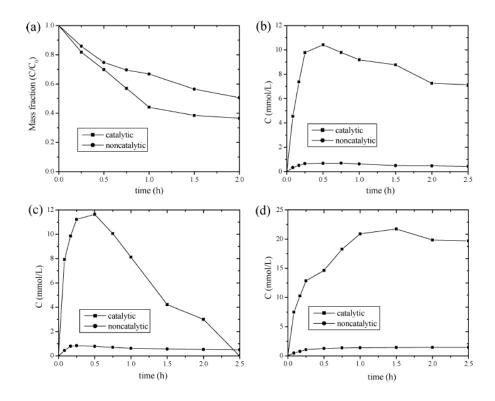


Figure 18 : Etude cinétique de l'oxydation d'une lignine issue de la bagasse de canne à sucre en présence de Pd/γ - $Al_2O_3^{85}$ a) Lignine ;b) Vanilline ; c) Syringaldéhyde ; d) p-Hydroxybenzaldéhyde Conditions : T = 150 °C, $P_{O2} = 5$ bar, $C_{NaOH} = 2$ M, $C_{lignine} = 60$ g/L

Dans une seconde étude, le groupe de Sales et al. a effectué un étude sur l'oxydation de la même lignine dans un réacteur continu (lit fluidisé) dans le but de réaliser une montée en échelle de la production d'aromatiques⁶⁴. Les résultats obtenus ont été confrontés avec ceux obtenus en réacteur batch. La comparaison des deux réacteurs révèle une baisse des rendements en vanilline et syringaldéhyde avec le réacteur continu. Ceci s'explique par une résistance au transfert de l'oxygène dans le milieu réactionnel trois fois supérieure à celle obtenue dans le réacteur batch. Cet effet est aussi observé par Araujo et al. qui, dans une étude similaire, obtient une diminution des rendements de 10 % en passant d'un réacteur batch à un réacteur continu⁶².

Le Tableau 5 résume les données bibliographiques sur l'oxydation de la lignine en milieu basique sur les quelques études pertinentes liées au cadre de cette thèse. On remarque que les conditions utilisées sont généralement similaires, que l'on se trouve en présence ou non de catalyseur, à savoir un milieu basique fort, une température comprise entre 100 °C et 190 °C, une pression partielle d'oxygène allant de 1,2bar à 15bar. Les rendements totaux en composés aromatiques sont compris entre 4,9 % et 20 % dans le meilleur des cas.

Bibliographie

Tableau 5 : Récapitulatif de données bibliographiques sur l'oxydation de la lignine en milieu basique

		Conditions				Rdt max			
Entrée	Lignine	T (°C)	P _{O2} (bar)	Milieu	Catalyseur	(%)	Réacteur	Réf.	
1	LS	120 - 180	1,3 - 6	$C_{lignine} = 220 \text{ g/L}$ $C_{NaOH} = 3M$	-	V = 6,8 VA = 2	Batch	61	
2	Pin (Kraft)	120 -135	1,2 - 5	$C_{lignine} = 60 \text{ g/L}$ $C_{NaOH} = 2 \text{ M}$	-	V = 6,6	Batch	86	
3	EgLBoost	120	3	C _{lignine} = 60 g/L C _{NaOH} = 2 M		V = 0,8 VA = 0,7 AV = 0,15 S = 2 SA = 2 AS = 0,8	_ Batch	60	
	LS					V = 1,5 VA = 0,15 S = 3,2 SA = 0,4 AS = 0,4			
	LWest	— — 120				-	V = 4,4 VA = 1,9 AV = 0,62 V = 3,1	_	
4	LBoostS		3	C _{lignine} = 60 g/L	-	VA = 1,8 AV = 0,26	– Batch	59	
	LOrgs			$C_{NaOH} = 2 M$		V = 1,2 VA = 0,74 AV = 0,19 S = 2,5 SA = 0,17 AS = 0,13			
6	Eucalyptus Kraft	150 - 190	10 - 15	C _{lignine} = 60 g/L C _{NaOH} = 0,5-2 M	Pt/ Al₂O₃ CuO CoO	V = 1,1 VA = 0,75 S = 3,6 SA = 1,7	Batch	69	
7	Bagasse	100-140	2-10	$C_{lignine} = 60 \text{ g/L}$ $C_{NaOH} = 2 \text{ M}$	Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (4 %wt)	V = 2,5 S = 3,6 H = 4,1	Continu	85	
8	EHSE Maïs	120	5	$C_{lignine} = 60 \text{ g/L}$ $C_{NaOH} = 2 \text{ M}$	LaCl ₃ FeCl ₃ LaFeO ₃ LaFe _{0,9} Cu _{0,1} O ₃ LaFe _{0,8} Cu _{0,2} O ₃	V = 4,5 S = 11,5 H = 2,4	Batch	77	
9	EHSE Maïs	120	5	$C_{lignine} = 60 \text{ g/L}$ $C_{NaOH} = 2 \text{ M}$	LaMnO3 LaCl₃ MnSO₄	V = 4,4 S = 9 H = 2,0	Batch	82	
10	EHSE Maïs	120	5	C _{lignine} = 60 g/L C _{NaOH} = 2 M	LaCo _{0,8} Cu _{0,2} O ₃ LaCo _{0,9} Cu _{0,1} O ₃ LaCoO ₃	V = 4,8 S = 13 H = 2,8	Batch	76	

LS = Lignosulfonate ; EgLBoost : Eucalyptus (LignoBoost) ; LWest :Pin (Westvaco - Kraft) ; LBoostS : Epicéa (LignoBoost) ; LOrgs : Hêtre (Organosolv) ; EHSE: "Enzymatic Hydrolysis Steam Explosion"

V : Vanilline; VA : Acide vanillique ; AV : Acétovanillone ; S : Syringaldéhyde ; SA : Acide syringique ; AS :

Acétosyringone

IV/ Conclusion

La lignine est un des composants majoritaires de la biomasse lignocellulosique. Elle représente une ressource abondante à faible coût. Actuellement, la lignine est produite majoritairement (95 %) à partir du procédé Kraft, en tant que sous-produit de la cellulose par l'industrie papetière. La majorité de sa production est utilisée pour les besoins énergétiques du procédé. Malgré sa structure aromatique et les différentes propriétés apportées par les procédés d'extraction, elle est très peu valorisée.

Dans ce chapitre, nous avons montré les différentes méthodes utilisées afin de valoriser la lignine. Pour des applications énergétiques, on dénombre plusieurs méthodes telles que la pyrolyse ou l'hydrogénation ; en revanche pour des applications en chimie fine, l'oxydation de la lignine semble être la méthode la plus intéressante. En effet, elle permet l'obtention de composés aromatiques fonctionnalisés qui peuvent potentiellement être valorisés en l'état ou intégrés dans une synthèse de molécules d'intérêts soit tels quels, soit après une transformation chimique.

Dans la littérature, la majeure partie des études ont été réalisées sur des composés mimant les structures de la lignine en raison des difficultés engendrées par la complexité de celle-ci. Toutefois, l'emploi de ces composés ne permet pas d'appréhender les nombreux phénomènes ayant lieu pendant la dépolymérisation de la lignine. Aussi nous ne nous sommes pas attardés sur leur description et avons préféré décrire les travaux liés au traitement de la lignine elle-même.

L'oxydation catalytique de la lignine en milieu basique est l'objet des études les plus nombreuses, notamment en catalyse homogène. Il a été montré que les sels de cuivre conduisent aux meilleurs résultats pour la production de composés aromatiques tels la vanilline. Cependant, la catalyse homogène souffre de la difficulté de séparation des produits et du catalyseur. Ceci est notamment illustré par Borregaard où le rendement en vanilline est fortement diminué par la séparation (8 % \rightarrow 1 %). C'est pourquoi la catalyse hétérogène, bien que souvent moins efficace, a été envisagée. En effet, une séparation plus facile permettrait d'atteindre des composés purs en plus grande quantité en fin de procédé. Malgré ces avantages, cette voie est l'objet de très peu d'études.

Jusqu'à présent, celles-ci se limitent à la production de composés aromatiques monomériques directement valorisables tels la vanilline ou la syringaldéhyde. Cependant,

dans l'optique de valoriser fortement la lignine, il est important d'obtenir des informations sur les autres produits de la réaction; à savoir les composés de plus hautes masses moléculaires ainsi que les molécules issues de la dégradation des composés monomériques.

C'est l'un des objectifs de notre étude qui vise à améliorer notre compréhension de l'oxydation de la lignine en milieu basique par catalyse hétérogène. Cette compréhension passe par une analyse fine des modifications fonctionnelles et structurelles subies par la lignine lors du traitement.

Bibliographie

Chapitre II: Caractérisation des lignines

I/ Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure des lignines dépend énormément de la nature de la matière première ainsi que des traitements d'extraction qui leurs sont appliqués. Par conséquent, l'analyse de ces lignines est un sujet très important pour suivre les modifications qui seront apportées et ainsi envisager des voies de valorisation. Beaucoup d'efforts ont été investis dans la caractérisation des lignines donnant lieu au développement de nombreux outils analytiques.

Pour rappel, la nomenclature des carbones au sein de la lignine se fait comme suit. Le carbone qui relie la chaine aliphatique au noyau aromatique est numéroté 1 tandis que le numéro 4 est assigné au carbone portant la fonction phénol. Les carbones de la chaine sont nommés α , β et γ , C_{α} étant celui qui est lié au C_1 (Figure 19).

Figure 19: Unités aromatiques composant la lignine

Au cours de notre étude, la dépolymérisation de cinq lignines a été évaluée. Les lignines proviennent de bois résineux (FCBA et SEL), bois feuillu (PEL) et de paille de blé (P1000, CIMV).

- ➤ La lignine FCBA nous est fournie par le FCBA. Elle provient de la liqueur noire d'un procédé Kraft (NaOH/Na₂S, 170-175 °C) réalisé sur du pin maritime. Elle est extraite par précipitation au CO₂.
- La lignine P1000 est produite par la société ALM India. Elle extraite de la paille de blé par le procédé à la soude (NaOH, 170-175 °C).
- La lignine Biolignin™ est produite par le procédé CIMV à partir de paille de blé. La matière première est traitée par l'action de l'acide formique et l'acide acétique à 110 °C.

Les lignines SEL et PEL sont respectivement extraites du sapin et du peuplier par un procédé organosolv dans lequel l'éthanol sépare les composants du bois à haute température et haute pression (190 °C).

Tableau 6 : Caractéristiques des lignines étudiées

	Source	Procédé d'extraction	Type d'unité
FCBA	Pin maritime	Kraft/Précipité CO₂	G, H
Protobind™ (P1000)	Paille de blé	Procédé à la soude	G, H, S
CIMV Biolignin™	Paille de blé	CIMV	G, H, S
Sapin (SEL)	Sapin	Organosolv (éthanol)	G, H
Peuplier (PEL)	Peuplier	Organosolv (éthanol)	G, H, S

En termes de caractérisation, parmi les premières méthodes utilisées, on retrouve les dégradations chimiques se basant sur le clivage sélectif de liaisons au sein de la lignine pour obtenir de petits fragments (dimères, trimères) qui sont identifiés par la suite⁸⁷. Bien que ces outils aient permis l'obtention d'une grande quantité d'informations, ils présentent un certain nombre d'inconvénients. Ces méthodes consomment beaucoup de temps, de matières et sont très difficiles à maîtriser. Qui plus est, on peut obtenir des résultats très différents selon les traitements appliqués à la lignine. Cela est dû au manque de reproductibilité de ces méthodes ainsi qu'aux réactions mises en jeu qui peuvent dégrader des parties non souhaitées de la lignine.

D'autres techniques d'analyse telles que l'IR et la RMN, moins destructrices et plus facile à mettre en œuvre, ont été mises au point pour caractériser la lignine.

Dans cette partie, nous présenterons les techniques d'analyses utilisées ainsi que la caractérisation des différentes lignines utilisées lors de notre étude (Tableau 6).

II/ Analyses spectroscopiques

A. Analyse FT-IR

L'infrarouge à transformée de Fourier est un outil utilisé depuis plusieurs années pour l'analyse de la lignine⁸⁸. Cette technique, simple à mettre en œuvre, permet d'obtenir des informations qualitatives et semi-quantitatives sur les propriétés structurales de la lignine⁸⁸⁹⁰. En effet, elle a été utilisée pour différencier les lignines provenant de bois différents (feuillus/résineux) ou encore pour déterminer la teneur en lignine dans les pâtes à papier.

Le Tableau 7 résume les différentes fonctions mises en évidence par l'IR dans les différents types de lignine^{88, 90-93}. Il est à noter que le problème de recouvrement est présent dans la plupart des bandes (Tableau 7/Figure 20).

Tableau 7: Attribution des bandes en FT-IR

Bande d'abosrption (cm ⁻¹)	Attribution				
3412-3460	νΟΗ (alcool et phénol)				
3000-2842	νC-H aliphatique (-CH ₃ et -CH ₂)				
1738-1709	νC=O non conjugués (position β et COOH)				
1675-1655	νC=O conjugué <i>p</i> -substitué (Quinone)				
1593-1605	δ noyau aromatique $ u$ C=O				
1505-1515	νCsp ² =Csp ² noyau aromatique				
1460-1470	$\delta_{asym.}$ C-H (-CH $_3$ et -CH $_2$ -)				
1422-1430	Vibration du noyau aromatique δ C-H (dans le plan)				
1365-1370	vC-H aliphatique et OH phénolique				
1325-1330	Unité S et unité G condensé (liaison via la position 5)				
1266-1270	νC-O, unité G				
1221-1230	νC-C, νC-O et νC=O (unité G)				
1166	C=O des esters conjugués (lignine HGS)				
1140	δ C-H aromatique (dans le plan/unité G)				
1118-1128	vC-O d'alcool secondaire et vC=O (Unité S)				
1086	δ C-O d'alcool secondaire et éthers aliphatiques				
1030-1035	δ C-H (unité G)				
	δ C-O d'alcool primaire et δ C=O (non conjugué)				
966-990	δ -HC=CH- (hors du plan/trans)				
915-832	δ C-H noyau aromatique (hors du plan)				

Caractérisation des lignines

Les spectres FT-IR des différentes lignines sont illustrés dans la Figure 20. Parmi toutes les bandes que l'on peut retrouver dans ces spectres, il y en a certaines qui se démarquent des autres de par leur importance. Notamment, la bande à 1505 cm⁻¹ et 1515 cm⁻¹ qui est une bande « pure » caractéristique des noyaux aromatiques dans la lignine⁹⁰. En effet, elle peut être utilisée pour suivre l'évolution des transformations subies par la lignine. Qui plus est, elle est aussi capable de différencier les types de lignines. Lorsque l'on a des lignines provenant de résineux, cette bande à 1505 cm⁻¹-1515 cm⁻¹ a une intensité beaucoup plus élevée que les bandes entre 1600 et 1700 cm⁻¹ (FCBA et SEL) tandis que pour les autres lignines l'intensité est pratiquement identique. Il est aussi possible d'identifier la provenance de la lignine par l'absence ou la présence de la bande caractéristique des unités syringyles à 1118 cm⁻¹ (Figure 20). On peut aussi noter que seule la lignine CIMV détient une bande caractéristique des quinones (1655-1675cm⁻¹).

L'IR est une technique rapide à mettre en œuvre permettant de confirmer la provenance de nos échantillons et de suivre les modifications fonctionnelles qu'ils subiront lors de leurs transformations.

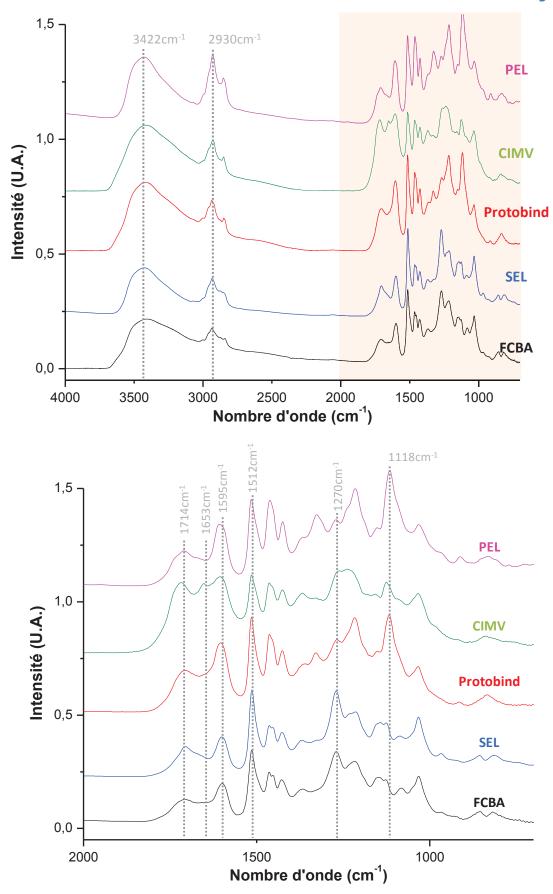


Figure 20: Spectre FT-IR des lignines entre 400 et 4000 cm⁻¹ (haut)/400 et 2000 cm⁻¹ (bas)

B. Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN s'est révélée être une méthode fiable pour l'analyse des biopolymères complexes telle que la lignine⁹⁴. Ces dernières années, le développement de cette technique ainsi que les nombreuses études réalisées sur les composés modèles ont grandement facilité l'élucidation de la structure de la lignine⁹⁴⁻⁹⁶. Pour notre étude, les lignines ont été analysées par RMN ¹H, ¹³C, ³¹P ainsi que la RMN bidimensionnelle HSQC. Pour les données quantitatives présentées dans la thèse, on définit trois nouvelles unités :

✓ U_H: mmol H/g_{lignine}

√ U_C: mmol C/g_{lignine}

√ U₀: mmol OH/g_{lignine}

1. Spectroscopie RMN ¹H

Avant le développement de la RMN du ¹³C et 2D, la RMN ¹H était la principale technique utilisée pour caractériser la lignine. Des études exhaustives sur la lignine et les composés modèles ont permis son perfectionnement au cours des années 60-70^{97, 98}. La grande abondance isotopique du ¹H (≈100 %) rend cette technique très sensible et ne requière donc qu'une faible quantité d'échantillon et un faible temps d'acquisition. Cependant, à cause de la nature polymérique et le caractère hétérogène de la lignine, elle est sujette à un élargissement des pics qui entraine leur recouvrement.

Caractérisation des lignines

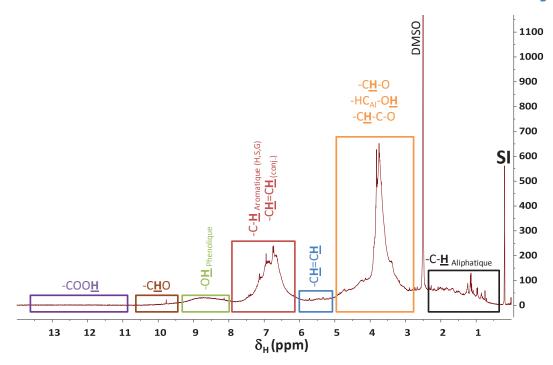


Figure 21: Spectre RMN ¹H de la lignine de la lignine FCBA

TKS = SI = Si(SiMe₃)₃

Les spectres RMN ¹H des lignines sont présentés dans l'annexe II

La Figure 21 montre un exemple de spectre RMN 1 H réalisé sur la lignine FCBA dans notre laboratoire. Grâce à l'utilisation du TKS comme étalon interne (δ = 0,202 ppm), il a été possible de quantifier les différents groupes que l'on peut trouver dans les cinq lignines étudiées (Tableau 8). Les trois lignines organosolv ont des teneurs en protons aliphatiques (11 - 13,4 U_H) plus élevées que les lignines FCBA et P1000 (8,5 U_H). On retrouve une importante proportion de protons aliphatiques oxygénés comprise entre 21,1 U_H et 36,5 U_H, notamment due aux fonctions méthoxy omniprésentes dans la lignine. Finalement, les spectres 1 H des lignines FCBA, SEL et PEL révèlent une quantité de protons aromatiques (10,6 - 14,1 U_H) plus élevée que les lignines P1000 (7,9 U_H) et CIMV (8,9 U_H).

Dans tous les cas, la quantité totale de proton quantifiée par RMN ¹H est proche des 100 % montrant ainsi la fiabilité de cette technique, en dehors de la lignine P1000 qui montre un pourcentage plus faible dû à une sous-estimation des protons aliphatiques oxygénés.

Il est à noter que la quantité de protons aromatiques dans les lignines FCBA, SEL et PEL est plus importante. Ces études montrent que ces lignines pourraient être appropriées pour les objectifs de nos travaux qui visent à valoriser la lignine par l'obtention de composés aromatiques. On pourrait aussi s'attendre à ce que les lignines FCBA et SEL conduisent aux

rendements les plus élevés en composés aromatiques étant donné qu'elles présentent un taux de protons aromatiques plus important.

Tableau 8: Quantification des protons par RMN ¹H en U_H

	FCBA	SEL	PEL	P1000	CIMV
<u>H</u> aliphatique (0,5-2,3 ppm)	8,5	13,2	11,0	8,5	13,4
<u>H</u> aliphatique oxygéné (dont OC <u>H</u> 3)	23,9	27,9	36,5	21,1	27,5
<u>H</u> aliphatique insaturé (5,1-5,8 ppm)	4,2	4,0	4,5	1,6	5,0
<u>H</u> aromatique (6,1-7,6 ppm)	14,1	13,3	10,6	7,9	8,9
O <u>H</u> _{phénolique} (8,0-9,2 ppm)	3,1	2,5	2,1	1,8	1,7
C <u>H</u> O (9,3-9,9 ppm)	0,2	0,5	0,4	0,3	0,4
COO <u>H</u> (10,9-13,6 ppm)	0,3	0,5	0,4	1,0	1,0
Total <u>H</u>	54,3	61,9	65,5	42,1	57,9
Teneur en H (%pds)	5,5	6,2	6,6	4,2	5,8
Teneur en H (%pds) (analyse élémentaire)	5,3	6,4	6,5	5,6	5,7
% analysés par RMN ¹ H	103	98	102	76	102

2. Spectroscopie RMN ¹³C

Avec le développement de la spectroscopie RMN, la RMN du ¹³C est très répandue pour la caractérisation de la lignine⁹⁵. En effet, elle permet d'obtenir plus de détails que la RMN ¹H sur la structure de la lignine. Cette technique a été beaucoup étudiée sur la lignine et surtout sur les composés modèles pour permettre d'identifier les différents signaux que l'on observe^{95, 99, 100}. Grâce à ces travaux, il a été montré que l'on pouvait avoir accès aux informations sur des structures que l'on ne voit pas par RMN ¹H telles que les liaisons éthers ou encore les aromatiques condensés. Néanmoins, la RMN ¹³C nécessite un temps d'acquisition très élevé dû à la faible abondance naturelle du ¹³C (~1,1 %) ainsi qu'une haute concentration particulièrement lorsque l'on procède à des expériences quantitatives. Ceci montre que cette technique a des limitations importantes d'autant plus qu'elle souffre, comme la RMN ¹H, de problème de recouvrement de pics.

Caractérisation des lignines

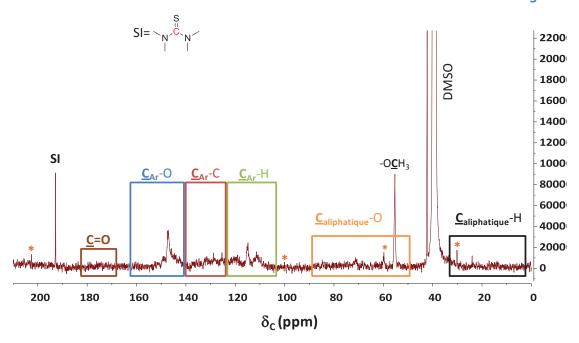


Figure 22: Spectre RMN ¹³C de la lignine FCBA (*) signal du Fe(acac)₃

Nous avons procédé à l'analyse des lignines par RMN 13 C dont un exemple est montré sur la Figure 22. Au cours de la préparation des échantillons, l'utilisation du Fe(acac) $_3$ (agent de relaxation) a été nécessaire pour l'acquisition des données RMN dans le but d'homogénéiser la relaxation des différents types de carbones présents. Sans cela, il aurait été impossible d'observer les signaux des carbones qui ont de long temps de relaxation. Grâce à l'utilisation du tétraméthylthiourée comme étalon interne (δ = 194,05ppm), nous avons pu quantifier les carbones aliphatiques, aromatiques et carbonyles (Tableau 9).

Tableau 9: Quantification des groupes de carbone par RMN ¹³C en U_C

	FCBA	SEL	PEL	P1000	CIMV
<u>C</u> aliphatique (36-10 ppm)	4,2	12,7	4,9	1,6	5,2
<u>C</u> H₃-O (58-54 ppm)	2,7	5,1	4,6	3,8	2,2
<u>C</u> _{aliphatique} -O (hors CH ₃ -O) (90-53 ppm)	4,7	6,9	5,8	5,7	5,9
<u>C_{Ar}-</u> H (125-102 ppm)	6,8	17,1	11,4	4,3	5,0
<u>C_{Ar}</u> -C (dont C _{Al. ins. conj.) (142-125 ppm)}	4,5	9,6	7,9	4,7	4,9
<u>C_{Ar}</u> -O (162-142 ppm)	6,4	10,3	6,2	7,8	7,6
<u>C</u> aromatique (162-102 ppm)	17,7	37,0	25,5	16,8	17,5
<u>C</u> OOR (R = H ou alkyle) (166-175 ppm)	1,0	1,4	0,9	1,4	2,9
Total <u>C</u>	30,3	63,2	41,7	29,3	33,8
Teneur en C (%pds)	36,4	75,9	50,1	35,2	40,6
Teneur en C (%pds) (analyse élémentaire)	62,5	66,2	63,0	61,8	59,9
% analysés par RMN ¹³ C	58	115	79	57	68

Toutefois, les données obtenues restent sujettes à une incertitude prononcée due aux différences du temps de relaxation des différents carbones, ce malgré l'utilisation du Fe(acac)₃. Ainsi ces données quantitatives n'auront qu'une valeur indicative dans la suite du chapitre et seront employées avec prudence.

3. Spectroscopie RMN ³¹P

La RMN ³¹P a montré qu'elle pouvait être un excellent complément aux autres méthodes d'analyses RMN¹⁰¹. En effet, celle-ci permet la quantification des différents groupes hydroxyles présents dans la lignine (Figure 23). L'application de cette technique sur la lignine a été développée par le groupe d'Argyropoulos dans les années 90¹⁰². La RMN ³¹P a premièrement été étudiée sur des composés modèles de la lignine avec lesquels ils ont pu déterminer le meilleur agent de phosphitylation à utiliser, les paramètres d'acquisition de la technique ainsi que l'attribution des signaux que l'on retrouve dans la lignine ¹⁰¹⁻¹⁰⁵. Ceci se

traduit par l'utilisation d'une séquence de découplage « inverse-gated » avec un délai *d1* de 25s à température ambiante pendant 1 à 2h (125-256 scans).

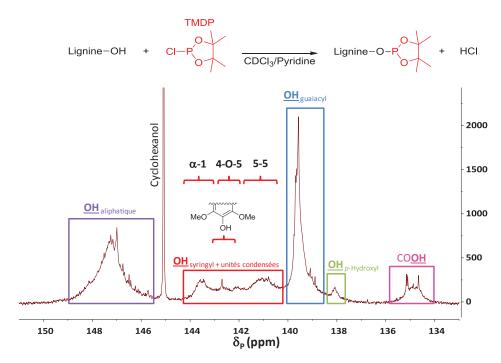


Figure 23: Réaction de dérivatisation et spectre ³¹P de la lignine FCBA Les spectres RMN ³¹P des lignines sont présentés dans l'annexe II

Cette technique se base sur une étape de dérivatisation de la lignine avant d'effectuer l'analyse (Figure 23). On fait réagir un agent de phosphitylation, le 2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP), sur les différents hydroxyles de la lignine et le cyclohexanol (étalon interne) dans un mélange de pyridine anhydre et de chloroforme deutéré (1,6:1/v:v). La pyridine est utilisée comme base pour piéger l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction et ainsi amener la réaction à une conversion totale. Le chloroforme sert à obtenir un signal deutéré pour l'expérience RMN ainsi qu'à éviter la précipitation du sel de pyridine-HCl. Suivant les différents échantillons que l'on analyse, leurs solubilités peuvent ne pas être suffisantes dans le mélange de solvant ci-dessus. Pour résoudre ce problème, il est commun d'ajouter du DMF comme troisième solvant pour augmenter la solubilité de la lignine et empêcher la précipitation des produits issus de la dérivatisation.

Sur le spectre RMN ³¹P, cinq groupes d'hydroxyles se distinguent les uns des autres dont la quantification a été réalisée et est présentée dans le tableau 10. Grâce à la RMN ³¹P, il est possible de montrer les différences entre les lignines et les procédés d'extraction.

Tableau 10: Quantification des groupements hydroxyles par RMN ³¹P en U_O

	FCBA	SEL	PEL	P1000	CIMV
<u>OH</u> aliphatique (149,1-145,6 ppm)	1,8	2,5	2,9	1,4	1,5
OH syringyles + unités condensées (144,3-140,2 ppm)	1,4	0,9	1,6	2,1	0,8
OH _{guaiacyles} (140,2-138,7 ppm)	1,6	2,0	0,7	0,9	0,7
OHp-hydroxyphényles (138,6-136,9 ppm)	0,2	0,1	0,0	0,5	0,3
OH acides carboxyliques (135,6-134,0 ppm)	0,3	0,2	0,1	0,9	0,5
Total <u>O</u>	5,3	5,6	5,4	5,9	3,8
Teneur en O (%pds)	8,5	9,0	8,6	9,4	6,1
Teneur en O (%pds) (analyse élémentaire)	29,1	26,1	30,0	29,5	31,9
% analysés par RMN ³¹ P	29	34	29	32	19

OH_{aliphatique}: Cette zone montre les hydroxyles présents sur les chaînes aliphatiques. Alors que les lignines FCBA, P1000 et CIMV ont des quantités d'environ 1,5 U₀, les lignines SEL et PEL en ont approximativement 2,7 U₀.

OH_{syringyles} + unités condensées</sub>: Cette région représente les hydroxyles liés aux unités syringyles ainsi que les noyaux aromatiques condensés (liaison par la position 5). Dans le cas des lignines FCBA (1,4 U₀) et SEL (0,9 U₀), on observe uniquement les unités condensées étant donné qu'elles sont dépourvus d'unités syringyles. La lignine P1000 montre une concentration de 2,1 U₀. Soit une concentration plus élevée que celle des lignines PEL (1,6 U₀) et CIMV (0,8 U₀).

 $OH_{guaiacyles}$: Cette partie expose les hydroxyles liés aux unités guaiacyles. Comme attendu, on retrouve une plus grande concentration pour les lignines FCBA (1,6 U₀) et SEL (2,0 U₀) composées essentiellement d'unités guaiacyles. Pour les trois autres lignines, une concentration comprise entre 0,7 et 0,9 U₀.

OH_{p-hydroxyphényles}: Cette partie expose les hydroxyles liés aux unités p-hydroxyphenyles. On remarque que les lignines P1000 (0,5 U₀) et CIMV (0,3 U₀) ont plus d'unité H que les trois autres (\sim 0,1 U₀).

OH_{acides carboxyliques}: Cette partie illustre les hydroxyles des fonctions acides carboxyliques présents dans la lignine. Les lignines FCBA, SEL et PEL (\sim 0,2 U₀) ont une concentration d'acides carboxyliques plus faible que les lignines issues de la paille de blé (0,9 U₀: P1000 et 0,5 U₀: CIMV) qui ont de plus grandes teneurs dues à la nature de la source.

Finalement, la lignine CIMV (3,8 U_0) montre une concentration plus faible en hydroxyles que les autres lignines (\sim 5,5 U_0). Qui plus est, il est montré que la RMN ³¹P ne permet de quantifier qu'une faible proportion des oxygènes présents dans la lignine dû au fait que la majorité d'entre eux sont engagés dans les liaisons éthers ou esters.

4. Spectroscopie Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC)

L'utilisation des analyses RMN ¹H et ¹³C a été une grande aide pour l'élucidation de la structure de la lignine. Néanmoins, comme on a pu le voir précédemment, ces techniques souffrent d'un problème de chevauchement des signaux. Le développement de la RMN 2D, notamment la HSQC, a permis d'obtenir des informations plus précises sur la structure de la lignine^{94-96, 106-108}. En effet, cette technique a permis de valider les connaissances acquises jusque-là ainsi que de découvrir de nouvelles liaisons inter-unités telles que la dibenzodioxocine, la spirodienone ou les liaisons entre la lignine et l'hémicellulose¹⁰⁹⁻¹¹³ (Figure 24).

Figure 24: Liaison lignine-carbohydrate 94, 108

La spectroscopie HSQC permet d'observer la corrélation entre un proton et un carbone directement liés (${}^{1}J_{C-H}$). Par conséquent, il est possible de différencier les protons ayant un déplacement chimique identique liés à différents types de carbone et inversement. Ceci permet de s'affranchir des problèmes de chevauchement présents avec les autres techniques RMN, bien que ceux-ci soient encore présents en HSQC.

Caractérisation des lignines

Lors de l'expérience, les protons sont excités par une impulsion magnétique puis cette magnétisation est transférée du proton au carbone puis retransférée au proton pour obtenir le signal qui sera enregistré¹¹⁴. Etant donné que la RMN HSQC est basée sur la détection du proton, l'analyse est aussi sensible que la RMN ¹H tout en ayant la résolution de la RMN ¹³C et par conséquent la durée d'acquisition est inférieure à celle nécessaire pour un spectre ¹³C.

Récemment, de nouvelles séquences HSQC permettent l'acquisition d'informations quantitatives sur la lignine. En effet, le transfert de magnétisation du ¹H au ¹³C donnant des réponses différentes suivant la constante de couplage entre les deux noyaux, il est impossible d'accéder à des données quantitatives. En 2003, Heikkinen et al. ont développé une technique, nommée « Quantitative HSQC » (Q-HSQC), permettant de quantifier les structures présentes dans la lignine en maintenant la constante de couplage constante sur une certaine plage (115-122 Hz) au dépend d'une analyse quatre fois plus longue due aux étapes nécessaires à l'acquisition du spectre¹¹⁵. Depuis Peterson et Loening ont développé une technique, en se basant sur les travaux cités ci-dessus, qui permet de quantifier les liaisons C-H au sein de la lignine. Cette séquence, appelée « Quick, Quantitative, HSQC » (QQ-HSQC), permet de reproduire les effets des étapes de préparation de la Q-HSQC en une seule¹¹⁶. Suite à son développement, elle a été grandement utilisée pour caractériser les lignines dans la littérature^{96, 105, 117, 118}. Bien que très pratique, nous n'avons pas utilisé cette technique. En effet, elle n'a pas pu être développée au sein de notre laboratoire.

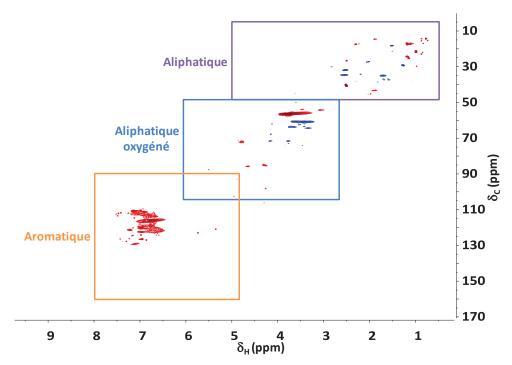


Figure 25: Spectre HSQC de la lignine FCBA

Nous avons effectué l'analyse HSQC des cinq lignines. L'identification des différents signaux a été réalisée grâce aux nombreuses études précédemment décrites sur les lignines 95 , $^{106, \, 107, \, 117, \, 119-123}$. Pour une meilleure compréhension, il est à noter que sur les spectres seront montrées les différentes structures de la lignine selon la formule suivante : chaque corrélation se verra attribuée une lettre correspondant à la structure caractéristique dans laquelle la liaison C-H est impliquée puis en indice on retrouve la position à laquelle elle se trouve au sein de cette structure selon la nomenclature appliquée à la lignine. Ainsi A_{α} et A_{γ} correspondent à deux liaisons C-H présentes dans une structure β -O-4 respectivement position α et γ . De plus, la séquence utilisée pour réaliser nos spectres HSQC contient une séquence INEPT permettant de discriminer les groupements CH_2 (bleu) des groupements CH et CH_3 (rouge).

$$C_{\alpha}$$
- H_{α} = A_{α} OH OMe
$$A = C_{\alpha} + C_{\alpha} +$$

Figure 26: Nomenclature des corrélartions observées

Sur le spectre 2D d'une lignine, trois zones distinctes sont identifiées (Figure 25) :

- **Zone aliphatique** : correspond aux corrélations de C-H aliphatiques ayant des déplacements chimiques suivants : δ_H : 0,5-5ppm et δ_C : 5-50ppm
- **Zone aliphatique oxygéné** : correspond aux corrélations de C-H aliphatiques dont le carbone est lié à un oxygène avec des déplacements chimiques : δ_H 2,6-6 ppm et δ_C 50-105 ppm.
- **Zone aromatique** : correspond aux corrélations de C-H aromatiques ainsi que des aliphatiques insaturés. On la retrouve à δ_H 4.9 et 8ppm et δ_C 90 et 160 ppm.

La région des « aliphatiques » de la lignine FCBA est représentée sur la Figure 27. Les corrélations observées dans cette région sont attribuées aux CH, CH₂ et CH₃ de type aliphatique. Cette région du spectre n'est pas très exploitée car elle ne donne que peu d'informations sur la structure de la lignine. Par conséquent on se focalisera sur les deux autres parties du spectre pour notre étude.

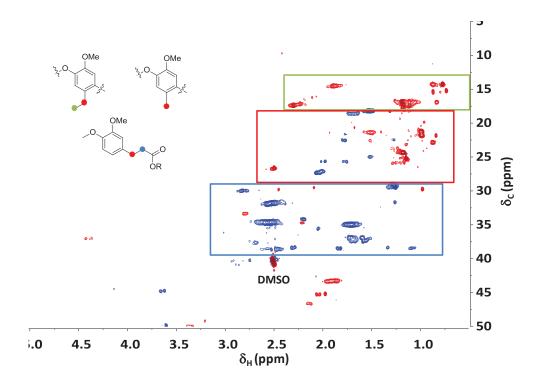


Figure 27: Spectre HSQC - Zone "aliphatique" de la lignine FCBA

La région des « **aliphatiques oxygénés** » des lignines étudiées est montrée sur la Figure 28. Elle correspond aux liaisons C-H aliphatiques à proximité d'un oxygène. Ainsi, elle permet de caractériser la présence de carbohydrates (δ_H/δ_C : 2,87-3,87/65,7-84,5 ppm) qui n'ont pas pu être extraits lors du procédé, les fonctions méthoxy (δ_H/δ_C : 3,77/56,3 ppm) ainsi que les liaisons entre les noyaux aromatiques : β -O-4 (A), β - β (B) et β -5 (C). La comparaison de cette

Caractérisation des lignines

région des spectres HSQC de ces lignines permet d'observer les modifications structurales apportées par les procédés d'extraction, et par la suite, celles engendrées par la transformation de ces lignines. Ainsi, on peut noter la faible proportion de carbohydrates dans les lignines issues des procédés organosolv (i.e. : SEL, PEL et CIMV). Ceci tend à confirmer que l'on peut obtenir des lignines plus pures avec ces procédés.

En ce qui concerne les corrélations obtenues pour les liaisons inter-unité, on retrouve en grande majorité les structures β -O-4 (A/A'/A''), la liaison la plus abondante, dans chaque lignine. Il est possible de différencier les lignines essentiellement composées d'unités guaiacyles des autres. En effet, les liaisons C-H en position β liées à une unité syringyle (A $_\beta$ (S)) montre une corrélation à δ_H/δ_C : 4,15/86,6 ppm tandis que celles liées à une unité guaiacyles se retrouvent à δ_H/δ_C : 4,31/84,5 ppm.

Il est à noter que la lignine CIMV montre un degré de dégradation des liaisons interunités beaucoup plus important que les lignines FCBA (« Kraft ») et P1000 (« Soda ») qui sont en théorie plus détériorées. En effet, seules les corrélations A_{α} ($\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$: 4,79/71,5 ppm), A_{Y} ($\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$: 3,31/60,7 ppm), B_{α} ($\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$: 4,65/85,7 ppm) et C_{α} ($\delta_{\text{H}}/\delta_{\text{C}}$: 5,5/87,4 ppm) correspondant respectivement aux structures β -O-4, β - β et β -5 sont présentent avec de faibles intensités. Comme il a été montré dans la partie bibliographique, les lignines issues du procédé CIMV ont très peu de liaisons inter-unités. Etant donné que la formation de composés tels que la vanilline passe par la dégradation de ces liaisons, on peut s'attendre à ce que la lignine CIMV donne de moins bons rendements.

Caractérisation des lignines

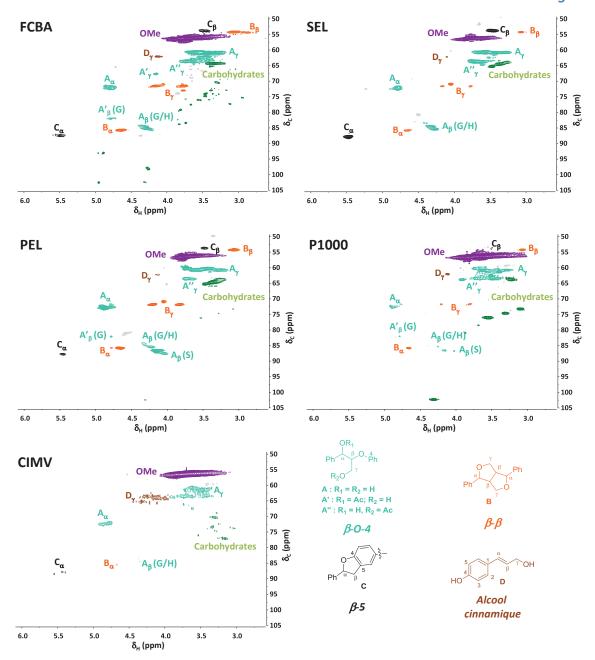


Figure 28: Spectre HSQC - Zone "aliphatique oxygéné"

La région des « **aromatiques** » est représentée sur la Figure 29. Dans cette partie du spectre, on retrouve les corrélations caractéristiques des unités guaiacyles (**G**), syringyles (**S**) et *p*-hydroxyphényles (**H**) présentes dans la lignine. On retrouve aussi la présence de corrélations provenant de structure de type férulate (**FA**) et coumarylate (*p***-CA**).

Caractérisation des lignines

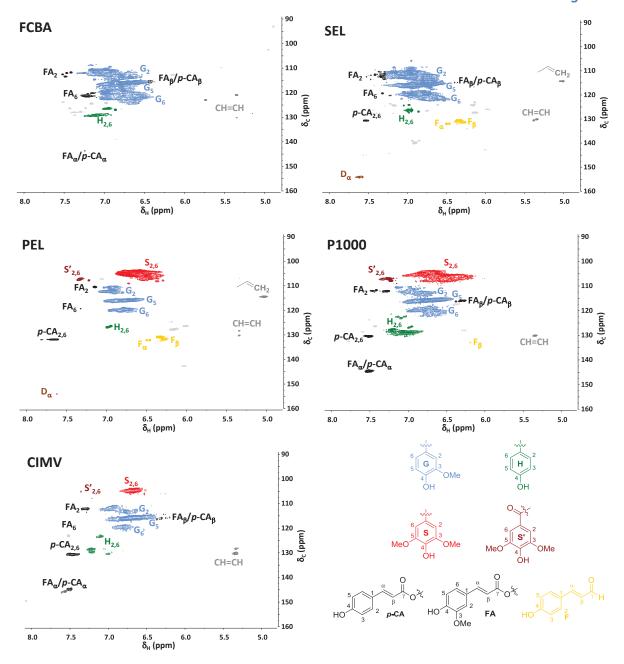


Figure 29: Spectre HSQC - Zone "aromatique"

Cette zone nous permet de confirmer la nature des lignines étudiées. En effet, pour les lignines issues de bois résineux (FCBA/SEL), on observe les corrélations des noyaux **G** (**G**₂ : δ_H/δ_C - 7,15/110,54 ppm, **G**₅ : δ_H/δ_C - 6,78/116,2 ppm, **G**₆ : δ_H/δ_C - 6,97/120,1 ppm) et **H** (**H**_{2,6} : δ_H/δ_C - 7,1/129 ppm). Tandis que pour les feuillus (PEL, CIMV et P1000), on retrouve en plus les unités **S** (**S**_{2,6} : δ_H/δ_C - 6,85/104,7 ppm, **S'**_{2,6} : δ_H/δ_C - 6,57/106,28 ppm). En ce qui concerne la lignine FCBA, il est à noter une présence plus importante d'insaturations qui peut être due à la formation d'unités stilbènes lors du procédé Kraft (δ_H/δ_C - 5,35/130 ppm).

C. Influence de la source de la lignine et des procédés d'extractions associés

Les analyses spectroscopiques réalisées montrent les nombreuses différences existantes entre les cinq lignines engendrées par la nature de la lignine ainsi que des procédés d'extractions qui ont été appliqués. Comme attendu, nous avons montré que les lignines FCBA et SEL, issues de bois résineux, étaient essentiellement composées d'unités **G**. Tandis que la lignine PEL, issue de feuillus, et les lignines P1000 et CIMV, issues de la paille de blé, sont composés d'unités **G** et **S**. De plus, dans le cas des deux dernières, on observe une quantité d'unités **H** et d'acides carboxyliques importante par RMN ¹H et ³¹P caractéristique des lignines issues de paille de blé.

Dans la partie bibliographique, nous avions vu que les procédés organosolv étaient réputés pour permettre une meilleure séparation de la lignine des composés de la biomasse. Les analyses RMN HSQC montrent, effectivement, que la présence des carbohydrates (δ_H/δ_C : 2,87-3,87/65,7-84,5 ppm) est plus faible dans le cas des lignines SEL, PEL et CIMV.

L'influence des différents procédés sur la structure de la lignine est mise en évidence par les analyses réalisées. Tout d'abord, la RMN ¹H révèle que les lignines organosolv mènent à la formation d'une quantité importante de protons aliphatiques (~12 U_H). En ce qui concerne la lignine CIMV, il a été montré que l'emploi de l'acide formique et de l'acide acétique mène à l'acétylation de la lignine augmentant la quantité de protons aliphatiques (Schéma 7). Il est possible de confirmer cet effet par la RMN ¹³C et ³¹P. Une quantité plus importante de carbone impliqué dans les liaisons « -C=O » (2,9 U_C). La RMN ³¹P atteste d'une concentration faible d'hydroxyles (3,8 U_O) par rapport aux autres lignines (~5,5 U_O) probablement due à l'acétylation de ceux-ci.

Schéma 7 : Mécanisme du procédé CIMV

En ce qui concerne les lignines PEL et SEL, cette hausse peut s'expliquer par le mécanisme proposé par El Hage et *al.* (

Schéma 8 :). Dans cette étude, ils ont montré que la dépolymérisation de la lignine amenait la formation de carbocations sur lesquels s'ajoutent de l'éthanol ou des groupements hydroxyles. Ce qui peut être confirmé par la RMN ³¹P démontrant que ces deux lignines ont une plus grande concentration en hydroxyles aliphatiques (~2,5 U₀ contre ~1,5 U₀ pour les autres lignines). On ne peut toutefois pas écarter que ces valeurs soient en partie dues à de l'éthanol adsorbé sur la lignine.

Schéma 8 : Mécanisme du procédé organosolv à l'éthanol

Finalement, dans l'optique de valoriser la lignine en composés aromatiques, certaines lignines semblent montrer un grand potentiel. En effet, la RMN ¹H révèle une quantité de protons aromatiques plus élevée dans le cas des lignines FCBA, SEL et PEL. La lignine obtenue par le procédé CIMV montre une dégradation des liaisons inter-unités très avancées en RMN, ce qui peut nuire aux rendements en composés aromatiques.

Néanmoins, il est important de faire attention à certain paramètre pouvant avoir un effet significatif. En effet, la RMN ³¹P démontre une part importante d'unités condensées dans la lignine FCBA (1,4 U₀). La présence de liaisons C-C, plus difficiles à dégrader, peut avoir un effet négatif pour la réalisation de nos objectifs. Finalement, la lignine SEL montre une concentration en OH_{guaiacyles} plus élevée (2 U₀) que celle de la lignine FCBA (1,6 U₀), ces groupements étant en général en bout de chaînes, ils devraient être particulièrement accessibles. Ainsi, il est montré que le procédé, employé pour produire cette lignine, produit des lignines à courtes chaînes. Ceci pouvant avoir une incidence sur les rendements en composés aromatiques en fonction des positions où les ruptures ont lieu.

III/ Conclusion

Les analyses spectroscopiques effectuées ont permis d'accéder à de nombreuses informations concernant la structure de la lignine suivant la source de la lignine et le procédé d'extraction employé. Suite aux analyses IR et HSQC, nous avons pu confirmer la provenance des lignines notamment par l'observation de la présence et/ou l'absence des unités guaiacyles, syringyles et *p*-hydroxphénoliques. De plus, il a été démontré par RMN HSQC que les procédés organosolv sont des techniques de séparations très efficaces, notamment par le peu de corrélations issues des sucres.

Les transformations apportées à la structure de la lignine par l'emploi des procédés d'extractions ont pu être caractérisées, que ce soit l'addition de groupement « -OEt » (SEL, PEL), l'acétylation des lignines (CIMV) ou encore les nombreuses réactions de condensations (FCBA, P1000). Nous avons pu montrer que le procédé CIMV entraine une dégradation très poussé de la lignine et plus particulièrement des liaisons inter-unités.

Finalement, les analyses réalisées laissent penser que les lignines FCBA, SEL et PEL sont plus appropriées pour les objectifs de cette étude qui sont de valoriser la lignine en composés aromatiques.

Ces matières premières étant caractérisées, nous pouvons désormais étudier leurs dépolymérisations en milieu basique. Le développement d'un protocole expérimental, permettra une analyse fine des produits obtenus afin, par comparaison aux données recueillies ici, de rendre compte des transformations réalisées sur ces biopolymères.

Chapitre III: Développement du protocole expérimental

I/ Introduction

Comme il a été montré dans le chapitre bibliographique, la production de composés à hautes valeurs ajoutées à partir de la biomasse, notamment de la lignine, est primordiale pour assurer le maintien économique d'une bioraffinerie. De ce fait, la dépolymérisation de la lignine ainsi que les procédés de séparation sont des sujets primordiaux à prendre en compte dans une optique de valorisation de l'ensemble de la matière première utilisée. A cause de la structure complexe de la lignine, l'analyse des produits de dépolymérisation de la lignine demande une attention particulière pour suivre l'évolution des produits, et plus particulièrement les composés aromatiques tels la vanilline ou le syringaldéhyde qui sont pour nous les molécules ciblées (Figure 30).

Figure 30: Composés issus de l'oxydation de la lignine

Dans l'optique d'obtenir des données sur les composés issus de la dépolymérisation de la lignine, nous avons mis au point un mode opératoire d'oxydation et de séparation permettant l'analyse des composés présents en fin de réaction. En effet, ceci est nécessaire dans le but d'améliorer la compréhension des réactions mises en jeu lors de la transformation de la lignine par oxydation.

Dans ce chapitre, le développement de la méthode ainsi que les problèmes rencontrés seront présentés. Le but étant d'obtenir des bilans de matières complets tout en ayant une grande reproductibilité pour valider les résultats et les interprétations qui en résultent. Il est à noter que pour ce développement, la lignine FCBA a été utilisée, représentant ainsi notre lignine de référence.

II/ Protocole expérimental

L'objectif de ces travaux a été de développer un protocole expérimental permettant de quantifier la quantité d'aromatiques produite par l'oxydation de la lignine. La lignine, étant une matrice complexe et très difficile à analyser, nous avons décidé de séparer les produits de dégradation de la lignine par une série d'opération permettant l'analyse des molécules ciblées (Figure 31).



Figure 31 : Stratégie adoptée

A. Protocole de conversion de la lignine

La mise au point du protocole d'oxydation de la lignine a été faite dans un autoclave de 300 mL équipé de contre-pales et d'une agitation mécanique réglée à 1500tr/min (Figure 32). Une réserve de gaz est placée pour maintenir une pression constante tout au long de la réaction. Le suivi de la pression est effectué par deux transmetteurs de pression sur le réacteur et sur la réserve.

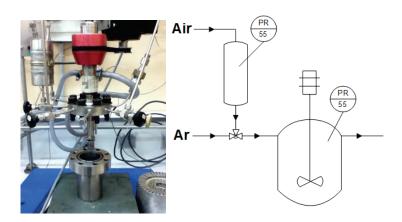


Figure 32: Photo et schéma de l'autoclave

Dans le réacteur, on introduit une solution aqueuse de lignine à 5 g/L et éventuellement le catalyseur. Après une purge du ciel gazeux par de l'argon, l'autoclave est chauffé à la température désirée. Une fois la température atteinte, le réacteur est pressurisé sous air à la pression voulue constituant ainsi notre point zéro. La réaction se déroule pendant un temps

donné avant d'être arrêtée par un refroidissement à l'aide d'un bain de glace. Le ciel gazeux est alors prélevé dans un sac tedlar et le mélange réactionnel récupéré.

Lors de la dépressurisation, une quantité de mousse importante est formée. Celle-ci s'échappe par l'évent du réacteur et s'infiltre dans la tête du réacteur rendant la récupération du mélange réactionnel très difficile. Pour remédier aux propriétés tensioactives de la lignine³³, plusieurs stratégies sont possibles. En effet, il est possible de d'utiliser un agent antimousse pour éviter la formation de mousse, ou de maîtriser la quantité de mousse produite. La deuxième solution a été choisie pour éviter toute interférence de l'agent avec la dépolymérisation de la lignine. La quantité de mousse a pu être maîtrisée en réduisant la quantité de solution introduite (150 mL au lieu de 200 mL) dans le réacteur. Ceci permet de diminuer la quantité de lignine sans phénomène de dilution.

B. Traitement du mélange réactionnel

Du fait de la complexité du mélange réactionnel, la mise au point d'un protocole de séparation permettant l'analyse des produits issus de la réaction est nécessaire. Dans cette partie, le développement du protocole de fractionnement du mélange réactionnel sera présenté, ainsi que son aboutissement.

Dans un premier temps, le milieu réactionnel est acidifié par ajout goutte à goutte d'acide sulfurique jusqu'à l'obtention d'un pH de 1. Ceci permet de précipiter une partie des produits de réaction obtenus. On obtient alors un précipité et une phase aqueuse que l'on sépare par centrifugation. Le solide récupéré, représentant la partie non liquéfiée de la lignine (section Chapitre III :II/C), est séché puis analysé par IR et RMN. La phase aqueuse obtenue est alors extraite avec un solvant organique. La phase extraite est alors séchée puis solubilisée dans 2 mL d'acétonitrile en présence de toluène (étalon) avant d'être analysée par GC-FID. Trois solvants d'extractions ont été testés : le DCM, l'AcOEt et l'Et₂O (Tableau 11).

Tableau 11 : Résultats des tests des solvants d'extractions

Solvant	%pds extrait	Composés extraits
AcOEt	35	Composés aromatiques Acides aliphatiques
Et ₂ O	22	Composés aromatiques Acides aliphatiques
DCM	10	Composés aromatiques

L'utilisation du DCM permet l'extraction de 10 % de composés tandis que les deux autres donnent des rendements d'extractions plus élevés : 35 % pour l'AcOEt et 22 % pourl'Et₂O. En effet, avec ces derniers, on extrait non seulement des composés aromatiques mais aussi des acides carboxyliques aliphatiques tels que l'acide succinique. Dans le cas de l'AcOEt et de l'Et₂O, on observe la présence d'oligomères que l'on ne peut identifier par GC-MS. Le DCM a été choisit pour la suite de notre étude pour suivre exclusivement l'évolution des composés aromatiques.

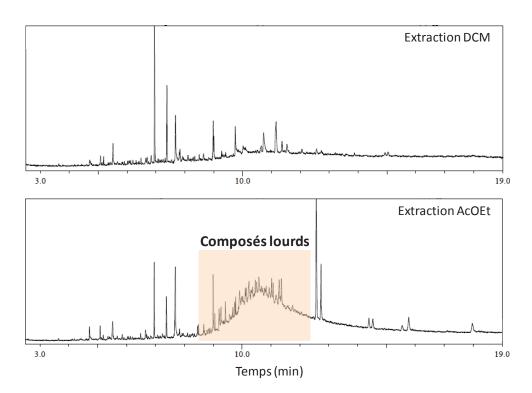


Figure 33: Chromatogramme GC-MS des phases extraites par l'AcOEt et le DCM

Une fois extraite, la phase aqueuse restante est alors séchée à l'évaporateur rotatif. On obtient une huile noire très visqueuse qui dépasse très largement la masse des composés

introduits dans le réacteur (lignine de départ et soude). La Figure 34 représente l'ATG d'une phase aqueuse extraite. Pour rappel, la perte de masse à 100 °C représente la perte d'eau et la masse restante à 1000 °C montre la quantité de cendres. Le thermogramme montre une grande quantité d'eau (perte de masse de 35 %/ 213 °C) et une quantité de cendres de 11,5 %. Un certain nombre de sels ayant été ajoutés lors de la réaction et de la précipitation, nous supposons que l'évaporation de l'eau forme de la saumure limitant ainsi la dessiccation du mélange dans nos conditions. L'emploi d'autres outils incluant la lyophilisation n'a pas permis d'atteindre un degré de dessiccation compatible avec l'établissement d'un bilan massique correct.

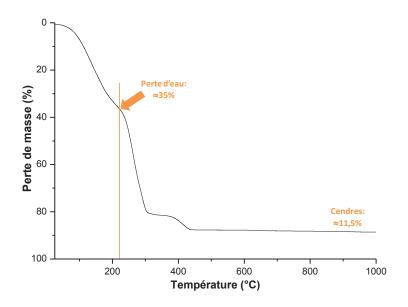


Figure 34 : ATG de la phase aqueuse

Pour atteindre un bilan massique correct, il est nécessaire de s'affranchir des sels. En reprenant cette phase avec du THF, après traitement, on obtient un solide et une phase organique, qui après évaporation, donne une huile visqueuse représentant 200 % de la totalité des produits de départ dans le meilleur des cas. L'analyse ATG de cette fraction est illustrée à la Figure 35. On observe qu'il ne reste plus de composés inorganiques (99 % de perte de masse à 1000 °C) et que la perte en eau (25 %) n'est pas en mesure d'expliquer le gain au bilan. Ceci tend à confirmer que le THF permet de séparer les composés organiques des sels. Cependant, la masse trop importante obtenue tend à impliquer une incorporation d'un ou plusieurs composés organiques ne provenant pas de la transformation de la lignine. Il a été rapporté, dans la littérature, que le THF peut polymériser en présence d'acide fort tel l'acide sulfurique 20 °C ce qui pourrait expliquer nos observations 124, 125.

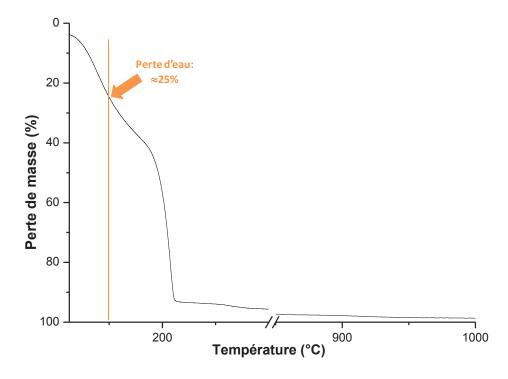


Figure 35: ATG de la fraction resolubilisée au THF

Pour pallier cette difficulté, nous avons donc choisi de substituer l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique. L'ajout de HCl permet de neutraliser la soude en formant du NaCl insoluble dans le THF. L'HCl étant très volatil, la majorité de l'acide restant est éliminée des échantillons lors de l'évaporation de l'eau. Grâce au changement d'acide, nous avons pu obtenir des bilans cohérents sur toutes les fractions obtenues après traitement du milieu réactionnel récupéré après la dépolymérisation de la lignine.

Le protocole de fractionnement développé est illustré à la Figure 36. Le mélange réactionnel est filtré pour récupérer le catalyseur lorsqu'il est employé. Au filtrat, un ajout goutte à goutte d'acide chlorhydrique est effectué dans le but d'obtenir un pH de 1 permettant ainsi à une partie des produits de réaction de précipiter. On sépare alors le solide obtenu de la phase aqueuse par centrifugation. Le liquide est extrait avec du DCM résultant en une fraction DCM. Par la suite, les composés étant restés dans la phase aqueuse sont repris avec du THF.

Développement du protocole expérimental

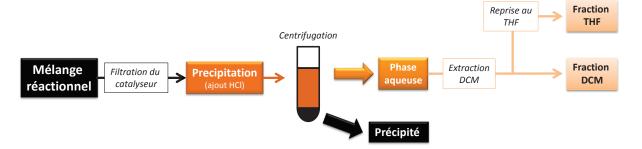


Figure 36 : Protocole de séparation du mélange réactionnel

La Figure 37 représente le fractionnement de deux expériences réalisées avec une précipitation résultant de l'ajout d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. Les deux expériences ont été effectuées dans des conditions similaires à des temps de réactions différents que l'on nommera A et B; B étant celle avec un temps de réaction plus élevé. Dans le cas des fractionnements avec l'acide sulfurique, la fraction THF n'est pas montrée.

Pour les deux expériences, le taux de précipité est haut avec l'acide sulfurique. En effet, dans le cas de l'expérience A, la quantité de précipité passe de 65 % avec l' H_2SO_4 à 44 % avec l'HCl. De la même manière, il diminue de 12 % à 8 % pour l'expérience B. Des analyses élémentaires ont été réalisées sur les solides révélant que ceux issus d'une précipitation à H_2SO_4 avait une teneur en soufre très élevée (~ 16 %). Ceci est probablement dû à l'incorporation de soufre sous forme d'ions sulfates résiduels.

En ce qui concerne les fractions DCM, des valeurs similaires (~8 %) sont observées après l'emploi des différents acides. Qui plus est, l'analyse de ces fractions démontre que les acides n'ont pas d'effets sur l'extraction des composés. Finalement, la fraction THF obtenue après précipitation par HCl permet l'obtention d'un bilan massique correct.

Suite au développement du protocole de séparation du mélange réactionnel, nous avons pu obtenir des bilans compris entre 80 % et 100 %.

Ainsi, après avoir solubilisé les lignines, il a été possible de réaliser le protocole de fractionnement sur ces solutions afin de poser les bases pour notre étude. Les résultats montrent, pour toutes les lignines étudiées, un taux de précipité de \sim 90 % et des taux de fractions THF et DCM de \sim 5 % chacune.

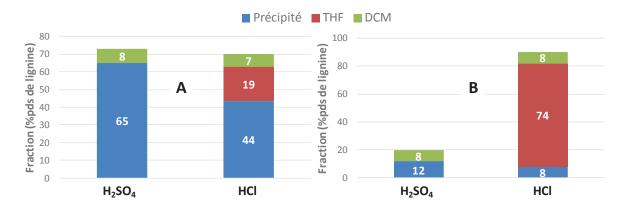


Figure 37 : Bilan massique des fractions sur deux expériences

C. Analyse des différentes fractions

Dans l'optique d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation de la lignine, il est nécessaire d'analyser les différentes fractions isolées. De ce fait, nous avons procédé à une analyse RMN poussée de celles-ci. La Figure 39 représente l'analyse RMN 1 H des trois fractions obtenues après traitement d'une réaction type dont les conditions sont les suivantes : T = 150 °C, P = 40 bar, $C_{NaOH} = 10$ g/L et 1h.

En ce qui concerne le précipité, on retrouve un spectre semblable à celui de la lignine de départ. En effet, on observe tous les protons correspondant aux signaux des fonctions de la lignine. Qui plus est, des pics larges sont observés montrant le caractère polymérique du solide récupéré. Il représente une partie non liquéfiée de la lignine. Bien que similaire, il est à noter que le solide n'est pas la lignine de départ, comme il sera montré dans une partie ultérieure du manuscrit. Néanmoins, il est montré que l'évolution du précipité permet d'évaluer l'avancement de la réaction d'oxydation.

Dans le cas de la fraction DCM, on observe des pics fins caractéristiques de composés de faible masse moléculaire contrairement au précipité. Comme nous l'avons montré plus tôt dans ce chapitre, cette phase contient essentiellement des composés aromatiques. En effet, le spectre RMN montre un faible taux de protons aliphatiques. De plus, il est important de noter que la somme des composés aromatiques détectés par les analyses ne recouvre pas toute la fraction récupérée (Figure 40). En effet, le DCM permet non seulement d'extraire les molécules ciblées mais aussi des composés oligomériques indétectables par GC-FID. Ceci étant corroboré par des analyses LC-MS montrant des composés des masses moléculaires très élevées (Figure 38).

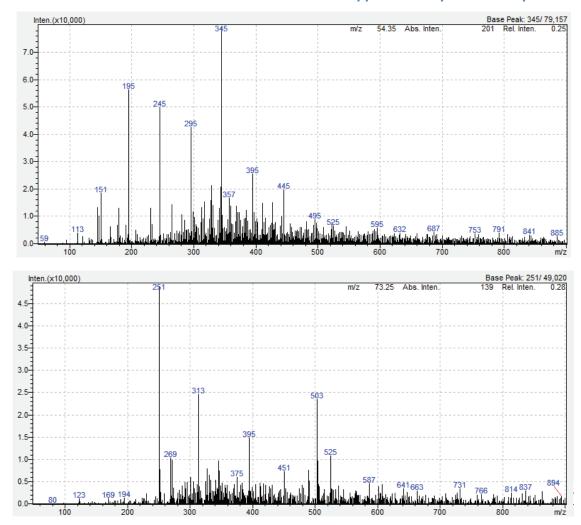


Figure 38 : Spectre de masse de produits contenus dans la fraction DCM obtenue dans les conditions suivantes : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{Lignine} = 10$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L, durée : 1h

Le spectre RMN de la fraction THF montre, à son tour, des pics fins caractéristiques de molécules de faible poids moléculaire. Le spectre RMN révèle que cette phase contient très peu de composés aromatiques confirmant le pouvoir d'extraction du DCM envers ces composés. Nous soulignons la présence d'une quantité importante de protons aliphatiques attribuables à des composés issus de la dégradation des noyaux aromatiques initiés par le milieu basique¹²⁶ (Schéma 9).

Schéma 9 : Dégradation de la vanilline

Développement du protocole expérimental

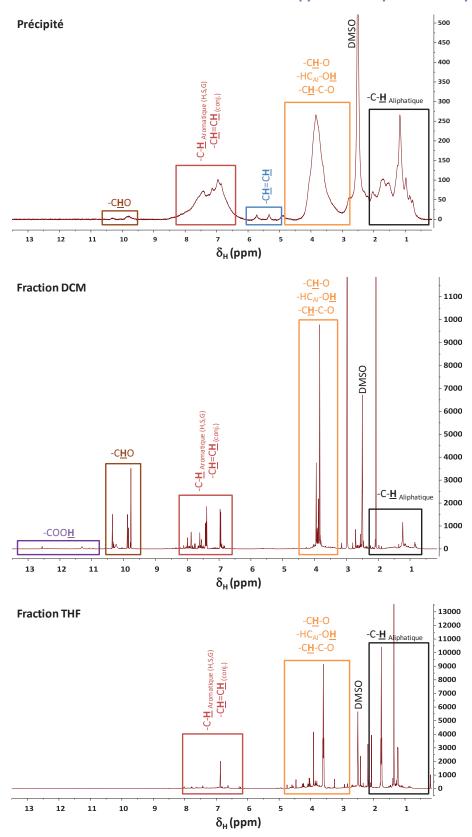


Figure 39: Spectre RMN ¹H des fractions isolées après réaction

D. Reproductibilité et validation de la procédure d'extraction

La reproductibilité de l'oxydation de la lignine et du protocole de séparation a été évaluée en réalisant trois expériences dans les conditions suivantes : 150 °C, 40 bar, 1h et une concentration en soude de 10 g/L. La Figure 40 représente les bilans pour les trois expériences réalisées. Ces tests ont permis d'obtenir les incertitudes sur les fractions isolées par notre procédé de séparation ainsi que la quantification des trois composés aromatiques majoritaires issus de la transformation de la lignine FCBA : la vanilline, l'acetovanillone et l'acide vanillique représentant nos molécules cibles.

Les écart-types sur le précipité, la fraction THF et DCM sont respectivement de 5 %, 4 % et 1,5 %. Dans les cas de la vanilline, l'acetovanillone et l'acide vanillique, les écart-types sont respectivement de 5 %, 4 % et 3,5 %.

En conclusion, il semble que les protocoles expérimentaux développés pour réaliser la réaction et traiter le milieu réactionnel obtenu soient reproductibles. Il est à noter que les incertitudes déterminées, suite à trois expériences, seront utilisées comme référence pour la suite de l'étude. Avec ces outils en main, nous pouvons désormais procéder à une étude poussée de l'oxydation de la lignine en milieu basique afin de produire des composés aromatiques monomériques.

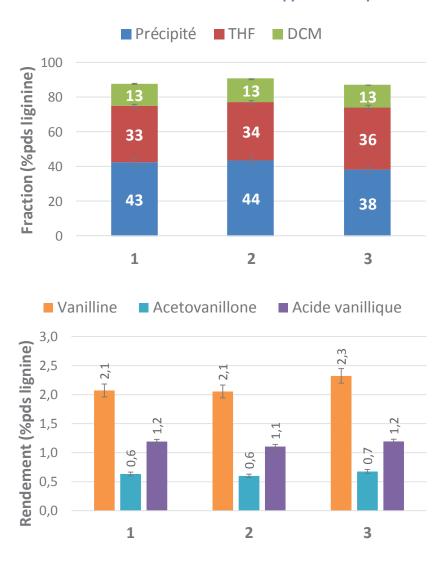


Figure 40 : Reproductibilité et validation du protocole de conversion de la lignine Conditions : T = 150 °C, P = 40 bar, durée : 1h, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

III/ Conclusion

L'un des challenges que l'on rencontre lorsque l'on travaille avec la lignine est l'analyse des produits issus de sa dépolymérisation. Par conséquent, nous avons développé un protocole expérimental de conversion de la lignine et de récupération des produits qui en sont issus. En effet, grâce à une modification du protocole, nous avons pu nous affranchir des problèmes engendrés par le caractère tensioactif de la lignine permettant ainsi la récupération du mélange réactionnel sans perte ou pollution. De plus, en substituant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique dans la phase de traitement du milieu réactionnel, nous avons pu développer un protocole de fractionnement des composés issus de la transformation de la lignine. Ainsi nous sommes parvenus à des bilans massiques compris entre 80 % et 100 % avec de bonnes reproductibilités (écart-types : 1 % à 5 %).

Trois fractions sont obtenues: un précipité, une fraction DCM et une fraction THF (Figure 41). Une analyse RMN des différentes fractions a été réalisée. Ainsi, nous avons pu montrer la composition de ces fractions. Le précipité contient les produits de conversion de la lignine à haut poids moléculaire ayant une structure proche de la lignine. La fraction DCM représente les composés aromatiques de faible poids moléculaires tels que la vanilline. La fraction THF comporte les produits issus de la dégradation des composés aromatiques, de nature plutôt aliphatique.

Il est à noter que la fraction THF sera présentée dans les bilans massiques mais ne fera pas l'objet d'une analyse poussée.

Ainsi, nous avons développé un protocole expérimental nous permettant de suivre l'évolution des produits issus de la dépolymérisation de la lignine, d'abord en absence de catalyseur, puis en présence de métaux supportés en se focalisant plus particulièrement sur les composés aromatiques.

Développement du protocole expérimental

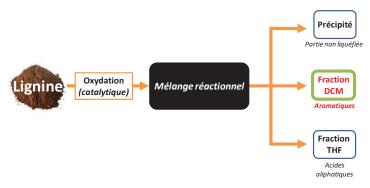


Figure 41 : Séparation des produits de la réaction

Chapitre IV : Valorisation de la lignine par oxydation

I/ Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons caractérisé les différentes lignines qui seront évaluées. Les informations acquises serviront de base de comparaison pour observer les transformations subies lors de l'étude. Le protocole d'oxydation et le protocole de fractionnement du mélange réactionnel associé décrits précédemment sont appliqués. Nous avons pu observer que les produits de réactions se séparent en trois fractions : le précipité représentant la partie non liquéfiée de la lignine, la fraction DCM regroupant les composés aromatiques extractibles et la fraction THF qui contient en majorité des composés aliphatiques.

Le but de ce chapitre est d'évaluer et optimiser les différents paramètres de la réaction sur la transformation de la lignine dans l'optique d'obtenir des composés aromatiques. Une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors des réactions sera acquise par l'intermédiaire de cette étude.

Pour ce faire, les expérimentations ont été réalisées dans un autoclave en modifiant les paramètres de la réaction (température, pression...). Initialement, les étapes d'optimisation ont été réalisées avec la lignine FCBA. Puis, l'impact de la source de la lignine sur la production de composés aromatiques a été évalué.

II/ Oxydation de la lignine

A. Influence des paramètres expérimentaux

La lignine FCBA est issue de la liqueur noire d'un procédé Kraft réalisé sur du pin maritime. De ce fait, elle contient majoritairement des unités guaiacyles.

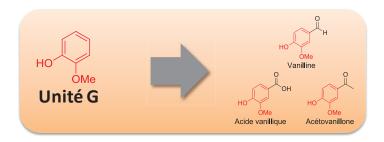


Figure 42: Trois molécules majoritaires obtenues par la dépolymérisation de la lignine FCBA

1. Importance de la base

a. Rôle du NaOH

L'influence du pH sur la dépolymérisation de la lignine a été évaluée. La lignine a été traitée à 150 °C avec une pression de 40 bar d'air pendant 5h en milieu acide (H_2SO_4 - pH = 2), neutre (pH = 7,7) et basique (NaOH - pH = 11,5). Il est à noter que la lignine FCBA est entièrement soluble dans l'eau à partir d'un pH égal à 11,5. Ainsi, pour les milieux acide et neutre, la réaction a lieu en présence d'un milieu réactionnel hétérogène. La figure 51 illustre l'effet du pH du mélange réactionnel sur l'oxydation de la lignine.

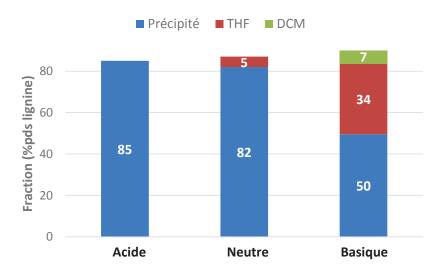


Figure 43: Influence du milieu sur l'oxydation de la lignine Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 40$ bar, durée : 5h, $C_{Lignine} = 5$ g/L

Les taux de précipité récupéré pour les milieux acide et neutre sont respectivement de 85 % et 82 %. On souligne que la lignine s'est agglomérée dans le réacteur formant des résidus collés aux parois. Ceci a rendu la récupération complète du milieu réactionnel difficile sans polluer l'échantillon. Aussi, les données montrées dans la Figure 43 ne sont représentatives que du mélange prélevé. De plus, il est important de noter que les deux solides récupérés, n'ont pu être entièrement solubilisés dans aucun solvant, quel que soit le milieu utilisé (alcalin aqueux ou organique) dans lesquels la lignine de départ est entièrement soluble. De ce fait, aucune analyse RMN n'a pu être effectuée, néanmoins elle est différente de la lignine de départ. Le milieu basique permet de diminuer significativement la proportion de précipité (50 %) auquel s'ajoute 34 % de fraction THF et 7 % de fraction DCM.

Suite à ces résultats, il est possible d'affirmer que la présence d'une base lors de l'oxydation de la lignine est primordiale. Ceci est supporté par la consommation d'oxygène obtenu sur les trois tests. En milieu acide, on observe une consommation d'oxygène en début de réaction due à sa solubilisation dans le milieu réactionnel. Lorsque que nous réalisons l'expérience en milieu neutre, une consommation plus élevée est observée. En milieu basique, on remarque une consommation semblable à celle obtenue avec le milieu neutre en début de réaction suivie d'une baisse continue de la quantité d'oxygène.

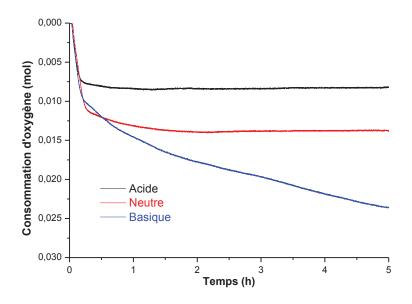


Figure 44: Influence du milieu sur la consommation d'oxygène

b. Influence de la concentration en soude

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la concentration en soude sur l'oxydation de la lignine. Nous avons procédé à l'oxydation de la lignine FCBA en présence de

concentrations de soude de 4 g/L (pH = 12,73) et 10 g/L (pH = 13,1). L'influence de la concentration en NaOH sur le fractionnement est illustrée dans la Figure 45.

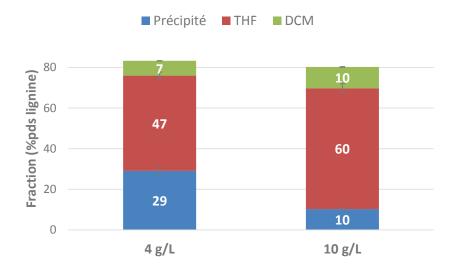


Figure 45 : Influence de la concentration de soude sur le fractionnement du milieu réactionnel

Conditions: T = 150 °C, Pair = 40 bar, durée: 3h, CLignine = 5 g/L

L'augmentation de la concentration en soude a pour conséquence de diminuer fortement la quantité de précipité récupérée. En effet à 4 g/L, la proportion de solide est de 29 % et à 10 g/L elle est de 10 %.

Dans le même temps, la proportion des fractions DCM et THF augmentent jusqu'à 10 % et 60 % respectivement. On peut aussi noter que plus la concentration est élevée plus le bilan massique total diminue. Alors qu'à 4 g/L, le pH à l'état initial diminue de 12,7 à l'état initial 7,4 en fin de réaction, à 10 g/L celui-ci reste basique tout au long de la réaction et passe de 13,1 à 12,4 avec 10 g/L de soude.

Par la suite, les précipités récupérés ont été analysés par spectroscopie IR et RMN. La Figure 46 présente les spectres IR des deux solides. Dans les deux cas, une augmentation de l'intensité de la bande à 1714 cm⁻¹, caractéristique des fonctions carbonyles non conjuguées (position β et COOH), est constatée montrant la formation de groupement carbonyles. Parallèlement, les bandes caractéristiques des alcools primaires (1032 cm⁻¹) et secondaires (1082 cm⁻¹) disparaissent. Enfin, la bande à 1512 cm⁻¹, caractéristique des noyaux aromatiques dans la lignine, a complètement disparue après réaction exprimant la perte d'aromaticité des solides. Ceci étant corroboré par la baisse d'intensité de la bande à 1595 cm⁻¹ (C=O, noyaux aromatiques).

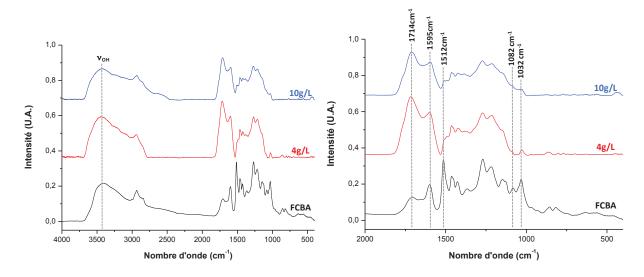


Figure 46 : Analyse IR des précipités suivant la concentration de soude

Les analyses RMN confirment les observations faites en IR (Cf Annexe III). En effet, Les spectres HSQC des solides montrent la disparition quasi-complète des liaisons inter-unités (β -O-4, β - β , β -5) et des noyaux aromatiques. Ainsi il est montré que plus la concentration en soude est élevée plus le précipité est modifié au cours de la réaction.

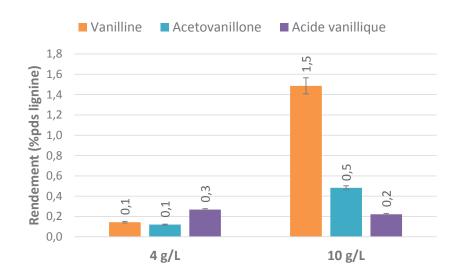


Figure 47: Influence de la concentration de soude sur les rendements en composés aromatiques

Conditions: T = 150 °C, Pair = 40 bar, durée: 3h, CLignine = 5 g/L

La Figure 47 montre l'effet de la concentration de soude sur la formation des trois composés aromatiques majoritaires quantifiés par GC-FID. Les rendements en vanilline (0,1 % à 4 g/L, 1,5 % à 10 g/L) et acétovanillone (0,1 % à 4 g/L, 0,5 % à 10 g/L) sont plus élevés en augmentant la concentration de soude. Contrairement à ces deux derniers, l'acide vanillique (0,3 % à 4 g/L, 0,2 % à 10 g/L) voit sa production diminuer légèrement avec l'augmentation de

la concentration en soude. Malgré le fait que ceci résulte en une détérioration avancée du précipité, les rendements en composés d'intérêts sont plus élevés à 10 g/L de soude, raison pour laquelle la suite de l'étude a été menée à cette concentration.

2. Influence de la température

Dans la suite de l'étude, l'influence de la température sur l'oxydation de la lignine et notamment la formation des composés aromatiques a été évaluée. Pour cela, la dépolymérisation de la lignine a été conduite à 50 °C, 100 °C et 150 °C. Suite aux résultats observés dans la partie précédente (dégradation du précipité : noyaux aromatiques et liaisons inter-unités), le temps de la réaction a été abaissé afin de mieux interpréter l'état d'avancement de la réaction. La Figure 48 montre l'influence de la température de réaction sur le bilan massique de l'oxydation de la lignine.

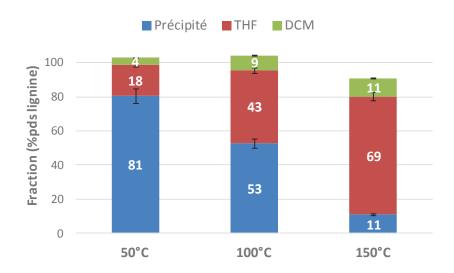


Figure 48 : Influence de la température sur la répartition des trois fractions Conditions : P_{air} = 40 bar, durée : 1h, $C_{Lignine}$ = 5 g/L, C_{NaOH} = 10 g/L

L'augmentation de la température de réaction s'accompagne d'une diminution de la proportion de précipité au profit des deux autres fractions. A 50 °C, le précipité représente 81 % de la lignine de départ, contre 53 % à 100 °C et 11 % à 150 °C. La fraction DCM, quant à elle, augmente avec la température en passant de 4 % à 50 °C, 9 % à 100 °C et 11 % à 150 °C. De la même manière, la fraction THF croît de 18 % à 69 %. De plus, il est montré que l'augmentation de la température entraine une baisse du bilan de matière total probablement due à la formation de composés volatils perdus au cours du traitement du mélange réactionnel.

Nous avons effectué les spectres IR des trois solides obtenus après réaction (Cf Annexe III). L'augmentation de la température produit des modifications semblables à celles apportés par la hausse de concentration, à savoir une hausse de l'intensité de la bande 1714 cm⁻¹ et la réduction des bandes à 1600 cm⁻¹ (C=O, noyau aromatique) et 1512 cm⁻¹ (noyaux aromatiques).

La Figure 49 illustre l'effet de la température de la réaction sur la production des composés aromatiques. Les rendements en vanilline et en acétovanillone augmentent avec la hausse de la température de réaction. En effet, en passant de 50 °C à 150 °C, le taux de vanilline croît de 0,6 % à 2,2 %. Dans le même temps, les rendements en acétovanillone augmentent de 0,1 % à 0,3 %. En ce qui concerne l'acide vanillique, on retrouve un rendement maximal à 100 °C de 0,5 %.

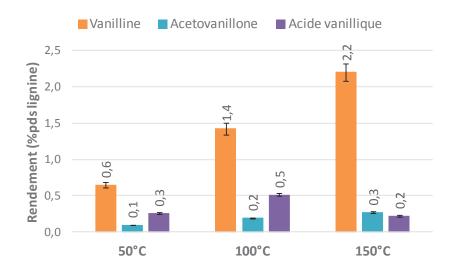


Figure 49 : Influence de la température sur les rendements en composés aromatiques Conditions : $P_{air} = 40$ bar, durée : 1h, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

3. Influence de la pression

L'influence de la pression sur la transformation de la lignine en composés aromatiques a ensuite été étudiée. Dans cette optique, la réaction a été réalisée sous 10, 20 et 40 bar d'air (Figure 50). Plus la pression est élevée, plus la dépolymérisation de la lignine est favorisée, caractérisée par la diminution de la quantité de matière précipitée à l'issue du traitement. Ainsi, la quantité de solide passe de 57 % sous 10 bar, à 21 % sous 20 bar et 11 % à 40 bar. L'analyse IR des précipités montre que l'augmentation de la pression entraine des

modifications semblables à ceux observés dans la partie 1.a (Cf Annexe III). Dans le même temps, la proportion de THF augmente de 25 % à 69 %.

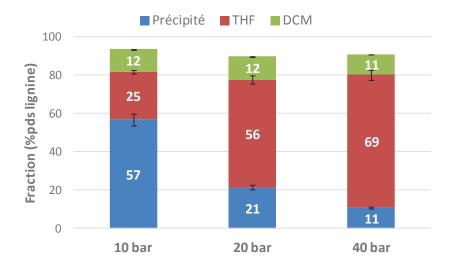


Figure 50 : Influence de la pression sur la répartition des trois fractions Conditions : T = 150 °C, durée : 1h, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

Malgré l'augmentation de la pression, la fraction DCM ne semble pas être affectée. Cependant, Les rendements en composé aromatiques (Figure 51) sont touchés. On remarque que la production d'acide vanillique (1,7 % à 10 bar et 0,2 % à 40 bar) est fortement diminuée par l'augmentation de la pression d'air. En ce qui concerne la vanilline, un rendement maximal de 2,8 % est obtenu à 20 bar contre 2,6 % à 10 bar et 2,2 % à 40 bar. Dans le même temps, le taux d'acétovanillone passe de 0,5 % à 0,3 % avec l'augmentation de la pression.

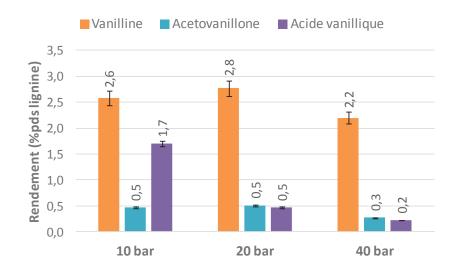


Figure 51 : Influence de la pression sur les rendements en composés aromatiques Conditions : T = 150 °C, durée : 1h, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

4. Transfert de matière gaz/liquide

Dans la partie précédente, nous avons montré que la réaction d'oxydation de la lignine était sensible à la pression d'air appliquée. Le transfert de l'oxygène dans la phase aqueuse est une étape essentielle de la réaction. En effet, il est possible que le transfert de matière gaz/liquide soit une étape limitant l'efficacité d'une réaction donnée se traduisant par une baisse de la concentration en gaz par rapport à celle attendue par l'équilibre thermodynamique. De ce fait, nous avons évalué si la réaction était limitée par la diffusion externe (transfert gaz/liquide). Trois expériences ont été réalisées à des vitesses de rotation différentes car ce paramètre influence fortement les paramètres de transfert de matière (turbulence du liquide, taille et concentration des bulles de gaz) traduit sous la forme du coefficient de transfert KLa. Il est attendu que les performances des cuves agitées à faible taux de rotation ne soient pas suffisantes pour assurer le régime chimique (Figure 52).

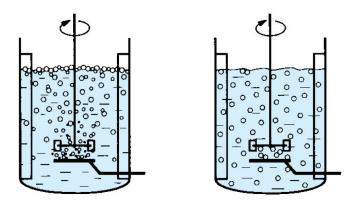


Figure 52 : Illustration des performances de la cuve agitée à faible taux de rotation (gauche) et fort de taux de rotation (droite)

Les tests ont été effectués à 500, 1000 et 1500 tr/min. La Figure 53 montre les bilans massiques. Les expériences faites à 1000 et 1500 tr/min donnent des résultats semblables (11 % : précipité, \approx 67 % : THF, \approx 12 % : DCM). A 500 tr/min, les résultats montrent que la réaction est moins avancée avec une quantité de précipité plus élevée (42 %), mettant en évidence une limitation de la diffusion du gaz réactif.

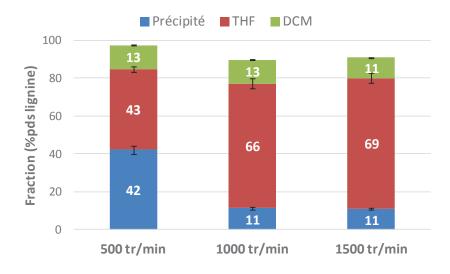


Figure 53 : Influence de la vitesse d'agitation sur la répartition des trois fractions Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 40$ bar, durée : 1h, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

La Figure 54 représente les rendements en composés aromatiques en fonction de la vitesse d'agitation. A 500 tr/min, les rendements pour la vanilline, l'acétovanillone et l'acide vanillique sont respectivement de 2,4 %, 0,5 % et 1,1 %. Lorsque l'on augmente la vitesse d'agitation à 1000 tr/min et 1500 tr/min, la production en composés aromatiques diminue pour atteindre des valeurs similaires soit environ 2 % pour la vanilline, 0,3 % pour l'acétovanillone et 0,2 % pour l'acide vanillique. Ces résultats montrent que la réaction est en régime chimique à partir de 1000 tr/min.

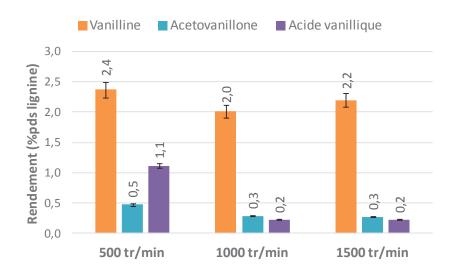


Figure 54 : Influence de la vitesse d'agitation sur les rendements en composés aromatiques

Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 40$ bar, durée : 1h, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

5. Discussion

L'oxydation de la lignine pour la production de composés aromatiques, notamment la vanilline, a été le sujet de nombreuses publications. Comme il a déjà été montré dans la littérature, le contrôle des conditions opératoires est primordial dans le but d'obtenir des rendements maximaux.

En effet, nous avons montré la nécessité d'opérer en conditions basiques pour obtenir une oxydation de la lignine. En milieu acide et neutre, aucun composé aromatique résultant d'une oxydation n'a été détecté. Dans ces cas, un solide est obtenu correspondant à plus de 82 % de la lignine de départ. Par analogie avec les procédés de production de pâtes à papier en milieu acide et neutre, nous supposons que des réactions de condensations et de déshydrations conduisent à la formation de solides insolubles, que ce soit en milieu alcalin aqueux ou organique (

Schéma 10:).

R = OAr, Ar, Alk

Schéma 10: Mécanisme condensation en milieu acide^{127, 128}

Seul un pH basique permet l'oxydation de la lignine. Ceci étant supporté par la consommation en O_2 (13 mmol). En milieu acide, la consommation de 8 mmol est attribuée à la seule solubilisation de l' O_2 dans le milieu réactionnel et en milieu neutre où la consommation d' O_2 (25 mmol) inclue l'oxydation des carbohydrates contenus au départ dans la lignine.

L'étude sur l'influence de la concentration en NaOH montre l'importance de ce paramètre pour l'oxydation de la lignine. En effet, l'augmentation de la concentration résulte en un accroissement de l'avancement de la réaction, montré par la diminution de la proportion de précipité récupérée et par les analyses IR et RMN qui montrent une disparition des noyaux aromatiques dans la structure de ceux-ci.

Dans le même temps, l'augmentation de la concentration en NaOH amène une augmentation des rendements des composés aromatiques ainsi que le maintien d'un pH basique. Dans une étude rapportée dans la littérature, Tarabanko et *al.* ont proposé un mécanisme montrant la formation de la vanilline^{67, 68}. Dans celui-ci, la réaction est initiée par la déprotonation d'un phénol par la soude. Si on considère ce mécanisme, il est probable qu'à 4 g/L de soude, la diminution du pH (11,5 à 7,4) ne permet plus la déprotonation des phénols arrêtant ainsi la réaction.

Schéma 11: Mécanisme proposé par Tarabanko et al. 67, 68

En plus de ce phénomène, il est possible d'ajouter une autre cause à cette augmentation des rendements. En effet, le groupe de Wallick et al a montré que la vanilline, à un pH inférieur à 11,5, montre une vitesse de dégradation plus importante¹²⁶. Puisque la quantité de composés aromatiques observés résulte de la formation et de la dégradation de ceux-ci, il est probable que la vanilline formée par la réaction soit dégradée très rapidement une fois que le pH atteint une valeur inférieure à 11,5.

Par la suite, nous avons évalué l'influence de la température de réaction. Une diminution de la quantité de solide avec l'augmentation de la température est observée, témoignant d'une vitesse de réaction plus élevée. Cette hausse s'accompagne d'une disparition de l'aromaticité du précipité est observée avec l'augmentation de la température.

Dans le même temps, une augmentation de la quantité de la fraction DCM est observée, correspondant à une augmentation de la production de composés aromatiques. En effet, les quantités de vanilline et d'acétovanillone sont améliorées par l'accroissement de la température de réaction. Contrairement à ces deux derniers, l'acide vanillique montre un comportement différent puisqu'un rendement maximal à 100 °C est observé. Ceci pouvant être corrélé à une fragilité plus accentuée ou un mécanisme de formation différent.

L'influence de la pression en air de la réaction et du transfert de matière a été évaluée. Comme nous l'avons vu précédemment avec la soude et la température, l'augmentation de la pression et de la vitesse d'agitation a pour conséquence de diminuer la quantité de solide

récupérée montrant une vitesse de réaction plus élevée. La fraction DCM, quant à elle, semble être peu affectée si on s'intéresse à la répartition.

En ce qui concerne les composés aromatiques, on voit clairement que les productions en vanilline (2,2 %) et en l'acétovanillone (0,3 %) sont peu affectées par la concentration d'oxygène dissous (transfert de matière) contrairement à l'acide vanillique dont la dégradation semble être favorisée par une plus haute concentration en oxygène dissous. La pression montre un effet notable sur les deux premiers composés. On peut observer un maximum à 20 bar d'air pour la vanilline (2,8 %).

D'un point de vue mécanistique, lors de toute cette étude, la vanilline et l'acétovanillone ont évolué de la même manière. Cette observation peut être expliquée par le mécanisme proposé par Tarabanko et *al.*. En effet, il semblerait que ces deux molécules soient issues d'une attaque nucléophile entre deux positions compétitives (Schéma 12).

Schéma 12 : Mécanisme de la production de vanilline et d'acétovanillone

B. Dépolymérisation de lignines de sources variées

Cinq lignines ont été testées pour évaluer l'influence de l'origine et des procédés d'extraction associés.

Pour rappel, les lignines FCBA et SEL, issues de bois résineux, sont essentiellement composées d'unités guaiacyles tandis que les trois autres contiennent des unités guaiacyles et syringyles. Ainsi la lignine PEL issue de bois feuillus et les lignines PEL, CIMV et P1000, issues de la paille de blé, mènent à la formation de composés dérivés des unités **S** et **G** (Figure 55).

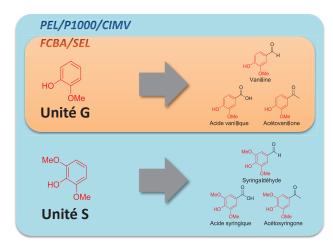


Figure 55 : Produits issus de la dépolymérisation des différentes lignines

La Figure 56 présente le bilan des fractions isolées après l'oxydation des lignines FCBA, SEL, PEL, P1000 et CIMV.

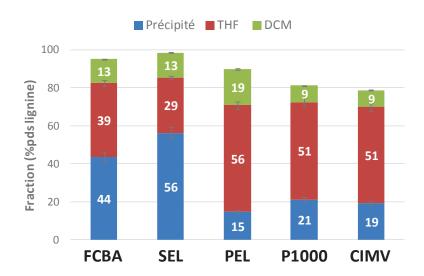


Figure 56 : Influence de la source de la lignine sur la répartition des fractions Conditions : T = 150 °C, P = 20 bar, durée : 30 min, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_{Lignine} = 5$ g/L

Dans le cas des lignines FCBA et SEL, constituées en majorité d'unités **G**, les proportions de précipité sont respectivement de 44 % et de 56 %. De plus on récupère des quantités de fractions DCM de 13 % dans les deux cas. En ce qui concerne des lignines PEL, P1000 et CIMV, les proportions de solide sont respectivement de 15 %, 21 % et 19 %. Quant à la fraction DCM, la réaction fournie 9 % pour les lignines P1000 et CIMV et 19 % dans le cas de la lignine SEL. Pour ces trois dernières, on observe des pertes au bilan massique, celles-ci étant plus importantes dans le cas des lignines P1000 et CIMV.

Valorisation de la lignine par oxydation

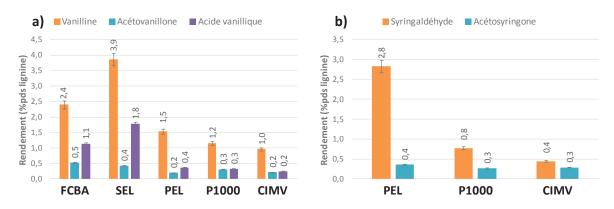


Figure 57 : Influence de la nature de la lignine sur les rendements en composés aromatiques

a) composés issus de l'unité G et b) composés issus de l'unité SConditions : T = 150 °C, P = 20 bar, temps : 1h, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_{Lignine} = 5$ g/L

La Figure 57 représente les rendements en composés aromatiques suivant la nature des lignines. Pour les lignines issues de bois résineux (FCBA et SEL), les rendements en acétovanillone sont semblables (~0,5 %). En ce qui concerne la vanilline et l'acide vanillique, les rendements sont plus élevés pour la lignine SEL soit 3,9 % de vanilline et 1,8 % d'acide vanillique contre, respectivement, 2,4 % et 1,1 % pour la lignine FCBA. Dans le cas des lignines composés d'unités **G** et **S**, les rendements en acétovanillone, acétosyringone et acide vanillique sont équivalents (~0,3 %). En ce qui concerne les aldéhydes aromatiques, leurs productions sont plus élevées avec la transformation de la lignine PEL. En effet, pour la vanilline, des rendements de 1,5 %, 1,2 % et 1 % sont observés pour, respectivement, les lignines PEL, P1000 et CIMV. Quant au syringaldéhyde, les productions sont de 2,8 %, 0,8 % et 0,4 % pour les lignines PEL, P1000 et CIMV.

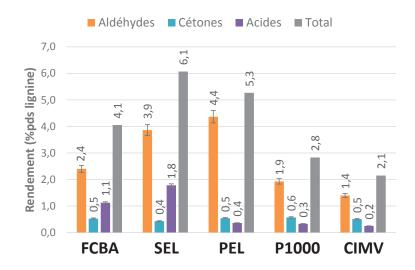


Figure 58 : Rendements des composés aromatiques en fonction de la lignine traitée

En faisant un bilan des composés quantifiés (Figure 58), il en ressort que la lignine SEL permet de produire plus de molécules d'intérêts avec 6,1 %. Ensuite, on retrouve la lignine PEL (5,3 %), FCBA (4,1 %), P1000 (2,8 %) et CIMV (2,1 %).

Discussion

L'étude réalisée sur les lignines présente des différences notables suivant la composition initiale de celles-ci. En effet, il est possible de distinguer deux groupes de lignines grâce au bilan massique (Figure 56). Les lignines FCBA et SEL, majoritairement composées d'unité **G**, montrent un taux de précipité plus élevé que celui des lignines PEL, P1000 et CIMV, composées d'unités **G** et **S**. Ainsi il est montré que les lignines FCBA et SEL sont plus récalcitrantes à l'oxydation. Cela est confirmé dans la littérature où il a été montré que les unités **S** étaient plus facilement dégradable dans les conditions utilisées pour l'oxydation ¹²⁹, ¹³⁰. Cet effet peut s'expliquer par le fait que les unités **G** sont sujettes à des réactions de condensation sur la position 5 du noyau aromatique formant ainsi des liaisons C-C plus difficiles à dégrader.

Dans le cas des lignines FCBA et SEL, on observe que l'oxydation résulte en une quantité de précipité plus importante pour la lignine SEL à un temps donné. Dans le même temps, les rendements en composés aromatiques sont plus élevés pour cette dernière. Deux hypothèses peuvent être avancées, basées sur deux idées contradictoires, pour expliquer ce phénomène :

- 1/ Plus la lignine est résistante à l'oxydation plus les rendements en composés aromatiques sont favorisés.
- 2/ Plus la lignine est facile à dépolymériser plus les rendements sont élevés et plus il y a de réactions de condensation menant à un part plus importante de solide précipité.

Lorsque l'on compare les lignines PEL, P1000 et CIMV, on remarque que la lignine qui permet d'obtenir les meilleurs résultats est celle qui a le moins de précipité.

Pour rappel, dans la partie caractérisation des lignines nous avions conclu que les lignines FCBA, SEL et PEL étaient plus adaptées pour la production de composés aromatiques. En effet, suite aux études RMN, nous avions montré que la quantité de protons aromatiques était plus importante pour ces trois lignines. La RMN HSQC a permis de mettre en évidence l'état de dégradation très avancé de la lignine CIMV. De ce fait, malgré que les chaînes soient

courtes, la dégradation des liaisons rend cette lignine inadaptée pour la réalisation de nos objectifs.

En conclusion, dans l'optique de valoriser la lignine en composés aromatiques par oxydation, il est préférable d'employer les lignines FCBA, SEL et PEL produisant les meilleurs rendements en ces composés.

III/ Etude cinétique de l'oxydation de la lignine

Dans l'optique de valoriser la lignine en composés aromatiques par oxydation, nous avons réalisé une étude cinétique sur les trois lignines montrant le plus grand potentiel pour la production de noyaux aromatiques, c'est-à-dire les lignines FCBA, SEL et PEL. Cette étude a pour but d'acquérir une compréhension des phénomènes ayant lieu lors de l'oxydation de la lignine.

A. Bilan de matière

Pour ce faire, nous avons réalisé 6 tests à différents temps de réaction : 0h, 0,25h, 0,5h, 1h, 3h et 5h. Pour indication, les points présentés à 0h correspondent aux résultats obtenus après le traitement d'un mélange réactionnel après la montée en température (t_0) . La Figure 59 montre l'influence de la cinétique de la réaction sur la répartition des trois fractions isolées.

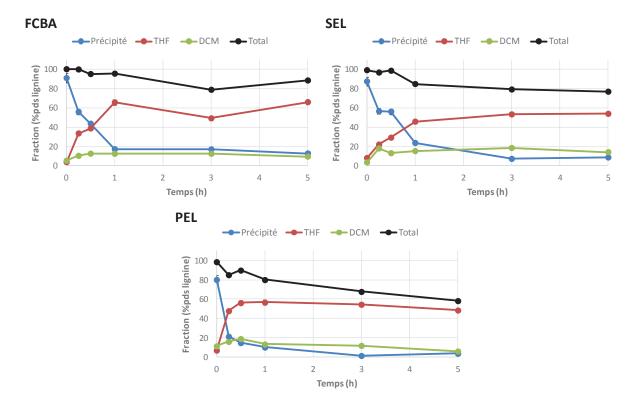


Figure 59 : Evolution du bilan massique des fractions en fonction du temps de réaction

Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

Dans un premier temps, on peut remarquer que la montée en température a peu d'effet sur les quantités des fractions que l'on récupère. En effet, on se retrouve avec des valeurs très proches de celles que l'on obtient en procédant au protocole de séparation sur la lignine de départ (\sim 90 % de précipité, \sim 5 % de fraction THF et \sim 5 % de fraction DCM).

Dans un second temps, on observe la diminution du bilan de matière au cours du temps attestant de la formation de CO_2 . En effet, la somme des trois fractions diminue de 100 % (t_0) à 88 % au bout de 5h. De la même manière, la proportion de précipité chute sur la première heure de réaction pour se stabiliser aux alentours des 15 %. Dans le même temps, la fraction THF augmente rapidement jusqu'à 66 % puis reste constante pendant les quatre heures suivantes. Enfin, la fraction DCM augmente lors de la première heure pour atteindre un maximum de 13 % de la lignine engagée avant de diminuer, probablement dû à l'ouverture des noyaux aromatiques.

1. Analyse du précipité

Dans le but d'observer les modifications apportées par l'oxydation de la lignine sur la structure du précipité, des analyses RMN ont été réalisées sur ceux-ci, notamment les études RMN ³¹P et HSQC.

a. RMN HSQC

Pour rappel, les spectres RMN HSQC montrent les corrélations entre un carbone et hydrogène directement liés. Trois régions sont distinguées : une « zone aliphatique », une « zone aliphatique oxygénée » et une « zone aromatique ». On s'intéressera plus particulièrement aux deux dernières régions citées, celles-ci étant plus riche en informations. La région « aliphatique oxygénée » correspond aux corrélations de C-H aliphatiques dont le carbone est lié à un oxygène tandis que la « zone aromatique » représente les aux corrélations de C-H aromatiques ainsi que des aliphatiques insaturés. Les corrélations montrées suivront la nomenclature suivante : à chaque structure est attribuée à une lettre puis cette lettre est associée à un nombre ou une lettre grecque pour désigner la position de la liaison C-H correspondant à la corrélation. Ainsi, une corrélation désignée par \mathbf{A}_{α} représente une liaison C-H présente dans une structure de type $\mathbf{\beta}$ -O-4 sur la position $\mathbf{\alpha}$ (Figure 60).

Figure 60: Exemple montrant la nomenclature pour la RMN HSQC

Les figures 72 à 74 montrent l'évolution des signaux du précipité présents dans ces deux zones en fonction du temps de la réaction pour le traitement de la lignine FCBA, SEL, et PEL.

(1) Zone aliphatique oxygéné

Après la montée en température du réacteur, peu de modifications sont observées sur la structure du précipité. La corrélation des carbohydrates présents dans les lignines FCBA, SEL et PEL disparaissent une fois la température atteinte (zone verte). Dans le cas des deux premières lignines citées, on remarque aussi l'absence de la corrélation des alcools cinnamiques (D_{γ} : δ_H/δ_C - 4,12/62 ppm). Les liaisons inter-unités sont restées intactes après la

montée en température comme le montre la présence des corrélations des liaisons β -O-4 (A/A'/A''), β - β (B) et β -5 (C). Après avoir pressurisé l'autoclave avec l'air, une diminution de l'intensité des corrélations est observée. Pour la lignine PEL, les signaux correspondant à la liaison β -5 (C $_{\alpha}$: δ_H/δ_C - 5,49/87,6 ppm ; C $_{\beta}$: δ_H/δ_C - 3,47/53,96 ppm) disparaissent au bout de 30 minutes de réaction. Puis à 1h de réaction, on remarque l'absence de la liaison β - β (B $_{\alpha}$: δ_H/δ_C - 4,64/54,2 ppm ; B $_{\beta}$: δ_H/δ_C - 3,06/54,2 ppm ; B $_{\gamma}$: δ_H/δ_C - 4,16/71,7 ppm). En ce qui concerne la lignine FCBA, la disparition de ces liaisons n'intervient qu'à partir d'1h de réaction. Quant à la lignine SEL, les corrélations des trois liaisons sont toujours présentes, avec de faible intensité, à 1h de réaction contrairement aux deux autres.

(2) Zone aromatique

Une fois la température désirée atteinte, on remarque l'absence des corrélations provenant des structures de types ferulate (FA), coumarylate (p-CA) et cinnamaldéhyde (F). De plus, les signaux des fonctions alcènes ne sont plus présents dans le cas de la lignine FCBA. Au cours de la réaction, l'intensité des corrélations des noyaux aromatiques diminue. Dans le cas des unités H, on observe la disparition des corrélations leur correspondant ($H_{2,6}$: δ_H/δ_C - 7,09/129.2 ppm) après 15 minutes de réaction. Dans le même temps, on retrouve l'apparition de nouvelles corrélations ayant des intensités augmentant avec le temps de réaction. En effet, les signaux correspondant aux unités G et S (G'_2 : δ_H/δ_C - 7,09/129.2 ppm) substituées par un groupement carbonyle sont observés ainsi que les corrélations issues de fonctions alcènes conjuguées (δ_H : 6,82 - 7,64 ppm/ δ_C : 122,7 - 129,5 ppm).

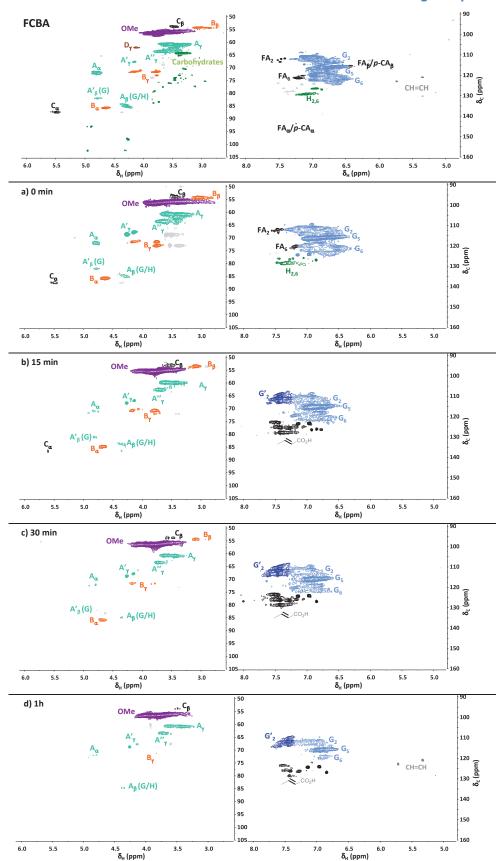


Figure 61 : Evolution du précipité issu de la dépolymérisation de la lignine FCBA en fonction du temps par analyse RMN HSQC

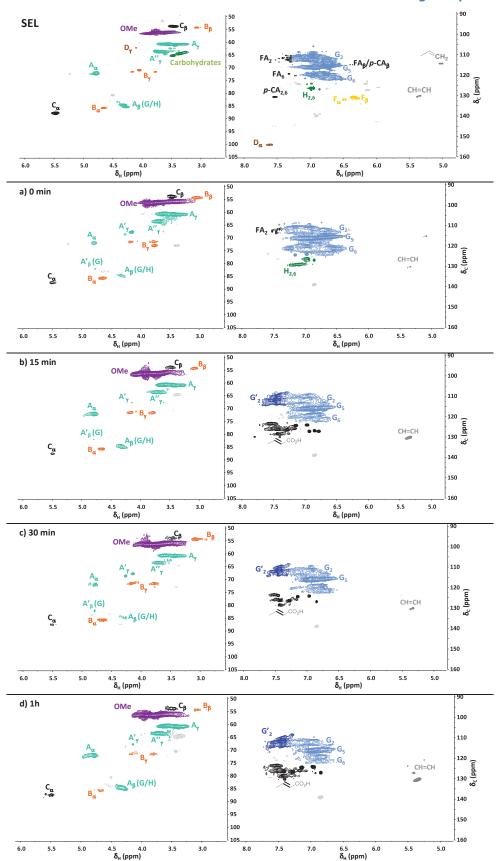


Figure 62 : Evolution du précipité issu de la dépolymérisation de la lignine SEL en fonction du temps par analyse RMN HSQC

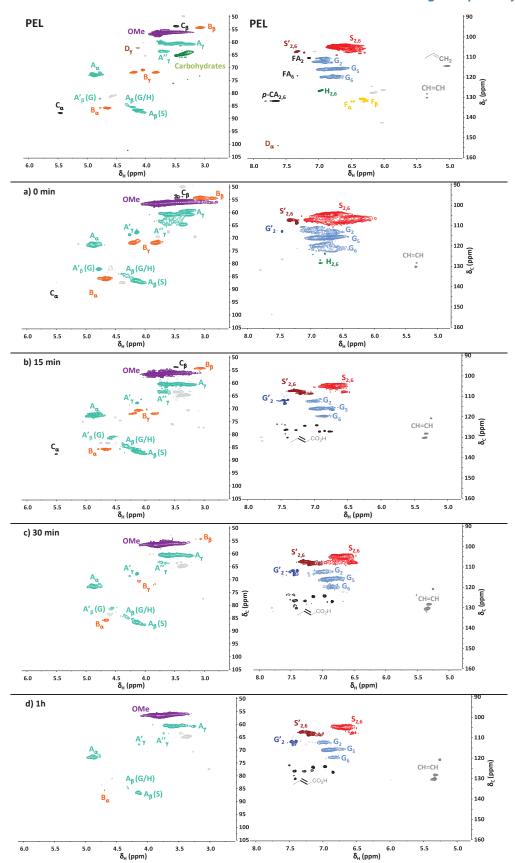


Figure 63 : Evolution du précipité issu de la dépolymérisation de la lignine PEL en fonction du temps par analyse RMN HSQC

b. RMN ³¹P

En complément de l'analyse RMN HSQC, nous avons procédé à l'analyse RMN ³¹P des solides obtenus après traitement du mélange réactionnel. Pour rappel, cette technique permet de doser les différents groupes d'hydroxyles présents dans l'échantillon à l'aide d'un agent de phosphitylation (TMDP) et d'un étalon interne (cyclohexanol). Ainsi, il est possible de quantifier les hydroxyles contenus dans les groupes suivants :

- ✓ OH_{aliphatique}: hydroxyles présents dans les chaînes aliphatiques
- ✓ OH_{syringyles + unités condensées}: hydroxyles liés aux unités **S** ainsi que les unités condensées (noyau aromatique lié à un autre noyau par la position 5 du cycle)
- ✓ OH_{guaiacyles}: hydroxyles liés aux unités G
- ✓ OH_{p-hydroxyphényles}: hydroxyles liés aux unités H
- ✓ OH_{acides carboxyliques}: hydroxyles présents dans les acides carboxyliques

La Figure 64 représente l'évolution des groupements hydroxyles quantifiés par RMN ³¹P en fonction du temps de réaction. Dans un premier temps, il est montré que le chauffage du réacteur sous atmosphère inerte a un effet sur la quantité d'hydroxyles quantifiés. En effet, la montée en température provoque la modification de la concentration de certains groupements hydroxyles.

Pour les d'hydroxyles **aliphatiques**, on peut observer une perte de 0,5 U₀ pour la lignine FCBA, de 1,1 U₀ pour la lignine SEL et de 1,2 U₀ pour la lignine PEL. Dans le cas des lignines organosolv, les groupements **OH**_{syringyles + unités condensées} montrent une augmentation de 0,4 U₀ (SEL) et 0,6 U₀ (PEL) contrairement à la lignine FCBA qui semble ne montrer aucune modification significative. Quant aux hydroxyles contenus dans les **acides carboxyliques**, une augmentation de 0,1 U₀, 0,2 U₀ et 0,3 U₀ pour les lignines FCBA, SEL et PEL est observée. Les hydroxyles liés aux unités **H** et **G** semblent être peu affectés par la montée en température. Ceci résulte en une diminution de la quantité totale d'hydroxyles de 0,8 U₀ pour la FCBA et 0,3 U₀ pour les deux autres lignines après la montée en température.

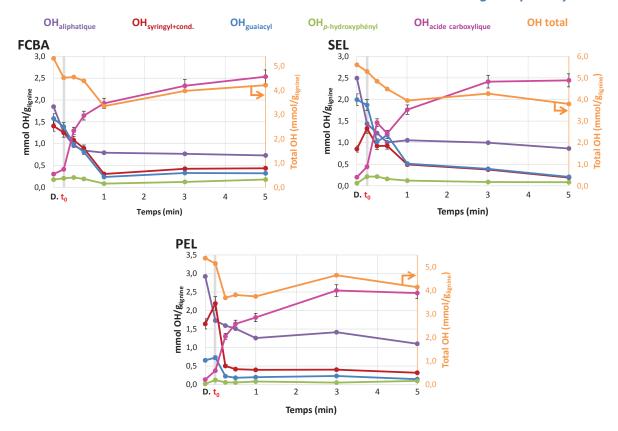


Figure 64 : Evolution des groupements hydroxyles quantifiés par RMN ³¹P après phosphitylation

Une fois le réacteur pressurisé, on observe la décroissance des hydroxyles présents sur les chaînes aliphatiques, les unités \mathbf{H} , les unités \mathbf{G} , les unités \mathbf{S} et les unités condensées. Pour la lignine PEL, une diminution rapide des unités \mathbf{G} ($t_0:0,7$ U $_0$ et 15min : 0,2 U $_0$) et \mathbf{S} (+ unités condensées) ($t_0:2,2$ U $_0$ et 15min : 0,5 U $_0$) est observée après 15min de réaction suivie d'une décroissance plus lente. Dans le cas des deux autres lignines, la diminution est moins rapide et semble être constante tout au long de la réaction. Contrairement aux autres groupements OH, les hydroxyles présents dans les acides carboxyliques augmentent avec le temps de réaction. En effet, la concentration de $\mathbf{OH}_{acides\ carboxyliques}$ est d'environ 2,5 U $_0$ pour les trois lignines ($t_0:0,4$ U $_0$ dans les trois cas).

Finalement, la quantité totale d'hydroxyles, pour les lignines FCBA et SEL diminue jusqu'à 1h de réaction en montrant une perte de 1,2 U₀ et 1,3 U₀ respectivement. Cette chute est ensuite suivie par une augmentation provoquée par la formation d'acides carboxyliques. En ce qui concerne la lignine PEL, une baisse de la quantité totale d'hydroxyles de 1,4 U₀ est observée après 15 minutes de réaction.

2. Analyse de la fraction DCM

Le suivi cinétique de la production des molécules cibles est illustré sur la Figure 65. La dépolymérisation de la lignine résulte en une formation des composés aromatiques très rapide. En effet, les rendements maximaux sont atteints très rapidement.

Pour l'acide vanillique, 15 minutes suffisent à obtenir un maximum de 1,6 %, 1,8 % et 0,6 % pour, respectivement, les lignines FCBA, SEL et PEL. Ce pic de production est suivi par une baisse des rendements pour atteindre des valeurs nulles dans le cas des lignines SEL et PEL et 0,3 % pour la lignine FCBA. L'acétovanillone, quant à lui, montre des rendements stables tout au long de la réaction. En effet, on obtient des rendements aux alentours de 0,5 % (FCBA, SEL) et 0,3 % (PEL) après la première heure de réaction. Dans le cas de la vanilline, on observe des rendements maximum à 15 minutes pour les lignines SEL (4,5 %) et PEL (1,8 %) et à 30 minutes pour la lignine FCBA (2,4 %). Au-delà, la production diminue pour atteindre 1,8 % pour la lignine FCBA, 2,4 % pour la lignine SEL et 1,1 % pour la lignine PEL à 5h de réaction.

En ce qui concerne les composés aromatiques issus des unités **S**, obtenus par oxydation de la lignine PEL, les rendements en syringaldéhyde et acétosyringone montrent un pic à 15 minutes de réaction de 3,9 % et 0,5 % respectivement. Ensuite, une diminution de la production est observée pour arriver à la disparition de l'acétosyringone et à un rendement en syringaldéhyde de 0,5 %. L'acide syringique n'est plus observé après la montée en température.

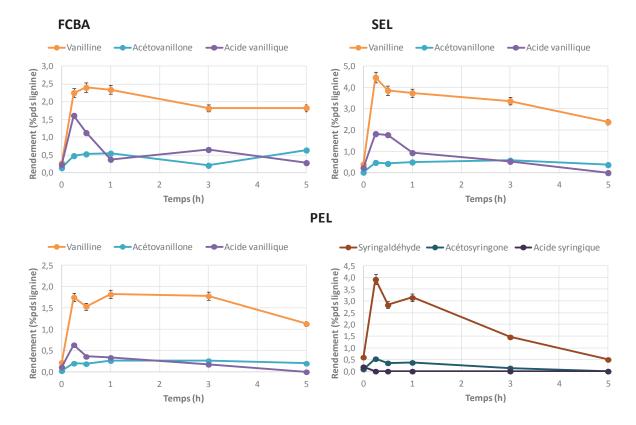


Figure 65 : Evolution de la production de composés aromatique en fonction du temps de réaction

Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

B. Discussion

Dans un premier temps, nous avons vu que la montée en température apportait peu de changement à la structure de la lignine confirmant ainsi que la réaction d'oxydation ne commence qu'en présence d'oxygène. En effet, il est montré que la répartition des fractions était peu modifiée. Néanmoins suite aux analyses effectuées, il a été mis en évidence que cette montée en température n'était pas anodine. Grâce à la RMN HSQC, nous avons pu mettre en évidence la dégradation des carbohydrates présents dans les lignines après la montée en température. Cette interprétation est supportée par la diminution des hydroxyles aliphatiques et la formation d'acides carboxyliques observées par RMN ³¹P. Comme il a été montré dans le chapitre II, la lignine forme des liaisons avec les sucres par l'intermédiaire de liaisons esters. Sous l'effet de la soude, la saponification de ces liaisons libèrent des acides carboxyliques (Schéma 13), pouvant ainsi expliquer cette hausse de fonction -CO₂H.

Schéma 13 : Formation d'acides carboxyliques à partir d'une structure LCC

La dégradation des carbohydrates est accompagnée par la disparition des structures de type férulate, alcool cinnamique et cinnamaldéhyde à cause de leur réactivité importante en milieu basique.

Dans le cas des lignines SEL et PEL, une augmentation des OH_{syringyles + unités condensées} est observée. Ceci est probablement dû à la formation d'hydroxyles plus accessibles à la réaction.

Malgré ces quelques modifications, il a été montré que la montée en température ne modifie pas la structure de la lignine et notamment les liaisons inter-unités.

Une fois l'autoclave pressurisé sous air, on observe une oxydation rapide de la lignine. En effet, une diminution rapide de la quantité de précipité est obtenue. Ceci s'accompagne par la formation d'unité guaiacyles (G') ou d'unité syringyles (S') oxydée observée par RMN HSQC ainsi que l'apparition de structure de type alcène conjugué issue de l'ouverture des noyaux aromatiques. De plus, la RMN HSQC a permis de suivre l'évolution des liaisons interunités au cours de la réaction. Ainsi ces analyses montrent la disparition des liaisons β - β (B) et β - δ (C) au bout d'une heure pour la lignine FCBA et au bout de 30 minutes pour la lignine PEL. Contrairement, avec la lignine SEL, toutes les corrélations des liaisons inter-unités sont encore présentes après 1h de réaction. Dans tous les cas, on retrouve des traces de liaisons β -O-4 (A). Néanmoins leurs évolutions ne montrent pas de dépolymérisation sélective selon les différentes liaisons. En effet, on suppose que les traces de liaisons β -O-4 visibles après 1h de réaction sont dues à l'abondance de celle-ci au sein de la lignine.

Une formation rapide des composés aromatiques contenus dans la fraction DCM, coïncidant avec la diminution rapide du précipité, est obtenue. En effet, on observe un

maximum de rendements entre 15 et 30 minutes pour chaque lignine. Suite à ces maximums, une décroissance des composés est observée. Dans le cas des molécules issues des unités **S**, la baisse de rendement est plus rapide. On rappelle que les rendements observés sont le résultat de la formation et de la dégradation de ces composés. Ainsi, on observe que ces composés issus des unités **S** sont dégradés rapidement. Ce qui est corroboré par les observations obtenues grâce à l'évolution des fractions, notamment du précipité et des analyses RMN ³¹P réalisées sur cette fraction.

Dans le but de confirmer ces observations, nous avons procédé à la dégradation de la vanilline et de la syringaldéhyde dans des conditions de réactions semblables à celles appliquées à la lignine (Figure 66). Les résultats obtenus montrent que la dégradation des molécules est d'ordre 1 pour les deux composés. On observe que la vanilline est la plus stable avec une constante de dégradation de 0,1 h⁻¹ contre 1,84 h⁻¹ pour la syringaldéhyde. Il est mis en évidence que les molécules issues des unités **S** sont plus sensibles à l'oxydation expliquant ainsi à la fois la diminution élevée des rendements et la dégradation plus rapide des lignines issues de bois feuillus.

De plus, la même expérience a été réalisée sur l'acétovanillone (Figure 66). Une constante de dégradation de 0,75 h⁻¹ est observée soit une valeur supérieure à celle obtenue avec la vanilline. Ainsi, il est montré que les faibles rendements obtenus dans le cas de l'acétovanillone ne sont pas seulement dus à une sélectivité orientée vers la vanilline mais aussi à son taux de dégradation élevé.

De plus, il est important de noter que les analyses LC-MS réalisées sur les échantillons prélevés au cours de la réaction ne montrent pas la présence d'acide vanillique, en présence ou non de catalyseur. Ce qui tend à confirmer que la production de ces deux composés se produit par deux mécanismes parallèles.

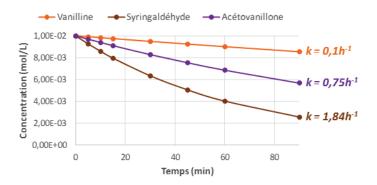


Figure 66 : Dégradation de la vanilline, de l'acétovanillone et de la syringaldéhyde Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_i = 0.01$ M

Suite aux données obtenues par nos expériences, et notamment le manque de sélectivité observé sur la dégradation des liaisons inter-unités, nous supposons que la lignine est dégradée à partir des groupements phénoliques accessibles (généralement présents en bout de chaîne) par le mécanisme rapporté par Tarabanko et al. (Précipité) produisant les composés aromatiques oligomériques ou des monomériques (DCM). Finalement ces composés subissent des réactions d'ouverture de cycles et se retrouvent dans la fraction riche en chaînes aliphatiques (THF). Ainsi à temps court de réaction, l'oxydation d'une lignine ayant des chaînes plus courtes (SEL/PEL), possédant donc plus de groupements phénoliques libres, résulte en une production de plus de composés aromatiques qu'une lignine ayant des chaînes longues (FCBA) (Schéma 14). Alors que la lignine CIMV possède aussi des chaînes courtes, les rendements observés ne correspondent pas aux explications données. Il est probable que ceci soit dû à la dégradation des liaisons inter-unités par le procédé d'extraction.

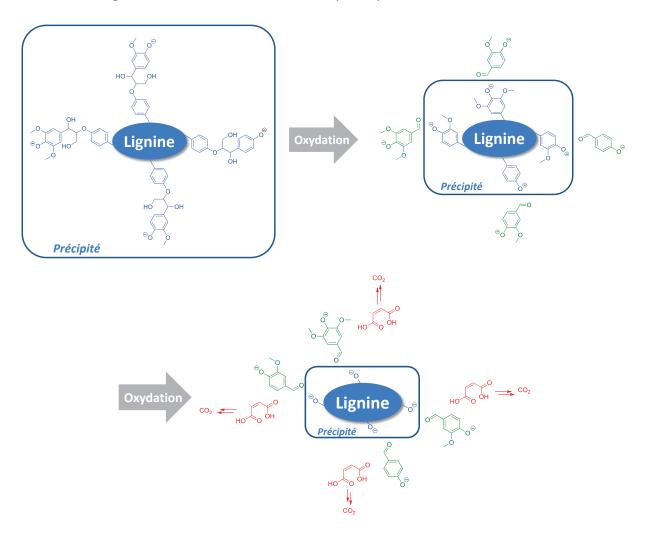


Schéma 14 : Dépolymérisation de la lignine par oxydation

IV/ Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué l'influence des différents paramètres de l'oxydation de la lignine dans le but d'obtenir les meilleurs rendements en composés aromatiques d'intérêts et améliorer notre compréhension du système. Au cours de cette étude, nous avons montré que la présence d'un milieu alcalin était nécessaire pour observer la formation de composés aromatiques par dépolymérisation oxydante. En effet, un milieu acide ou neutre ne permet pas à la réaction d'oxydation d'avoir lieu. Suite à cela, nous avons montré que la concentration en soude était aussi primordiale pour la réalisation de nos objectifs. Une haute concentration de soude est nécessaire pour augmenter les rendements, ceci permettant de conserver un pH basique tout au long de la réaction. Néanmoins, pour permettre de garder l'intégrité du matériel utilisé, nous avons maintenu la concentration à un maximum de 10 g/L.

Par la suite, nous avons évalué l'influence de la température, de la pression et du transfert de l'oxygène dans le milieu réactionnel. Il a alors été montré que ces paramètres avaient une grande influence sur l'oxydation de la lignine.

Nous avons montré que la formation de la vanilline et de l'acétovanillone suivait les mêmes tendances montrant ainsi que ces deux molécules proviennent d'un mécanisme similaire comme il a déjà été décrit dans la littérature. En revanche, l'acide vanillique suit un comportement différent, laissant supposer qu'il provient d'un mécanisme différent. Dans tous les cas, celui-ci ne découle pas de l'oxydation de la vanilline dans nos conditions, comme nous l'avons montré dans par une étude de la dégradation de cette dernière.

Ces études d'optimisation ont permis d'obtenir les paramètres suivants : $T = 150 \, ^{\circ}\text{C}$, $P_{air} = 20 \, \text{bar}$, $C_{Lignine} = 5 \, \text{g/L}$, $C_{NaOH} = 10 \, \text{g/L}$. Ils sont utilisés pour l'ensemble des travaux relatifs à l'influence de la source de la lignine et des procédés d'extraction associés. Cinq lignines différentes ont été engagées dans cette étude : FCBA (procédé Kraft / Unité \mathbf{G}), SEL (procédé type « Lignol » / Unité \mathbf{G} et \mathbf{S}), P1000 (procédé à la soude / Unité \mathbf{G} et \mathbf{S}) et CIMV (procédé CIMV / Unité \mathbf{G} et \mathbf{S}).

Ainsi nous avons montré que les lignines FCBA et SEL, issues de résineux, sont plus difficiles à oxyder que les trois autres lignines, issues de feuillus (PEL) et de paille de blé (P1000 et CIMV). Celles-ci ayant une structure composée d'unités **G**, il est probable que cette difficulté soit liée à des réactions de condensation ayant lieu sur les noyaux aromatiques en position 5.

Qui plus est, les meilleurs rendements en composés aromatiques obtenus ont été produits à partir des lignines FCBA (4,1 %), SEL (6,1 %) et PEL (5,3 %).

Les études cinétiques effectuées sur les lignines FCBA, SEL et PEL, corrélées avec des analyses RMN ³¹P, ont permis de confirmer que les lignines composés de noyaux **S** et **G**, telle que la lignine PEL, étaient plus facilement dépolymérisées. Il en résulte une oxydation plus poussée des composés aromatiques monomériques formant des composés légers (acide formique ou gaz) qui sont perdus après le traitement du milieu réactionnel, provoquant ainsi une perte plus importante dans le bilan de matière.

Finalement, nous avons émis l'hypothèse que la lignine est dépolymérisée à partir des groupements phénoliques accessibles, généralement présents en bout de chaînes, produisant des composés aromatiques oligomériques et monomériques qui subissent des réactions de dégradations subséquentes. Ainsi, il est montré que l'oxydation de lignine ayant de courtes chaînes résulte, à temps court, en une production de molécules d'intérêts plus élevée qu'une autre lignine avec des chaînes plus longues.

Ainsi, nous avons démontré la nécessité de choisir la source et le procédé d'extraction de la lignine dans le but d'obtenir les meilleurs rendements et, *in fine*, de se diriger vers une bioraffinerie économiquement viable.

Toutefois les rendements en molécules cibles restent faibles, il est donc nécessaire d'évaluer le rôle de catalyseurs métalliques supportés afin de tenter d'améliorer cette situation.

Chapitre V : Valorisation de la lignine par oxydation catalytique

I/ Introduction

Dans la littérature, de nombreux catalyseurs ont été utilisés dans le but d'augmenter les rendements en composés aromatiques et notamment en vanilline.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence de différents paramètres réactionnel et la nature de la lignine. Ceci a permis l'obtention de rendements en composés aromatiques similaires à ceux rapportés dans la littérature. Grâce aux analyses réalisées, un mécanisme de réaction a pu être proposé.

L'objectif de ce chapitre est d'estimer l'influence de catalyseurs hétérogènes sur la dépolymérisation de la lignine, notamment sur la formation de composés aromatiques. Pour ce faire, nous avons choisi d'évaluer deux catalyseurs: Au/TiO₂ et Pt/TiO₂. Ces catalyseurs ont été fortement étudiés dans le domaine de l'oxydation, notamment l'oxydation de polyols tels le glycérol^{21, 131, 132}. La lignine étant elle-même un polyol, nous avons trouvé intéressant d'évaluer l'effet catalytique de ces matériaux sur la dépolymérisation de la lignine.

Dans la littérature, Au/TiO₂ et Pt/TiO₂ ont montré des conversions élevées ainsi que des sélectivités orientées vers la production d'aldéhydes^{18-20, 128}.

Comme pour l'étude décrite dans le chapitre précédent, la lignine de référence FCBA a été utilisée. Celle-ci est issue de la liqueur noire d'un procédé Kraft réalisé sur du pin maritime. De ce fait, elle contient majoritairement des unités guaiacyles.

Le rapport métal/lignine a été gardé constant tout au long de nos travaux. On définit le « blanc » comme étant les expériences réalisées sans catalyseur.

II/ Oxydation catalytique de la lignine

A. Influence des paramètres expérimentaux

1. Influence de la charge de soude

L'influence de la concentration en soude sur la performance des catalyseurs choisis a été étudiée. La lignine FCBA a été traitée avec une concentration de 1 g/L (pH = 11,5) et 10 g/L (pH = 13,1) en NaOH. La Figure 67 montre l'évolution des fractions en fonction de la quantité de soude sur l'activité des catalyseurs.

En présence de 1 g/L de NaOH (Figure 67a), le pH passe de 11,5 à l'état initial, à 5,5 en fin de réaction. La quantité de fraction THF est d'environ 30 % en présence et absence de catalyseur. En ce qui concerne la fraction DCM, les tests en absence de catalyseur et en présence d'Au/TiO₂ montrent une quantité similaire de 7 %. L'utilisation du Pt/TiO₂ conduit à seulement 5 %. Le taux de précipité apparaît similaire dans tous les cas. Cependant, on soulignera que les valeurs obtenues pour les catalyseurs ne sont pas représentatives du mélange réactionnel prélevé (35 %* : Au/TiO₂, 28 %* : Pt/TiO₂). En effet, lors de la filtration du catalyseur hétérogène, une partie du solide reste fortement adsorbée sur le catalyseur, ce malgré de nombreux lavages (milieu aqueux alcalin ou organique). Ceci est probablement dû au fait qu'une partie du solide précipite avec la baisse du pH et s'adsorbe fortement aux catalyseurs.

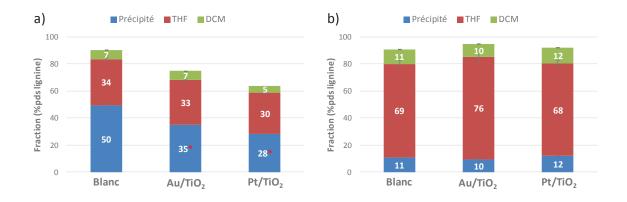


Figure 67 : Evolution du bilan massique en fonction de la quantité de soude : a) $C_{NaOH} = 1$ g/L et b) $C_{NaOH} = 10$ g/L

Conditions : T = 150 °C, P = 40 bar, durée : 5h, $C_{Lignine} = 5$ g/L

Néanmoins, sur la base de nos expériences précédentes, il apparaît raisonnable de supposer la quantité de précipité devrait être équivalente à celle obtenue sans catalyseur, c'est-à-dire 50 %.

En présence de 10 g/L de NaOH (Figure 67b) la situation est, ici aussi, radicalement différente. Une diminution importante de la quantité de précipité est observée par rapport aux expériences réalisées à 1 g/L (Figure 67a). Dans chaque cas, 10 % de précipité est récupéré. Dans le même temps, la fraction THF augmente jusqu'à 68 % pour le blanc et l'utilisation de Pt/TiO₂, et jusqu'à 76 % lors de l'emploi de Au/TiO₂. Parallèlement, la fraction DCM croît avec l'augmentation de la concentration en soude à 10 g/L. Sans catalyseur, cette fraction représente 11 % tandis que celle-ci correspond à 12 % avec Pt/TiO₂ et à 10 % avec Au/TiO₂.

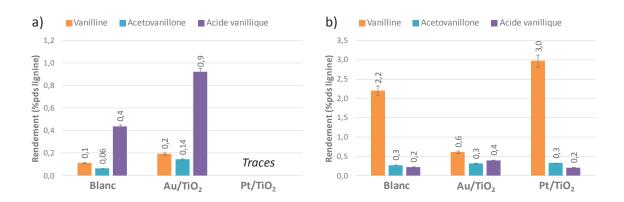


Figure 68 : Evolution de la formation des composés aromatiques en fonction de la quantité de soude : a) $C_{NaOH} = 1$ g/L et b) $C_{NaOH} = 10$ g/L $C_{NaOH} = 150$ °C, $C_{NaOH} = 10$ g/L $C_{NaOH} = 10$

La Figure 68 montre l'évolution de la formation des composés aromatiques en fonction de la concentration en soude et de la nature du catalyseur. En présence de 1 g/L de NaOH et de Pt/TiO₂ (Figure 68a), les rendements en composés d'intérêts n'ont pas pu être déterminés puisque seules des traces sont détectées. Cependant, avec Au/TiO₂, une augmentation des rendements en acide vanillique (0,4 % à 0,9 %) est obtenue. La formation de la vanilline (0,1 % à 0,2 %) et de l'acétovanillone (0,06 % à 0,14 %) semble augmenter légèrement.

A 10 g/L de NaOH (Figure 68b), le comportement en présence des deux catalyseurs diffère. Dans le cas de Au/TiO₂, la quantité de vanilline produite chute en passant de 2,2 % (blanc) à 0,6 %. En revanche, le rendement en acide vanillique croît de 0,2 % (blanc) à 0,4 %. Avec Pt/TiO₂, la quantité de vanilline formée est améliorée (3 %). A l'inverse, l'acide vanillique

semble ne pas être affecté (0,2 %, identique au blanc). Il est important de noter que les catalyseurs n'ont pas d'effet sur la production de l'acétovanillone.

2. Transfert de matière

Dans le chapitre précédent, nous avions montré l'existence d'une limitation diffusionnelle à l'interface gaz/liquide. En effet, en modifiant la vitesse d'agitation, nous avions mis en évidence qu'à 500 tr/min la conversion de la fraction précipitée est fortement limitée par la concentration plus faible en oxygène dans le milieu réactionnel. Il a été observé également que la formation de vanilline et d'acétovanillone était peu impactée par cette limitation contrairement à l'acide vanillique qui montre une diminution de sa production en augmentant la vitesse d'agitation.

Nous avons décidé d'évaluer l'influence du transfert de matière externe en présence du catalyseur incluant les interfaces gaz-liquide et liquide-solide en modifiant la vitesse d'agitation de manière analogue à l'étude sur la réaction en absence de catalyseur. En effet, de la même manière que pour le transfert gaz/liquide, l'agitation a une grande influence sur le transport des réactifs et produits jusqu'à la surface externe du catalyseur (Figure 69). Cette étude a été réalisée avec Au/TiO₂, celui-ci étant le catalyseur le moins performant et, a priori le plus sensible au changement.

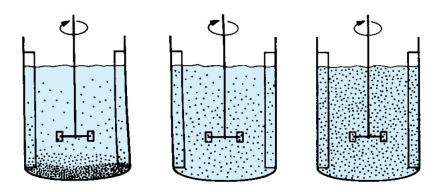


Figure 69 : Illustration de l'effet de la rotation de la turbine (vitesse la plus faible en partant de la gauche)

La Figure 70 montre l'évolution des fractions en fonction de la vitesse d'agitation sur l'activité du catalyseur Au/TiO₂. A 500 tr/min, le catalyseur semble ne pas avoir d'effet sur la quantité de précipité (\sim 13 %) ou la fraction DCM (\sim 14 %) récupérée. Néanmoins une baisse de la proportion de fraction THF est observée passant de 43 % sans catalyseur à 38 % avec Au/TiO₂. A 1000 tr/min, le catalyseur ne montre aucun effet sur la répartition des fractions.

On retrouve des résultats semblables au test en absence de catalyseur, dans les deux cas 10 % de précipité, 66 % de phase THF et 13 % de fraction DCM. A 1500 tr/min, l'emploi d'Au/TiO₂ ne montre aucun effet pour le précipité (~ 10 %) ou la fraction DCM (~ 10 %). Cependant, une hausse de la fraction THF est remarquée (76 % contre 69 % pour le test blanc).

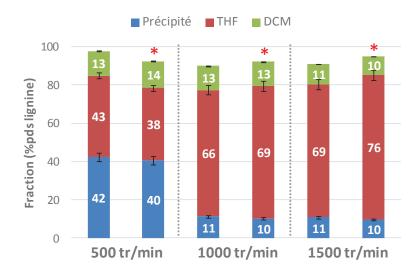


Figure 70: Influence de la vitesse d'agitation sur la répartition des fractions (*Au/TiO₂)

Conditions: T = 150 °C, P = 40 bar, durée : 1h, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_{Lignine} = 5$ g/L

La Figure 71 représente l'influence du transfert de matière sur la production des composés aromatiques en présence de Au/TiO₂. Contrairement à ce qui est montré avec le blanc, on observe une diminution des rendements en vanilline avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. En effet, la quantité de vanilline diminue jusqu'à 1,7 % à 500 tr/min, 0,8 % à 1000 tr/min et 0,6 % à 1500 tr/min. Dans le même temps, à 500 tr/min, le rendement en acide vanillique est de 0,9 % avec le catalyseur contre 1,1 %. Inversement, à 1000 tr/min et 1500 tr/min, les rendements sont plus élevés (0,4 % : Au/TiO₂ ; 0,2 % : Blanc). Comme dans le chapitre précédent, nous sommes bien en régime chimique à partir de 1000 tr/min.

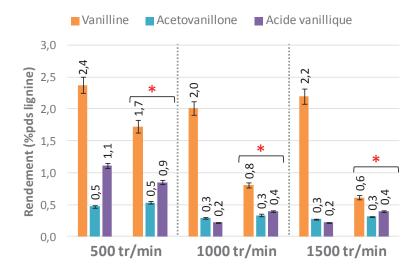


Figure 71 : Influence de la vitesse d'agitation sur les rendements en composés aromatiques (*Au/TiO₂)

Conditions: T = 150 °C, P = 40 bar, durée : 1h, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_{Lignine} = 5$ g/L

3. Influence de la pression d'air

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la pression sur la performance du Pt/TiO₂. Les résultats sont présentés dans la Figure 72. A cette fin, nous avons procédé à l'oxydation de la lignine en présence du catalyseur en faisant varier la pression d'air.

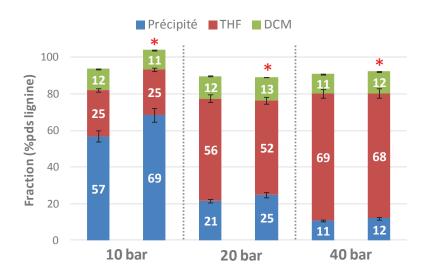


Figure 72 : Influence de la pression d'air sur le bilan massique (*Pt/TiO₂) Conditions: T = 150 °C, P = 40 bar, durée : 1h, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_{Lignine} = 5$ g/L

A 10 bar, aucun effet lié à l'emploi du catalyseur sur les proportions des fractions THF (25 %) et DCM (~11 %) n'est obtenu. Néanmoins, une quantité plus importante de précipité est récupérée en présence de catalyseur (69 %) contre 57 % sans catalyseur. A 20 et 40 bar, Pt/TiO₂ semble ne pas avoir d'incidence sur la répartition des différentes fractions par rapport

au blanc. En effet, le bilan massique montre des valeurs semblables pour le précipité (\sim 25 % : 20 bar et \sim 11 %pds : 40bar), la fraction THF (\sim 52 % : 20 bar et \sim 68 % : 40 bar) et la fraction DCM (\sim 12 % : 20 bar et \sim 11 % : 40 bar).

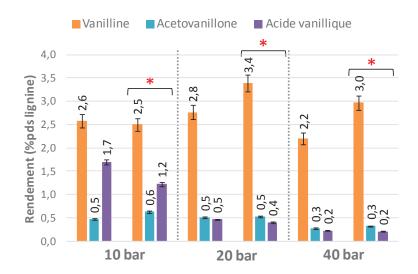


Figure 73 : Influence de la pression d'air sur les rendements en composés aromatiques (*Pt/TiO₂)

Conditions: T = 150 °C, P = 40 bar, durée : 1h, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_{Lignine} = 5$ g/L

La Figure 73 illustre les rendements en composés aromatiques obtenus dans la fraction DCM. A 10 bar, Pt/TiO_2 ne montre aucun effet sur la production de vanilline (\sim 2,5 %). Toutefois, les rendements en acide vanillique diminuent de 1,7 % à 1,2 % avec l'emploi du catalyseur. A 20 et 40 bar, le catalyseur permet d'augmenter la production en vanilline en passant de 2,8 % à 3,4 % à 20 bar et de 2,2 % à 3 % à 40 bar. L'augmentation de la pression a pour conséquence de diminuer les rendements en acide vanillique, effet amplifié par le catalyseur. Il est à noter que le Pt/TiO_2 ne montre aucune incidence sur les rendements en acétovanillone (10 et 20 bar : \sim 0,5 % et 40 bar : \sim 0,3 %).

B. Discussion

Dans le chapitre précédent nous avions montré que la concentration en soude était primordiale pour réaliser l'oxydation de la lignine. Notre étude a montré qu'une augmentation de la quantité de soude permettait non seulement d'augmenter les rendements en composés aromatiques mais aussi de permettre aux catalyseurs d'agir.

Suite aux résultats obtenus, on peut conclure que la présence de la soude est un paramètre essentiel pour permettre la dépolymérisation de la lignine et aux catalyseurs d'agir.

En effet, l'augmentation de la concentration en soude à 10 g/L permet d'observer un effet lié à leur utilisation. Cependant, la quantité de précipité est indépendante de la présence ou non de catalyseur, elle n'est modulée que par la variation de la charge en soude (\sim 50 % à 1 g/L et \sim 10 % à 10 g/L). Le catalyseur, en revanche, n'influe que sur les fractions THF et DCM.

Au/TiO₂ montre un taux de fraction DCM plus faible (11 % contre 12 %) et une fraction THF plus élevé (76 % contre 69 %) que les valeurs obtenues avec le blanc. Ces observations sont associées avec une baisse de la quantité de vanilline produite. Puisque les catalyseurs semblent ne pas avoir d'effet sur la dépolymérisation de la lignine mais plutôt sur les produits de la réaction, nous pouvons supposer que Au/TiO₂ augmente le taux de dégradation de la vanilline ainsi que d'autres produits de la réaction.

Pour supporter cette conclusion, la vanilline a été traitée en présence d'Au/TiO₂ et Pt/TiO₂ (Figure 74). L'emploi des deux catalyseurs mène à une hausse de la dégradation de la vanilline. Néanmoins, on observe une constante de dégradation plus élevée avec l'emploi du Au/TiO₂ avec une constante de vitesse de 8,9 h⁻¹ contre 0,3 h⁻¹ pour le Pt/TiO₂. De ce fait, nous pouvons affirmer que Au/TiO₂ n'est pas adapté pour la production de composés aromatiques à partir de la lignine. Contrairement au Pt/TiO₂ qui semble avoir peu d'effet sur la dégradation de ces molécules.

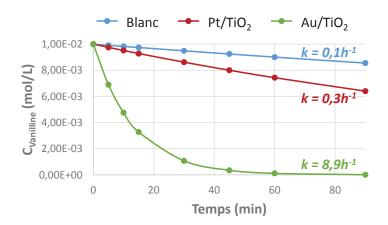


Figure 74 : Dégradation de la vanilline en présence de catalyseur Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_i = 0.01$ M

En résumé, nous avons montré les catalyseurs ne sont actifs que sur les composés de plus faible masse moléculaire. Cette conclusion est supportée par l'étude des différents paramètres réactionnels (pression, transfert de matière) où il est montré que le taux de précipité, en présence de catalyseur ne diffère jamais significativement de celui obtenu avec

le blanc. En revanche les fractions THF et DCM sont modifiées que ce soit leurs proportions ou leurs compositions.

D'un point de vue mécanistique, dans le chapitre précédent, nous avions montré que l'acétovanillone suivait les mêmes tendances que la vanilline mettant en évidence un mécanisme de formation semblables. Or lors de cette étude, quels que soient les paramètres modifiés, l'emploi du catalyseur n'a pas d'effet sur le rendement en acétovanillone. En effet, la production ne diffère jamais de celle obtenue sans catalyseur contrairement à la vanilline et l'acide vanillique. Nous pouvons donc supposer que les catalyseurs engendrent l'apparition de nouveaux mécanismes non plus initiés par la base mais par le catalyseur probablement dû à l'activation d'O₂.

Des tests d'oxydation de la lignine en présence du support seul ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de celui-ci sur la dépolymérisation (Figure 75). Les résultats obtenus montrent que la présence du TiO₂ n'a aucun effet sur la réaction. Ainsi on peut conclure que les mécanismes sont initiés par le métal présent sur le catalyseur.

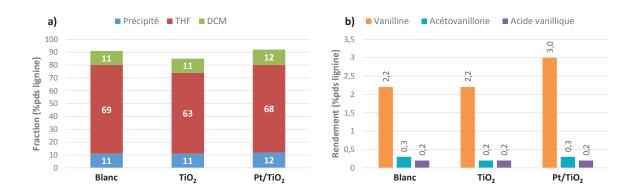


Figure 75 : Evaluation de la performance du support sur l'oxydation de la lignine a) Bilan massique, b) Rendements en composés aromatiques Conditions: $T = 150 \, ^{\circ}\text{C}$, $P = 40 \, \text{bar}$, temps : 1h, $C_{NaOH} = 10 \, \text{g/L}$, $C_{Lignine} = 5 \, \text{g/L}$

III/ Etude cinétique de l'oxydation de la lignine par le Pt/TiO₂

L'étude réalisée, dans la partie précédente, a montré que Pt/TiO₂ permettait d'augmenter les rendements en composés aromatiques, faisant de celui-ci un catalyseur intéressant dans le cadre de cette étude. Nous avons décidé de réaliser une étude cinétique sur l'oxydation de la lignine FCBA, SEL et PEL en présence de Pt/TiO₂. Le but de ces travaux est de montrer les effets du catalyseur et de la nature de la lignine.

Il a été montré dans le chapitre IV que les lignines FCBA, SEL et PEL étaient les plus intéressantes dans le cadre de la valorisation de la lignine en composés aromatiques. Pour rappel, les lignines FCBA et SEL sont issues de bois résineux essentiellement composées d'unités guaiacyles tandis que la lignine PEL est originaire d'un bois de type feuillus contenant des unités guaiacyles et syringyles (Figure 76).

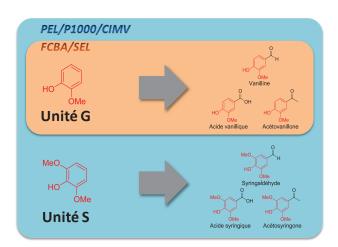


Figure 76 : Produits issus de la dépolymérisation des différentes lignines

A. Bilan massique

Cette étude cinétique a été réalisée en utilisant le même protocole expérimental que celui décrit dans le chapitre IV. En effet, pour chaque lignine, 4 tests ont été effectués à des temps donnés avant d'être analysés. Les conditions employées sont : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L.

La Figure 77 illustre l'influence du temps de la réaction sur le bilan massique des résidus de la lignine. Ainsi il est montré que les bilans massiques totaux diminuent avec le temps de réaction de la même manière que l'on opère en présence et en absence de catalyseur. En

présence du Pt/TiO₂ la quantité de précipité récupérée est plus élevée après une heure de réaction que les valeurs obtenues sans catalyseur : 39 % contre 17 % pour la lignine FCBA ; 34 % contre 24 % pour la lignine SEL ; 22 % contre 13 % pour la lignine PEL. La fraction DCM montre les mêmes profiles cinétiques en présence et en absence de catalyseur. Cependant le catalyseur permet l'obtention d'une plus grande quantité de fraction DCM pour chaque lignine soit ~17 % contre ~14 % pour le blanc. Alors que la fraction THF augmentait au cours de la réaction aux alentours des 60 % pour les trois limites, l'emploi du catalyseur provoque une baisse de celle-ci à ~40 % jusqu'à 30 minutes suivie par un plateau.

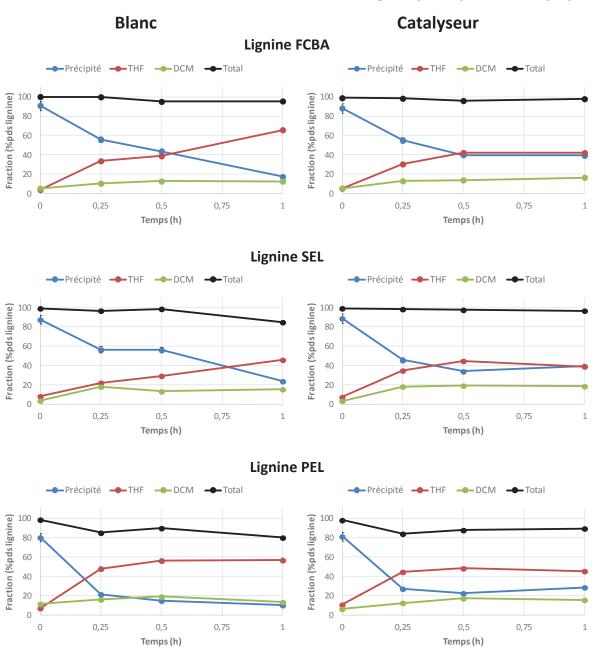


Figure 77 : Evolution du bilan massique des fractions en fonction du temps de réaction

Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

1. Analyse du précipité

Dans le but d'observer les modifications apportées par l'oxydation de la lignine sur la structure du précipité, des analyses RMN ont été réalisées, notamment des RMN ³¹P et HSQC.

a. RMN HSQC

Comme précédemment, en RMN HSQC, trois régions sont distinguées : la « zone aliphatique », la « zone aliphatique oxygénée » et la « zone aromatique ». On s'intéressera plus particulièrement aux deux dernières, plus informatives (Figure 88 à 90).

(1) Zone aliphatique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les spectres RMN des solides après la montée en température en présence de catalyseur montre la disparition des corrélations de carbohydrates (zone verte) contenus au préalable dans la lignine. Pour les trois lignines, contrairement à ce qui avait été observé, on retrouve des alcools cinnamiques (D_7 : δ_H/δ_C - 4,12/62 ppm). Ces analyses montrent la présence de toutes les liaisons inter-unités β -O-4 (A/A'/A"), β - β (B) et β -5 (C). Dans les cas de l'étude cinétique sans catalyseur, nous avions montré la disparition des liaisons β - β (B) et β -5 (C) dans le cas des lignines FCBA et PEL ainsi que des traces de liaisons β -O-4 (A/A'/A") au bout d'une heure de réaction. Or en employant le catalyseur, on retrouve encore toutes les liaisons inter-unités dans le précipité au bout d'une heure de réaction, exception faite du spectre de la lignine PEL, où les corrélations de la liaison β -5 ((C_{α} : δ_H/δ_C - 5,49/87,6 ppm ; C_{β} : δ_H/δ_C - 3,47/53,96 ppm) n'apparaissent plus après 15 minutes de réaction.

(2) Zone aromatique

Dans cette zone, on observe aussi des modifications apportées par la montée en température pour toutes lignines. Sur les spectres HSQC obtenus, la disparition des structures de types ferulate (**FA**), coumarylate (**p-CA**) et cinnamaldéhyde (**F**) est observée. A 15 minutes de réaction, les corrélations des unités **H** ($\mathbf{H}_{2,6}:\delta_{H}/\delta_{C}-7,09/129.2$ ppm) disparaissent. De plus, on observe l'apparition de corrélations correspondant aux unités **G** et **S** substituées par un groupement carbonyle ($\mathbf{G'}_{2}:\delta_{H}/\delta_{C}-7,09/129.2$ ppm ; $\mathbf{S'}_{2}:\delta_{H}/\delta_{C}-7,09/129.2$ ppm). La préssurisation du réacteur entraîne la formation de structure de types « alcène conjuguée » ($\delta_{H}:6,82-7,64$ ppm/ $\delta_{C}:122,7-129,5$ ppm) retrouvés tout au long de la réaction.

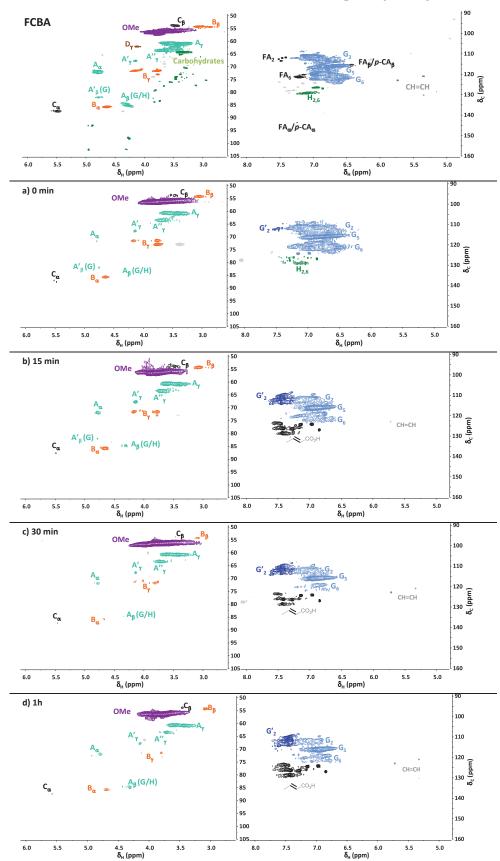


Figure 78 : Evolution du précipité issu de l'oxydation catalytique de la lignine FCBA en fonction du temps par analyse RMN HSQC

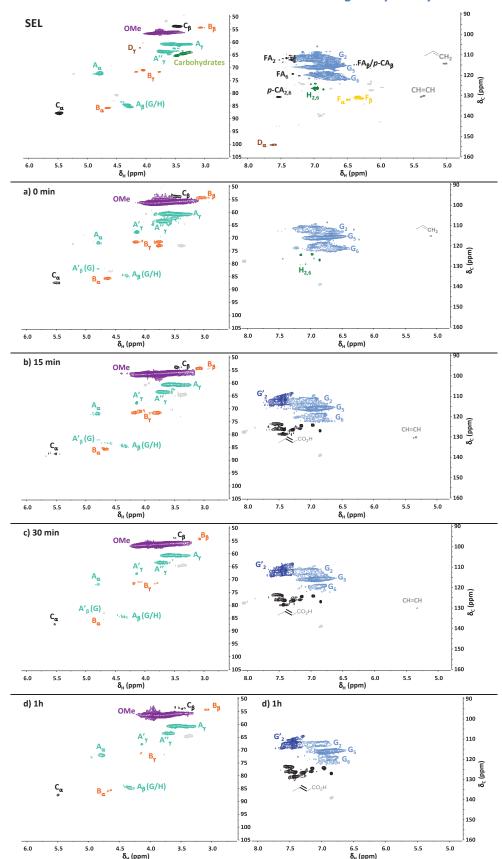


Figure 79 : Evolution du précipité issu de l'oxydation catalytique de la lignine SEL en fonction du temps par analyse RMN HSQC

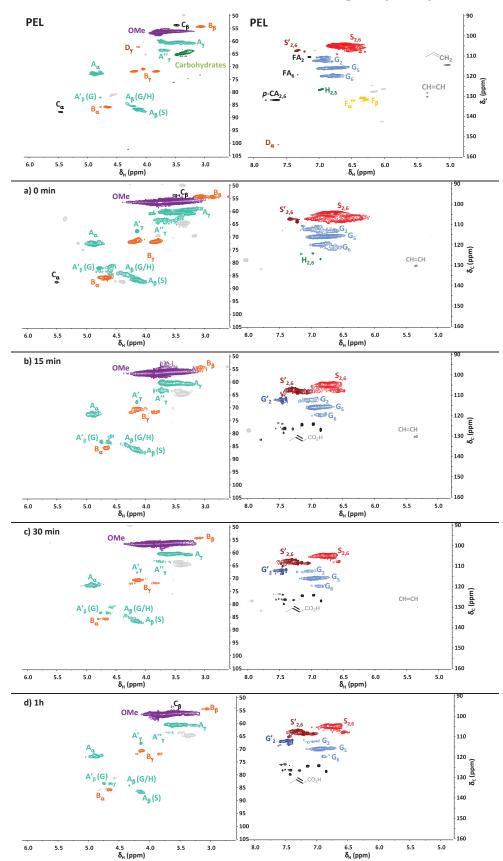


Figure 80 : Evolution du précipité issu de l'oxydation catalytique de la lignine PEL en fonction du temps par analyse RMN HSQC

b. RMN ³¹P

En complément de l'analyse RMN HSQC, nous avons procédé à l'analyse RMN ³¹P des solides obtenus après traitement du mélange réactionnel. Pour rappel, cette analyse rend possible la quantification des différents groupes d'hydroxyles présents dans l'échantillon à l'aide d'une étape de dérivatisation au préalable. Ainsi, il est possible de quantifier les hydroxyles contenus dans les groupes suivants :

- ✓ OH_{aliphatique}: hydroxyles présents dans les chaînes aliphatiques
- ✓ OH_{syringyles + unités condensées}: hydroxyles liés aux unités **S** ainsi que les unités condensées (noyau aromatique lié à un autre noyau par la position 5 du cycle)
- ✓ OH_{guaiacyles}: hydroxyles liés aux unités G
- ✓ OH_{p-hydroxyphényles}: hydroxyles liés aux unités H
- ✓ OH_{acides carboxyliques}: hydroxyles présents dans les acides carboxyliques

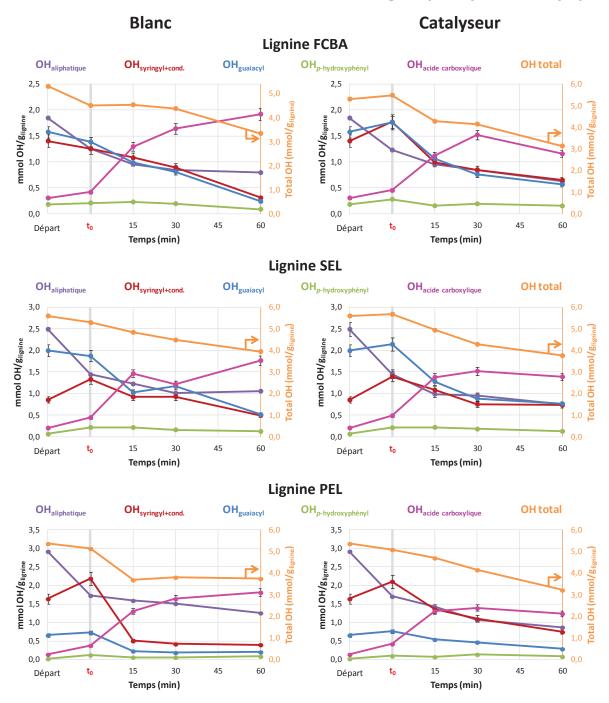


Figure 81 : Evolution des groupements hydroxyles quantifiés par RMN ³¹P après phosphitylation

La Figure 81 illustre l'évolution des concentrations des différents groupements dans le temps en fonction de la présence ou non du catalyseur. Lors de la montée en température, la présence du catalyseur ne semble affecter que les **OH**_{syringyles + unités condensées} et **OH**_{guaiacyles}. En effet, pour les autres groupes d'hydroxyles les effets obtenus restent les mêmes, à savoir :

✓ Une diminution des OH_{aliphatique} de 0,6 U_O pour la lignine FCBA, 1 U_O pour la lignine SEL et 1,2 U_O pour la lignine PEL.

- ✓ Une augmentation des OH_{acides carboxyliques} de 0,2 U_o pour la lignine FCBA et de 0,3
 U_o pour les lignines organosolv.
- ✓ Une faible modification des concentrations des $OH_{guaiacyles}$ avec des concentrations de ~1,7 U_O pour la lignine FCBA, ~2,0 U_O pour la lignine SEL et ~0,7 U_O pour la lignine PEL.

Pour les OH_{syringyles + unités condensées}, une augmentation de la concentration est observée pour toutes les lignines en présence de catalyseur. Or, sans catalyseur la lignine FCBA est la seule à montrer une baisse de la concentration laissant penser à une erreur expérimentale pour ce point.

Après avoir pressurisé le réacteur, une diminution progressive de la concentration des groupements OH_{aliphatique} (perte : 0,4 - 0,8 U₀), OH_{guaiacyles} (perte : 0,5 - 1,2 U₀) et OH_{syringyles +} unités condensées (perte : 0,7 - 1,4 U₀). On pourra noter ces chutes de concentrations correspondent à celles obtenues en absence de catalyseur. Cependant, les OH_{syringyles + unités} condensées montrent une baisse plus lente lorsque le Pt/TiO₂ est employé. En effet, après 15 minutes de réaction, ceux-ci disparaissent à hauteur de 1,7 U₀ contre 0,7 U₀ en présence de catalyseur. Ceci pourrait être lié à un changement de mécanisme d'oxydation apporté par le métal.

De plus, les groupements **OH**_{acides carboxyliques} augmentent de 1 U₀ pour les trois lignines jusqu'à 30 minutes. Alors que l'oxydation de la lignine SEL montre un plateau à 1,4 U₀, on observe une baisse de la concentration de 0,3 U₀ et 0,2 U₀. Ceci met en avant un effet du catalyseur. En effet, en absence de catalyseur la concentration de ces groupements augmente pendant toute la durée de la réaction. Ainsi, on peut noter, pour la lignine PEL, que la quantité d'hydroxyles totale diminue en présence de catalyseur tandis que celui montre un plateau à partir de 15 minutes.

2. Analyse de la fraction DCM

La Figure 82 représente le suivi cinétique des rendements en composés aromatiques pour les lignines FCBA, SEL et PEL en présence du Pt/TiO₂. Dans tous les cas, une formation rapide des molécules d'intérêts est observée.

Les rendements en syringaldéhyde augmentent rapidement à 15 minutes (5,2 %) puis plus lentement pour atteindre une valeur de 6 % après une demi-heure. En absence de

catalyseur, celui-ci montre une hausse rapide de sa production (3,9 %) jusqu'à 15 minutes suivie par une baisse jusqu'à 3,1 %.

Pour la vanilline, un rendement maximum est obtenu à 30 minutes de réaction pour la lignine FCBA (3,4 %) et SEL (5,1 %). Pour la lignine PEL, une production maximale est obtenue à 15 minutes (1,7 %) suivie par une baisse des rendements jusqu'à 1,2 % à 1h de réaction. En absence de catalyseur, un rendement maximum est obtenu à 30 minutes pour la lignine FCBA contre 15 minutes pour les lignines SEL et PEL.

En ce qui concerne l'acide vanillique, en présence de catalyseur les rendements augmentent rapidement jusqu'à 15 minutes puis plus lentement jusqu'à 1,2 % pour la lignine FCBA, 1,5 % pour la lignine SEL et 0,8 % pour la lignine PEL, alors que sans catalyseur un maximum est obtenu à 15 minutes suivi par une chute rapide des rendements.

L'acétovanillone, quant à lui, montre des rendements plus élevés avec le catalyseur pour les lignines FCBA (0,9 % contre 0,4 %) et SEL (0,5 % contre 0,9 %). Néanmoins, l'oxydation de la lignine PEL n'entraine aucune augmentation de celui-ci (0,3 %).

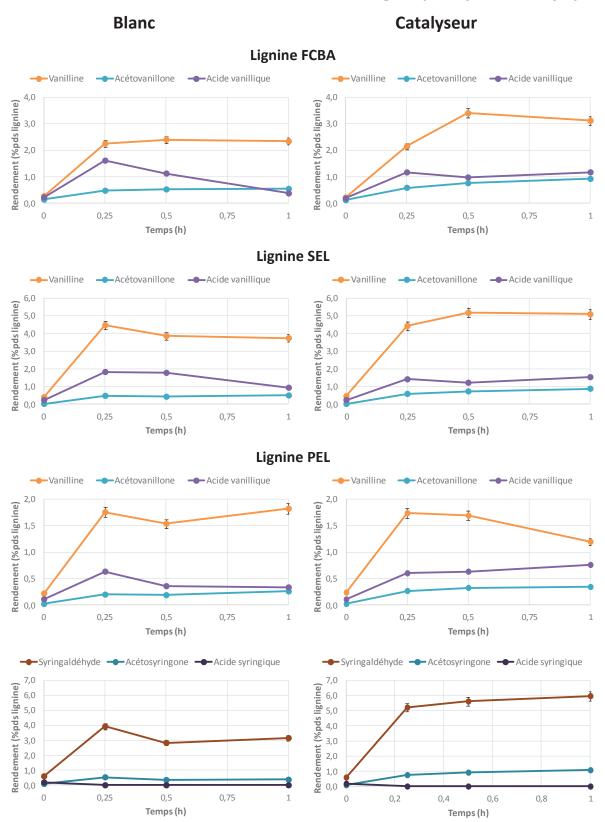


Figure 82 : Evolution de la production des composés aromatiques fonction du temps de réaction

Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

B. Discussion

Nous avons pu montrer que le catalyseur avait peu d'effet sur la lignine lors de la montée en température. En effet, la présence ou l'absence des catalyseurs ne montre aucune modification sur la répartition des fractions. Les phénomènes observés dans le chapitre précédent sur les précipités obtenus après la montée en température sont aussi remarqués avec l'emploi du catalyseur. On observe la disparition des carbohydrates et des structures de type férulates, alcool cinnamique et cinnamaldéhyde par RMN HSQC ainsi que l'augmentation des fonctions acides par des réactions de saponification.

Néanmoins, avec en RMN 31 P, on observe l'apparition de groupe hydroxyles issus des unités condensées (augmentation : 0,4 U₀ pour la FCBA, 0,5 U₀ pour la SEL et PEL). Ceci étant probablement dû à une augmentation des hydroxyles accessibles pour la réaction.

Une fois la réaction commencée, la lignine est oxydée très rapidement en présence ou non de Pt/TiO₂. Ceci est mis en évidence par l'apparition d'unités guaiacyles (**G'**) et syringyles (**S'**) oxydées observées par RMN HSQC ainsi que l'apparition de structures de type alcène conjuguée issue de l'ouverture des composés aromatiques. Précédemment, nous avons vu que les catalyseurs ne semblaient pas avoir d'incidence sur la partie précipité du mélange réactionnel. Cependant, grâce aux analyses RMN, il est remarqué que Pt/TiO₂ a une incidence sur celle-ci. En effet, la RMN HSQC révèle la présence de la quasi-totalité des liaisons interunités après 1h de réaction contrairement à ce qui a été vu en absence de catalyseur laissant penser à un ralentissement de la cinétique de la réaction. Qui plus est, la vitesse de disparition des **OH**_{syringyles+unitées condensées} est fortement diminuée par rapport à celle obtenue en absence de catalyseur.

D'autre part, Pt/TiO₂ semble diminuer la quantité de fraction THF par rapport à la réaction en absence de catalyseur. Cela se traduit par une augmentation de la part de précipité et de fraction DCM. Cependant, une baisse de la fraction THF est observée dans le cas des lignines SEL et PEL. Cet effet peut être associé à l'évolution des OH_{acides carboxyliques} (précipité) qui montre un effet semblable. Dans la partie II/B, nous avions montré que l'acide vanillique voit ses rendements diminuer en présence du Pt/TiO₂. Nous pouvons donc supposer que ce catalyseur favorise la dégradation des composés acides. Effectivement, dans la littérature, plusieurs groupes de recherches ont montré que le platine était capable de réaliser des réactions de décarboxylation¹²⁷⁻¹²⁹.

Valorisation de la lignine par oxydation catalytique

Comme nous l'avons montré avec les tests en absence de catalyseur, une production rapide des composés aromatiques est observée. Cependant, le catalyseur semble augmenter la formation des composés aromatiques. En effet, le Pt/TiO₂ permet une hausse des rendements en vanilline et syringaldéhyde.

D'autre part, comme il a été montré dans la partie II/B de ce chapitre, la dégradation de la vanilline est peu affectée par la présence du catalyseur. De la même manière, nous avons montré que la vitesse de dégradation de la syringaldéhyde n'est pas affectée par la présence du catalyseur. En effet, que ce que ce soit en présence ou non de catalyseur, on observe des constantes de vitesse de \sim 1,9 h⁻¹.

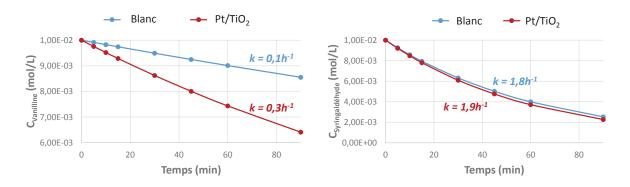


Figure 83 : Dégradation de la vanilline (droite) et de la syringaldéhyde (gauche) en présence de Pt/TiO_2 Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{NaOH} = 10$ g/L, $C_i = 0.01$ M

Ainsi, il semblerait que l'apport du catalyseur amène un mécanisme initié par le métal interférant avec le mécanisme initié par la base une fois les premières réactions de dépolymérisation effectuées. Néanmoins, en l'état de nos connaissances, les résultats de cette étude ne permettent pas de dégager une hypothèse claire pouvant expliquer les performances observées avec Pt/TiO₂. Dans le but de mieux appréhender l'effet du catalyseur, un modèle cinétique, basé sur les résultats obtenus au cours de cette thèse, a été réalisé (Cf Annexe IV).

IV/ Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué deux catalyseurs : Au/TiO₂ et Pt/TiO₂. L'objectif de cette étude étant d'augmenter la production des composés aromatiques par une oxydation catalytique. Dans un premier temps, nous avons examiné l'influence de la concentration de soude sur la performance des catalyseurs. Ainsi nous avons montré que les catalyseurs interviennent probablement dans une seconde phase après une dépolymérisation de la lignine provoquée par la soude avant de pouvoir entrer en action sur des fragments de plus faible masse moléculaire.

Par la suite, nous avons étudié l'influence d'Au/TiO₂ sur le transfert de matière. Nous avons pu montrer l'existence d'une limitation du transfert de matière liquide/solide à 1000 tr/min marquée par la baisse du rendement en vanilline. Par la même occasion, il a été mis en évidence que Au/TiO₂ n'était pas adapté pour nos objectifs. En effet, celui est trop actif et entraine la dégradation des composés aromatiques visés par cette étude.

Pt/TiO₂, quant à lui, a permis d'augmenter les rendements en composés aromatiques et notamment en vanilline, résultat probable du fait que celui-ci ne semble pas affecter la dégradation de ce composé. En revanche, l'acide vanillique semble être dégradé par ce catalyseur qui est capable de décarboxylation.

Suite à ces résultats, nous avons décidé de réaliser une étude cinétique avec Pt/TiO $_2$ en utilisant les conditions optimales retenues dans le chapitre (T = 150 °C, P_{air} = 20 bar, $C_{Lignine}$ = 5 g/L, C_{NaOH} = 10 g/L). Nous avons montré que l'emploi du catalyseur augmente la proportion de précipité obtenue et de fraction DCM. Dans le même temps, il entraîne la diminution de la fraction THF en passant de \sim 60 % sans catalyseur à \sim 40 %. Ceci est probablement dû à l'apparition d'un mécanisme initié par le métal.

Cette hypothèse est corroborée par les analyses RMN ³¹P et HSQC qui montrent une dégradation plus lente des structures de la lignine. En effet, l'emploi du catalyseur a permis de diminuer le taux de dégradation des **OH**_{syringyles+unitées condensées} et des liaisons inter-unités. D'autre part, Pt/TiO₂ accroît les rendements en composés aromatiques en affectant plus particulièrement la vitesse de formation de ces molécules.

Suite à ces observations, il est probable qu'après une première dépolymérisation provoquée par la soude, Pt/TiO₂ initie un autre mécanisme permettant d'augmenter la vitesse

Valorisation de la lignine par oxydation catalytique

de production des composés aromatiques par rapport à la vitesse de dégradation. Ce mécanisme, probablement initié par le métal, est encore inconnu à l'heure actuelle.

Valorisation de la lignine par oxydation catalytique

Conclusion générale

Cette thèse, réalisée dans le cadre de l'ANR CHEMLIVAL, vise à valoriser la lignine en composés aromatiques pour des applications dans le domaine des polymères ou de la chimie. Pour ce faire, nous avons passé en revue les différentes méthodes envisagées pour la valorisation de la lignine. L'oxydation catalytique de la lignine s'est révélée être la méthode la plus intéressante pour les objectifs du projet. En effet, cette méthode permet l'obtention de molécules fonctionnalisées (aldéhydes, acides, phénols...) dont la chimie offre de nombreuses possibilités de valorisation.

Pour débuter notre étude, nous avons caractérisé les lignines utilisées (FCBA, SEL, PEL, P1000 et CIMV) par les spectroscopies IR et RMN (¹H, ¹³C, ³¹P et HSQC). Ces analyses ont permis de confirmer la provenance des lignines et d'émettre des hypothèses sur l'aptitude de ces lignines à produire des composés aromatiques dans nos conditions de réaction.

Par la suite, nous avons mis en place un protocole expérimental d'oxydation de la lignine permettant l'analyse des différents produits de la réaction. Cette étape a été cruciale pour la suite de la thèse. Ainsi, il a été possible de développer un protocole de fractionnement du mélange réactionnel donnant accès à des bilans massiques compris entre 80 et 100 %. Ce fractionnement mène à la formation de trois fractions :

- ✓ Précipité : composés polymériques correspondant à la partie non liquéfiée de la lignine de départ
- ✓ Fraction DCM : composés aromatiques monomériques et oligomériques
- ✓ Fraction THF: composés aliphatiques issus de la dégradation des noyaux aromatiques

Suite au développement des protocoles expérimentaux, nous avons étudié l'oxydation de la lignine en absence et en présence de catalyseur (Au/TiO₂ et Pt/TiO₂). Tout d'abord, nous avons évalué l'influence des paramètres expérimentaux sur l'oxydation de la lignine FCBA (C_{NaOH}, température, pression, transfert de matière).

Ainsi, nous avons montré qu'une concentration élevée en soude est nécessaire pour permettre la dépolymérisation de la lignine et l'augmentation des rendements en composés aromatiques. D'autre part, elle permet la formation de composés de faibles masses moléculaires conduisant à l'accessibilité des produits de dépolymérisation aux catalyseurs. L'évolution des composés aromatiques, provoquée par les différents traitements appliqués à

la lignine, a permis de montrer qu'Au/TiO₂ n'est pas un catalyseur adapté pour la production de composés aromatiques dû à sa propension à les dégrader. Inversement, il a été montré que Pt/TiO₂ permet d'augmenter les rendements en molécules ciblées.

L'étude sur l'influence des paramètres expérimentaux a permis de dégager des conditions optimales pour la formation de composés aromatiques, à savoir : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, 1500tr/min, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L.

Afin d'évaluer l'influence de la nature et du procédé d'extraction, nous avons réalisé l'oxydation de cinq lignines : FCBA (procédé Kraft / Unité G), SEL (procédé type « Lignol » / Unité G), PEL (procédé type « Lignol » / Unité G et S), P1000 (procédé à la soude / Unité G et S) et CIMV (procédé CIMV / Unité G et S). En nous basant sur les analyses RMN des lignines de départ, nous avons montré que les lignines FCBA, SEL et PEL étaient plus adaptées pour la production de composés aromatiques (H_{aromatique} plus élevé, liaisons inter-unités peu dégradées par le procédé). Notamment, les lignines ayant les chaînes les plus petites permettent l'obtention des meilleurs rendements.

Ainsi, nous avons mis en avant la nécessité de choisir la source et le procédé d'extraction afin d'obtenir les meilleurs rendements en composés aromatiques.

Par la suite, des études cinétiques sur les lignines FCBA, SEL et PEL ont été réalisées en absence et en présence de Pt/TiO₂. En absence de catalyseur, nous avons démontré que les lignines composées d'un mélange d'unités **G** et **S** étaient plus sensibles à l'oxydation contrairement aux lignines de types résineux (d'unités **G**) probablement dû aux réactions de condensation (liaison par la position 5 du noyau aromatique).

L'évolution des différents composés issus de la dépolymérisation de la lignine a permis d'émettre une hypothèse sur le mécanisme d'oxydation de la lignine (Figure 84). Nous supposons que lignine est dépolymérisée à partir des groupements phénoliques accessibles (précipité), généralement présents en bout de chaînes, produisant des composés aromatiques oligomériques et monomériques (DCM) qui subissent des réactions de dégradations subséquentes (THF).

Figure 84 : Mécanisme de l'oxydation de la lignine

En présence de catalyseur, l'apparition d'un mécanisme initié par le métal est montrée par une diminution de la dégradation des liaisons inter-unités et une augmentation des rendements en composés aromatiques. Cependant, les résultats ne permettent pas de dégager une hypothèse claire sur les mécanismes en question.

Ainsi à l'issu de nos travaux, nous avons pu obtenir des rendements totaux en composés aromatiques identifiés compris entre 5 et 9 % avec un maximum de rendement en vanilline (5,2 %) avec la lignine SEL et en syringaldéhyde (6 %) avec la lignine PEL avec l'emploi de Pt/TiO₂, dans les conditions définies plus haut, correspondant aux valeurs obtenues dans la littérature.

Finalement, tout au long de cette thèse, nous avons pu observer la formation d'une grande quantité de fraction THF correspondant aux produits issus de la dégradation des molécules ciblées. Ceci met en avant l'importante perte de composés aromatiques. Bien que les acides obtenus puissent être valorisés, dans l'optique d'augmenter les rendements en composés ciblées par cette étude, il est primordial d'analyser et comprendre les problèmes liés à leurs stabilités.

Ceci pourrait être abordé en réalisant des études à l'aide de polymères modèles comportant des liaisons typiques de natures différents ou l'emploi de techniques de suivi insitu du milieu réactionnel par spectroscopie IR ou RMN.

Conclusion générale

Références bibliographiques

- 1. J.-P. Lange, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2007, 1, 39-48.
- 2. A. Brandt, J. Grasvik, J. P. Hallett and T. Welton, *Green Chem.*, **2013**, 15, 550-583.
- 3. E. M. Rubin, *Nature*, **2008**, 454, 841-845.
- 4. J. Zakzeski, P. C. A. Bruijnincx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 3552-3599.
- 5. R. J. A. Gosselink, E. de Jong, B. Guran and A. Abächerli, *Ind. Crops Prod.*, **2004**, 20, 121-129.
- 6. W. Boerjan, J. Ralph and M. Baucher, *Annu. Rev. Plant Biol.*, **2003**, 54, 519-546.
- 7. R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph and W. Boerjan, *Plant Physiol.*, **2010**, 153, 895-905.
- 8. B. Saake and R. Lehnen, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- 9. J. Ralph, K. Lundquist, G. Brunow, F. Lu, H. Kim, P. Schatz, J. Marita, R. Hatfield, S. Ralph, J. Christensen and W. Boerjan, *Phytochem. Rev.*, **2004**, 3, 29-60.
- 10. Y. Sun and J. Cheng, *Bioresour. Technol.*, **2002**, 83, 1-11.
- 11. Z. Anwar, M. Gulfraz and M. Irshad, J. Radiat. Res. Appl. Sci, 2014, 7, 163-173.
- 12. H. Sixta, A. Potthast and A. W. Krotschek, in *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 109-229.
- 13. D. Donald, in *Lignin and Lignans*, CRC Press, **2010**, pp. 1-10.
- 14. H. Janshekar and A. Fiechter, in *Pentoses and Lignin*, Springer Berlin Heidelberg, **1983**, vol. 27, ch. 7, pp. 119-178.
- 15. J.-K. Weng and C. Chapple, *New Phytol.*, **2010**, 187, 273-285.
- 16. G. Brunow, in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 151-163.
- 17. H.-R. Bjørsvik and L. Liguori, *Org. Process Res. Dev.*, **2002**, 6, 279-290.
- 18. L. B. Davin and N. G. Lewis, *Plant Physiol.*, **2000**, 123, 453-462.
- 19. D. R. Gang, M. A. Costa, M. Fujita, A. T. Dinkova-Kostova, H.-B. Wang, V. Burlat, W. Martin, S. Sarkanen, L. B. Davin and N. G. Lewis, *Chem. Biol.*, **1999**, 6, 143-151.
- 20. G. Guerriero, J.-F. Hausman, J. Strauss, H. Ertan and K. S. Siddiqui, *Eng. Life Sci.*, **2016**, 16, 1-16.
- 21. R. Hatfield and W. Vermerris, *Plant Physiol.*, **2001**, 126, 1351-1357.
- 22. J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell and D. Johnson, *Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, **2007**.
- 23. E. K. Pye, in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 165-200.
- 24. P.-C. Michel, *Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*, **1999**, base documentaire : TIB319DUO.
- 25. C. Arato, E. K. Pye and G. Gjennestad, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2005**, 123, 871-882.
- 26. N. Smolarski, High-Value Opportunities for Lignin: Unlocking its Potential, **2012**.
- 27. D. Donald and G. Göran, in *Lignin and Lignans*, CRC Press, **2010**, pp. 349-391.
- 28. J. Wildschut, A. T. Smit, J. H. Reith and W. J. J. Huijgen, *Bioresour. Technol.*, **2013**, 135, 58-66.
- 29. M. Delmas, Chem. Eng. Technol., 2008, 31, 792-797.

- 30. A. Vishtal and A. Kraslawski, *BioRes.*, **2011**, 6, 3547 3568.
- 31. L. D. Clements and D. L. Van Dyne, in *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 115-128.
- 32. G. Rødsrud, M. Lersch and A. Sjöde, Biomass and Bioenergy, 2012, 46, 46-59.
- 33. F. G. Calvo-Flores and J. A. Dobado, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1227-1235.
- 34. H. Chung and N. R. Washburn, *Green Materials*, **2013**, 1, 137-160.
- 35. E. Ten and W. Vermerris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132, n/a-n/a.
- 36. A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison, R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A. K. Naskar, J. N. Saddler, T. J. Tschaplinski, G. A. Tuskan and C. E. Wyman, *Science*, **2014**, 344.
- 37. P. C. Rodrigues Pinto, E. A. Borges da Silva and A. E. Rodrigues, in *Biomass Conversion*, eds. C. Baskar, S. Baskar and R. S. Dhillon, Springer Berlin Heidelberg, **2012**, ch. 12, pp. 381-420.
- 38. M. P. Pandey and C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.*, **2011**, 34, 29-41.
- 39. B. Joffres, D. Laurenti, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard and C. Geantet, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles*, **2013**, 68, 753-763.
- 40. A. Toledano, L. Serrano and J. Labidi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2012**, 87, 1593-1599.
- 41. X. Erdocia, R. Prado, M. Á. Corcuera and J. Labidi, *Biomass and Bioenergy*, **2014**, 66, 379-386.
- 42. B. Joffres, C. Lorentz, M. Vidalie, D. Laurenti, A. A. Quoineaud, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard and C. Geantet, *Appl. Catal. B*, **2014**, 145, 167-176.
- 43. S. Kang, X. Li, J. Fan and J. Chang, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 27, 546-558.
- 44. C. Xu, R. A. D. Arancon, J. Labidi and R. Luque, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7485-7500.
- 45. J.-P. Vidal, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- 46. N. J. Walton, M. J. Mayer and A. Narbad, *Phytochemistry*, **2003**, 63, 505-515.
- 47. C. Crestini, M. C. Caponi, D. S. Argyropoulos and R. Saladino, *Bioorg. Med. Chem.*, **2006**, 14, 5292-5302.
- 48. C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi and R. Saladino, Catal. Today, 2010, 156, 8-22.
- 49. R. Ma, Y. Xu and X. Zhang, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 24-51.
- 50. P. J. Deuss and K. Barta, Coord. Chem. Rev., 2015.
- 51. H. Lange, S. Decina and C. Crestini, *Eur. Polym. J.*, **2013**, 49, 1151-1173.
- 52. S. K. Hanson and R. T. Baker, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 2037-2048.
- 53. C. Crestini and M. D'Auria, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 7877-7888.
- 54. W. G. Forsythe, M. D. Garrett, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen and G. N. Sheldrake, *Green Chem.*, **2013**, 15, 3031-3038.
- 55. R. Katahira, H. Kamitakahara, T. Takano and F. Nakatsubo, *J. Wood Sci.*, **2006**, 52, 255-260.
- 56. R. Ma, M. Guo and X. Zhang, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 412-415.
- 57. G. Chatel and R. D. Rogers, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2014**, 2, 322-339.
- 58. H. Werhan, M. Mir Joan, T. Voitl and P. Rudolf von Rohr, in *Holzforschung*, **2011**, vol. 65, pp. 703-709.
- 59. P. C. Rodrigues Pinto, E. A. Borges da Silva and A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 741-748.

- 60. P. C. Rodrigues Pinto, C. E. Costa and A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 4421-4428.
- 61. A. W. Pacek, P. Ding, M. Garrett, G. Sheldrake and A. W. Nienow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 8361-8372.
- 62. J. D. P. Araújo, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, *Catal. Today*, **2009**, 147, Supplement, S330-S335.
- 63. J. D. P. Araújo, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2010**, 88, 1024-1032.
- 64. F. G. Sales, L. C. A. Maranhão, N. M. L. Filho and C. A. M. Abreu, *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, 62, 5386-5391.
- 65. A. Rahimi, A. Ulbrich, J. J. Coon and S. S. Stahl, *Nature*, **2014**, 515, 249-252.
- 66. P. J. Deuss, M. Scott, F. Tran, N. J. Westwood, J. G. de Vries and K. Barta, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7456-7467.
- 67. V. E. Tarabanko, N. A. Fomova, B. N. Kuznetsov, N. M. Ivanchenko and A. V. Kudryashev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1995**, 55, 161-170.
- 68. V. E. Tarabanko, D. V. Petukhov and G. E. Selyutin, *Kinet. Catal.*, **2004**, 45, 569-577.
- 69. J. C. Villar, A. Caperos and F. García-Ochoa, *Wood Sci. Technol.*, **2001**, 35, 245-255.
- 70. Y. Zhao, Q. Xu, T. Pan, Y. Zuo, Y. Fu and Q.-X. Guo, *Appl. Catal. A*, **2013**, 467, 504-508.
- 71. J. A. F. Gamelas, A. R. Gaspar, D. V. Evtuguin and C. Pascoal Neto, *Appl. Catal. A*, **2005**, 295, 134-141.
- 72. A. R. Gaspar, J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin and C. P. Neto, *Chem. Eng. Commun.*, **2009**, 196, 801-811.
- 73. Y. Sik Kim, H. m. Chang and J. F. Kadla, *J. Wood Chem. Technol.*, **2007**, 27, 225-241.
- 74. T. Voitl and P. R. v. Rohr, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 520-525.
- 75. C. Zhu, W. Ding, T. Shen, C. Tang, C. Sun, S. Xu, Y. Chen, J. Wu and H. Ying, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 1768-1778.
- 76. H. Deng, L. Lin and S. Liu, *Energy Fuels*, **2010**, 24, 4797-4802.
- 77. J. Zhang, H. Deng and L. Lin, *Molecules*, **2009**, 14, 2747-2757.
- 78. H.-R. Bjørsvik and F. Minisci, *Org. Process Res. Dev.*, **1999**, 3, 330-340.
- 79. A. Rahimi, A. Azarpira, H. Kim, J. Ralph and S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6415-6418.
- 80. C. Crestini, A. Pastorini and P. Tagliatesta, J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 208, 195-202.
- 81. C. Crestini, A. Pastorini and P. Tagliatesta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2004, 4477-4483.
- 82. H. Deng, L. Lin, Y. Sun, C. Pang, J. Zhuang, P. Ouyang, Z. Li and S. Liu, *Catal. Lett.*, **2008**, 126, 106-111.
- 83. G. King and P. M. Woodward, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5785-5796.
- 84. N. A. Merino, B. P. Barbero, P. Grange and L. E. Cadús, *J. Catal.*, **2005**, 231, 232-244.
- 85. F. G. Sales, L. C. A. Maranhão, N. M. Lima Filho and C. A. M. Abreu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 6627-6631.
- 86. C. Fargues, Á. Mathias and A. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 28-36.
- 87. L. Catherine, in *Lignin and Lignans*, CRC Press, **2010**, pp. 11-48.
- 88. O. Faix, *Holzforschung*, **1991**, 45, 21-28.
- 89. N. Q. Bui, P. Fongarland, F. Rataboul, C. Dartiguelongue, N. Charon, C. Vallée and N. Essayem, *Fuel Process. Technol.*, **2015**, 134, 378-386.
- 90. O. Faix, in *Methods in Lignin Chemistry*, eds. S. Lin and C. Dence, Springer Berlin Heidelberg, **1992**, ch. 16, pp. 233-241.

- 91. G. Vázquez, G. Antorrena, J. J. González and S. Freire, *Holzforschung*, **1997**, 51, 158-166.
- 92. C.-M. Popescu, M.-C. Popescu, G. Singurel, C. Vasile, D. S. Argyropoulos and S. Willfor, *Appl. Spectrosc.*, **2007**, 61, 1168-1177.
- 93. K. K. Pandey, J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71, 1969-1975.
- 94. R. John and L. L. Larry, in *Lignin and Lignans*, CRC Press, **2010**, pp. 137-243.
- 95. J.-L. Wen, S.-L. Sun, B.-L. Xue and R.-C. Sun, *Materials*, **2013**, 6, 359-391.
- 96. M. Sette, H. Lange and C. Crestini, Comput. Struct. Biotechnol. J., 2013, 6, 1-7.
- 97. K. Lundquist, Nord. Pulp Pap. Res. J., 1992, 7, 4-9.
- 98. K. Lundquist, in *Methods in Lignin Chemistry*, eds. S. Lin and C. Dence, Springer Berlin Heidelberg, **1992**, ch. 17, pp. 242-249.
- 99. L. V. Kanitskaya, A. F. Gogotov, D. Khai and A. V. Rokhin, *Russ. J. Bioorg. Chem.*, **2012**, 38, 720-725.
- 100. D. Robert, in *Methods in Lignin Chemistry*, eds. S. Lin and C. Dence, Springer Berlin Heidelberg, **1992**, ch. 18, pp. 250-273.
- 101. Y. Pu, S. Cao and A. J. Ragauskas, *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 3154-3166.
- 102. D. S. Argyropoulos, Res. Chem. Intermed., 1995, 21, 373-395.
- 103. A. Granata and D. S. Argyropoulos, J. Agric. Food Chem., 1995, 43, 1538-1544.
- 104. Z.-H. Jiang, D. S. Argyropoulos and A. Granata, *Magn. Reson. Chem.*, **1995**, 33, 375-382.
- 105. C. Crestini and D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, 1212-1219.
- 106. J. C. del Río, J. Rencoret, P. Prinsen, Á. T. Martínez, J. Ralph and A. Gutiérrez, *J. Agric. Food Chem.*, **2012**, 60, 5922-5935.
- 107. J. Zeng, G. L. Helms, X. Gao and S. Chen, *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61, 10848-10857.
- 108. T.-Q. Yuan, S.-N. Sun, F. Xu and R.-C. Sun, *J. Agric. Food Chem.*, **2011**, 59, 10604-10614.
- 109. T.-T. You, L.-M. Zhang, S.-K. Zhou and F. Xu, *Ind. Crops Prod.*, **2015**, 71, 65-74.
- 110. P. Karhunen, P. Rummakko, J. Sipilä, G. Brunow and I. Kilpeläinen, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 169-170.
- 111. L. Zhang and G. Gellerstedt, Chem. Commun., 2001, 2744-2745.
- 112. H. Setala, A. Pajunen, P. Rummakko, J. Sipila and G. Brunow, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 1, **1999**, 461-464.
- 113. B. Gösta and L. Knut, in *Lignin and Lignans*, CRC Press, **2010**, pp. 267-299.
- 114. G. Bodenhausen and D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 69, 185-189.
- 115. S. Heikkinen, M. M. Toikka, P. T. Karhunen and I. A. Kilpeläinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4362-4367.
- 116. D. J. Peterson and N. M. Loening, *Magn. Reson. Chem.*, **2007**, 45, 937-941.
- 117. M. Sette, R. Wechselberger and C. Crestini, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 9529-9535.
- 118. K. Hu, W. M. Westler and J. L. Markley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1662-1665.
- 119. J. C. del Río, J. Rencoret, G. Marques, J. Li, G. Gellerstedt, J. Jiménez-Barbero, Á. T. Martínez and A. Gutiérrez, *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, 57, 10271-10281.
- 120. J.-L. Wen, S.-L. Sun, T.-Q. Yuan, F. Xu and R.-C. Sun, *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61, 11067-11075.
- 121. T.-T. You, J.-Z. Mao, T.-Q. Yuan, J.-L. Wen and F. Xu, *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61, 5361-5370.
- 122. X. Huang, T. I. Korányi, M. D. Boot and E. J. M. Hensen, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 2276-2288.

- 123. A. Zhang, F. Lu, R.-C. Sun and J. Ralph, *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58, 3446-3450.
- 124. A. Aouissi, S. S. Al-Deyab and H. Al-Shahri, *Molecules*, **2010**, 15, 1398.
- 125. O. Nuyken and S. Pask, *Polymers*, **2013**, 5, 361.
- 126. S. A. Wallick and K. V. Sarkanen, *Wood Sci. Technol.*, **1983**, 17, 107-116.
- 127. R. B. Santos, P. Hart, H. Jameel and H.-m. Chang, *BioRes.*, **2013**, 8, 1456-1477.
- 128. J. Gierer, Wood Sci. Technol., 19, 289-312.
- 129. G. Wu, M. Heitz and E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 718-723.
- 130. V. S. Sultanov and A. F. A. Wallis, *J. Wood Chem. Technol.*, **1991**, 11, 291-305.
- 131. M. Besson and P. Gallezot, *Catal. Today*, **2000**, 57, 127-141.
- 132. S. Chibani, C. Michel, F. Delbecq, C. Pinel and M. Besson, *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 339-350.

Références bibliographiques

Experimental section

I/ Materials

All chemicals were purchased from Aldrich Chemicals and Alfa Aesar in their highest purity. All solvents were used as supplied without further purification. Flash chromatography was performed at a pressure slightly greater than atmospheric pressure using silica (Merck Silica Gel 60, 230 - 400 mesh). Thin layer chromatography was performed on Fluka Silica Gel 60 F254.

II/ Analytical method

A. Inductively Coupled Plasma (ICP)

The metal content in the prepared catalysts were analyzed by the analytical service of the IRCELYON with the help of an ICP-OES (Activa from Horiba Jobin Yvon). Samples were dissolved and mineralized by a treatment of HCl/HNO₃, followed by complete water evaporation before heating further the residue in HCl or HNO₃

B. Elemental analyses

For C, H, O, N and S content measurements were done by SCA-ISA. Oxygen was measured after pyrolysis and quantification of CO by a specific IR detector. Carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur were measured after total combustion of the sample and quantification of CO₂, H₂O, N₂ and SO₂ by a thermal conductivity detector.

0 Ν **Empirical** C Н S Molar mass (%wt) Formula (g/mol) **FCBA** 5,3 62,5 29,1 0,1 2,1 171,36 $C_9H_{9,1}O_{3,1}N_0S_{0,1}$ SEL 66,2 6,4 26,5 0,2 0,1 161,57 $C_9H_{10,3}O_{2,7}N_0S_0$ PEL 63,0 6,5 30,0 0,1 0,1 171,15 $C_9H_{11}O_{3,2}N_0S_0$ P1000 61,8 5,6 29,5 0,9 $C_9H_{9,7}O_{3,2}N_{0,1}S_0$ 172,12 0,6 CIMV 59,9 5,7 31,9 1,4 0,1 $C_9H_{10,2}O_{3,6}N_{0,2}S_0$ 178,77

Table 12: Lignin elemental analysis

C. X-Ray diffraction

Powder X-ray diffraction patterns were obtained with a Bruker D5005 using a radiation $\text{Cu-K}\alpha$ (λ = 1.054184A°).

D. Thermogravimetric Analysis (TGA)

The lignin was thermally characterized by TGA with TGA/DSC 1 thermogravimetric analyzer from METTLER TOLEDO. The samples were analyzed as received using a heating rate of 5 °C/min from 25 to 1000 °C. Air was used as carrier gas. The water content corresponds to the weight loss at 100 °C whereas the remaining weight at 1000 °C corresponds to the ash content.

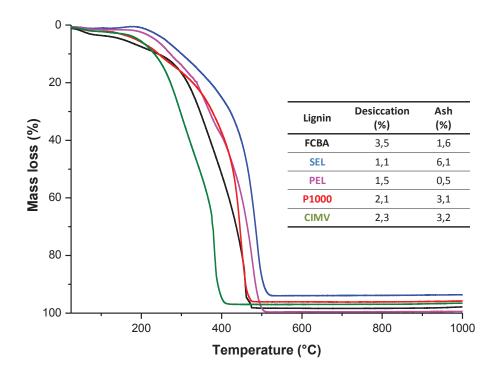


Figure 85 : Lignin TGA analysis

E. Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR)

FT-IR analyses were carried out in a transmission mode using a Vector 22 apparatus on lignin and lignin residues in order to get structural information. A mixing 2 mg of sample in 400 mg of KBr was made and pressed by a 2 tons pressure to form pellets. The range of data acquisition ran from 400 to 4000 cm⁻¹ with a 0.96 cm⁻¹ step.

F. Nuclear magnetic resonance (NMR)

NMR spectra were acquired on a Bruker AVANCE III 400MHz equipped with a BBFO probe (Z gradient). All chemical shifts were measured relatively to the deuterated solvents in case of 13 C NMR (in CDCl₃ : δ = 77.0 ppm, (CD₃)₂SO : δ = 39.7 ppm), or to the residual protic solvent for 1 H NMR (in CDCl₃ : δ = 7.26 ppm, (CD₃)₂SO : δ = 2.50 ppm). Regarding 31 P NMR, the chemical shifts were measured relatively to the product of the reaction of TMDP with water in pyridine-CDCl₃ solvent (δ = 132.2 ppm). Data are reported as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q= quartet, m = multiplet) and coupling constants (J in Hz), integration and assignments in that order.

1. Phosphorous NMR

The characterization and quantification of hydroxyl groups in lignin were made using previously developed methods. In these techniques, phosphytilation is carried out before NMR analysis. TMDP was used as reagent enabling quantification of different OH groups (phenol, aliphatic, carboxylic). Samples were accurately weighted (c.a. 30 mg) and dissolved in 0.5 mL of a solution of cyclohexanol (3.95mg/g_{solution}) in a combination of pyridine and DMF (v/v:1/1). Then 200 mg of CDCl₃ and 100 mg of TMDP were added.

2. ¹H NMR

For ¹H NMR analysis, around 8mg of sample were dissolved in 0.6 mL of a solution containing TKS (Concentration: 0.04 mg/g_{solution}) in DMSO-d⁶.

3. ¹³C and HSQC NMR

As for the 13 C and HSQC NMR analysis, 50 mg of sample were weighted and dissolved in 600 mg of DMSO-d⁶. For 13 C experiments, 0.1 mL of a solution containing tetramethylthiourea (40 mg/g_{solution}) and Fe(acac)₃ (4 mg/g_{solution}/relaxing agent) were added to the sample. All the acquisitions were done at 50 °C for at least one night (13C: 11000 scans; HSQC: 48 scans).

G. GC-FID

GC analyses were performed on a Shimadzu GC-2010 chromatograph equipped with a FID detector, a AOC-20i+ autosampler and a Phenomenex Zebron ZB-5HT column (cross-linked of 5 % Phenyl – 95 % dimethylpolysiloxane, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Nitrogen was used as carrier gas.

GC conditions: 60 °C for 2 Min / Heat up to 150 °C (rate 30 °C/min) / Heat up to 200 °C (rate 2 °C/min) / Heat up to 300 °C (rate 10 °C/min) / 300 °C for 2 Min

H. GC-MS

The mass spectra were obtained on a Shimadzu GC-MS-QP2010S equipped with a AOC-20i+ autosampler and a Sulpelco SLB-5MS column (5% Phenyl - 95 % dimethylpolysiloxane, $30m \times 0.25mm \times 0.25\mu m$). Helium was used as carrier gas. The GC conditions applied are those used for the GC-FID.

I. LC-MS

LC-MS analysis was conducted on a Shimadzu LCMS-2020. A Luna Phenyl-hexyl , $3\mu m$, 100A, 250x2.5mm column. The mobile phase is made of : water (A), acetonitrile (B) and methanol (C). Solvent C is maintained at 10 %. Solvent B was maintained for 30 min at 5 %, then increased at 30 % for 25 min, 80 % for 30 min and finally kept at 80 % for 20 min. Then the solvent B is set at 5 % to prepare the next analysis. The flow rate is set at 0.5 mL/min.

III/ Lignin sample

For this study, five lignin samples from different biomass source and extraction process were evaluated.

The commercially available Protobind™ lignin was produced by ALM India. It was extracted from wheat straw by a soda process.

The CIMV Biolignin™ was provided by the supplier. It was extracted by the CIMV process from wheat straw.

Another lignin sample was provided by the FCBA (Institut Technologique Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement). It was extracted from a Kraft black liquor originated from a pinus pinaster by the following procedure:

The highly alkaline black liquor was neutralized with CO₂ by bubbling to precipitate lignin. After centrifugation, the recovered solid has a purity of 60 %. It was washed by dispersing it in a 2 %wt H₂SO₄ followed by centrifugation. After three purification cycles and drying, a purity of 92 % was achieved.

Two ethanol-organosolv lignin were prepared from aspen (PEL) and abies (SEL) woods by process described by Wildschut et *al.* and performed by Kuznetsov et *al.*²⁴.

In a batch reactor, a suspension of milled wood in 60 % aqueous ethanol (1 g biomass/10 mL liquid) was heated at 190-195 °C for 2h. Then, the reaction mixture was cooled to 4 °C and filtrate to remove the solid residue. The precipitate was washed several times with aqueous ethanol. The filtrate (organosolv liquor) and washings were combined. The dissolved lignin was precipitated upon dilution with water. The yields of lignin obtained for aspen and abies wood were, respectively, 10 %wt and 7 %wt related to the wood engaged.

IV/ Catalysts

Throughout this study, three catalysts were evaluated: 1 % Au/TiO₂ and 3,5 % Pt/TiO₂.

The gold catalyst was purchased from Strem Chemicals. The Pt catalyst was prepared from commercially available support: DT51 TiO₂, supplied by Millenium (now Cristal), using deposition–precipitation method in aqueous media¹³³. The support was slurried in water (70 mL), and a desired amount of K_2PtCl_4 solution was added to this suspension. The pH value was set to 11 by addition of solid KOH. The suspension was heated at 80 °C for 1h. The mixture was cooled and filtered. The solid was washed with water until the pH of the filtrate drops to 7. Then it is dried, reduced under hydrogen flow (flow rate: 60 mL/min; heating rate: 2 °C/min up to T= 300 °C; t=3 h at T=300 °C). Finally, after cooling ang purging with Ar, and finally passivated in 1 % O_2/N_2 .

Table 1 : Catalyst's properties

Catalyst	% Metal/catalyst	S_{BET} (m ² /g)
Au/TiO ₂	1	40
Pt/TiO ₂	3,56	90

V/ Lignin catalytic oxidation

A. Batch

Oxidation experiments were carried out in a 300 mL batch reactor (Top Industries) equipped with 260 mL air ballast. Pressure transmitters (Keller PR33 with a converter Keller K-104) are used either to follow the pressure in the reactor and the oxygen consumption in the ballast.

A 150 mL solution of lignin and sodium hydroxide is prepared and introduced into the reactor. The reactor was closed and flushed 3 times with Ar. Then, the reactor was heated up to the desired temperature. As soon as the reaction temperature was reached, O_2 was added at the desired pressure (time = 0h). The ballast was opened to maintain the pressure during all the experiment inside the reactor. After a given period of time, the experiment was stopped by cooling the reactor with an ice bath. Before opening the reactor, gases were collected in 1L tedlar bag and analyzed by GC-TCD.

B. Analytical procedure

The complexity of the reaction mixture encouraged us to design a protocol allowing evaluation of the transformation that occurred during the reaction. After filtration of the catalyst, a solution of HCl (10 %) was added to 50 mL of the reaction mixture in order to precipitate non liquefied part of lignin. The resulting precipitate was separated by centrifugation for 10 min at 4000rpm and then washed with a solution of HCl (10 %) two times. Then, it is dried under vacuum giving a so-called "precipitated". The supernatant solution was extracted with DCM (100 mL x 3) to recover the aromatics produced. The remaining aqueous phase was dried and resolubilized with THF to remove salts. This fractionation allowed careful analyses of different fractions by complementary techniques.

C. Lignin oxidation products dégradation

The reactor was closed and flushed 3 times with Ar. Then, the reactor was heated up at the desired temperature. As soon as the reaction temperature was reached, O_2 was added to the desired pressure (time=0h). The ballast was opened to maintain the pressure during all the experiment inside the reactor. Samples were taken throughout the reaction to follow its progress. Before analysis, they were filtered (through a 0.45 mm polyvinylidene fluoride

Experimental section

membrane) and diluted with water. The experiment was stopped by cooling the reactor with an ice bath.

The samples were analyzed on the same Shimadzu LCMS-2020 as before with A Luna PFP (3 μ m, 100A, 250x2.5mm) column. The mobile phase was made of: water (80 %), acetonitrile (10 %) and methanol (10 %). The flow rate is set at 0.3 mL/min.

Experimental section

- 1. J. Wildschut, A. T. Smit, J. H. Reith and W. J. J. Huijgen, *Bioresour. Technol.*, 2013, 135, 58-66.
- 2. H. Ait Rass, N. Essayem and M. Besson, ChemSusChem, 2015, 8, 1206-1217.
- 3. I. Moreno, I. Tellitu, E. Domínguez and R. SanMartín, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 2002, 2126-2135.
- 4. C. Crestini and M. D'Auria, *Tetrahedron*, 1997, 53, 7877-7888.
- 5. A. Abad, C. Agulló, M. Arnó, A. C. Cuñat, B. Meseguer and R. J. Zaragozá, *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 5100-5106.
- 6. R. Katahira, H. Kamitakahara, T. Takano and F. Nakatsubo, *J. Wood Sci.*, 2006, 52, 255-260.

I/ Introduction

De nos jours, les réactions de couplage C-C sont devenues incontournables dans le domaine de la chimie comme peut le démontrer l'obtention du Prix Nobel de Chimie en 2010 par Heck, Negishi et Suzuki pour leurs travaux sur les « couplages C-C catalysés au palladium dans la synthèse organique », notamment sur les composés aromatiques. En effet, ces dernières décennies, le développement de nombreux systèmes catalytiques a rendu possible la synthèse de nombreux composés naturels utilisés dans les industries pharmaceutiques¹⁻³ (Figure 86).

Figure 86 : 2 étapes de la synthèse (couplage de Suzuki) de la Dragmacidin D (antiviral d'organismes marins)³

Néanmoins ces réactions, bien que très utilisées, souffrent de nombreux inconvénients tels que :

- l'utilisation de solvants dangereux
- les nombreuses étapes de préparation nécessaires aux synthèses des réactifs (protection/déprotection et fonctions réactives) et des catalyseurs
- la génération de co-produits et sels métalliques peu valorisables

Qui plus est, le problème de la provenance des matières premières se rajoute à ces problématiques. Pour résoudre ces différents problèmes, de grands efforts ont été investis dans la recherche de système environnementallement plus acceptable. Parmi ceux-ci, on peut noter l'utilisation de l'eau pour remplacer les solvants organiques classiques, l'emploi de composés biosourcés ou encore l'usage de nouvelles méthodes de synthèses telles que le

couplage décarboxylant ou l'activation de liaison C-H permettant de réduire les sousproduits⁴⁻⁷.

Dans le contexte du projet CHEMLIVAL visant à valoriser les composés issus de la transformation de la lignine, nous proposons d'explorer l'activation C-H comme voie de synthèse alternative pour la chimie fine. Comme il a été montré plus tôt dans ce manuscrit, la dépolymérisation de la lignine entraîne la formation de molécules aromatiques fonctionnalisées. L'objectif de ce travail est de tirer parti de ces fonctions pour réaliser des couplages C-C sélectifs constituant ainsi une voie de valorisation de composés aromatiques issus de la lignine (Figure 87).

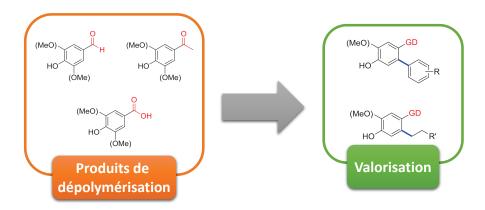


Figure 87: Valorisation de la lignine par activation C-H

A. Activation C-H: Etat de l'art

L'activation C-H est une réaction permettant de cliver les liaisons C-H, longtemps considérées comme inertes, sous l'action d'un métal de transition M et ainsi former des liaisons C-C via la formation de liaison C-M^{8,9}. La possibilité de pouvoir introduire une fonction directement à la place des liaisons C-H, abondantes en chimie organique, montre le grand potentiel de ce nouvel outil dans l'optique d'obtenir une chimie plus verte⁸⁻¹⁴. En effet, cette méthode pourrait changer les stratégies de synthèses et par là-même réduire le nombre d'étapes utilisées et ainsi réduire l'utilisation de nombreux réactifs¹⁵⁻¹⁸. On peut citer, en exemple, la synthèse totale de la Dragmacidin D réalisé par Itami et *al.* où le nombre d'étapes de préparation a été diminué par l'emploi de trois étapes d'activation C-H¹⁹ (Figure 88).

Figure 88 : Synthèse de la Dragmacidin D¹⁹

L'activation C-H est un outil très récent. En effet, elle a été rapportée pour la première fois en 1965 par Chatt et Davidson où ils montrèrent l'existence d'un équilibre entre deux complexes de ruthénium (0) par l'intermédiaire d'une activation de liaison C-H. En effet, le complexe est capable de cliver un proton du naphtalène auquel il est coordiné grâce aux liaisons π de celui-ci pour donner un complexe σ -coordiné^{20, 21} (Figure 89).

Figure 89: Première activation C-H rapportée par Chatt et Davidson^{20, 21}

Depuis cette découverte, de nombreux groupes de recherche ont travaillé sur cette thématique. Ces études ont montré que l'activation C-H pouvait se produire suivants quatre mécanismes différents¹⁴(Figure 90) :

- Addition oxydante avec un centre métallique riche en électron (a)
- Métathèse de liaison σ (b)
- Activation électrophile avec un centre métallique pauvre en électron (c)
- Métallation assistée par une base de Lewis (généralement un hétéroatome) (d)

(a) Addition oxydante

(b) Métathèse de liaison
$$\sigma$$

$$L_{n}M + \overset{H}{R} \longrightarrow ML_{n} \overset{H}{\longrightarrow} ML_{n}$$

Figure 90: Mécanismes de l'activation C-H

Parmi ces quatre mécanismes, la métallation assistée a été beaucoup étudiée et est devenue la stratégie la plus utilisée ces dernières années¹⁰. En effet, cette méthode permet d'obtenir des réactions sélectives de par l'utilisation d'une base de Lewis capable de se coordiner au complexe et ainsi agir comme groupe directeur. De plus, des études mécanistiques plus poussées ont montré que le couplage se produisait par une étape d'activation d'une liaison C-H, relativement facile et rapide, suivie d'une addition oxydante et d'une élimination réductrice toutes deux plus lentes²²⁻²⁴. De ce fait, il en découle que l'activation C-H n'est pas limitante et qu'il est nécessaire de faciliter les étapes suivantes pour obtenir un couplage C-C⁸.

Ainsi beaucoup de systèmes capables de réaliser l'activation C-H ont été rapportés dans la littérature en utilisant différents métaux tels que le palladium²⁵⁻²⁸, le rhodium^{10, 29-32} ou encore le ruthénium. Ce dernier sera utilisé dans cette étude étant moins cher que les deux premiers³³⁻³⁵. On peut notamment citer les travaux de Chatani et Kakuichi, dans les années 90, qui ont mené à de grandes avancées dans le domaine^{10, 21, 36}. En effet, ils ont montré le premier exemple de couplage C-C par activation C-H à haut rendement par l'action d'un complexe de ruthénium (II) (Figure 91).

Figure 91 : Addition d'une oléfine sur une acétophenone

Récemment l'utilisation de complexes de ruthénium (II), plus facile à préparer et utiliser, ont permis la découverte de systèmes catalytiques efficaces moins chers dans des conditions douces ainsi que l'exploration de nouvelles réactions⁸. Généralement, ces travaux ont été menés avec des hétérocycles à base d'azote comme groupe directeur. En effet, étant de bons ligands σ-donneurs, ils rendent possible la formation de métallacycles stables. Néanmoins, leurs utilisations impliquent des étapes de synthèse supplémentaires, pour les former et les enlever, souvent très difficiles. De ce fait, l'emploi de groupement fonctionnel plus facilement manipulable tel que les carbonyles sont préférables. Or ces groupements ne donnent que des métallacycles moins stables rendant difficile la formation de liaison C-C³⁷. Depuis quelques années, des avancées ont été faites dans ce domaine par les groupes d'Ackermann et de Jeganmonhan que l'on retrouvera dans la partie résultats³⁸⁻⁴⁰.

B. Conclusion

L'activation C-H est un nouvel outil prometteur permettant l'accès à de nouvelles méthodes de synthèse. En effet, la possibilité de fonctionnaliser les liaisons C-H, considérées comme inactives jusque là, offre des perspectives intéressantes dans le domaine de la synthèse organique par l'introduction de nouvelles voies de synthèse permettant la diminution du nombre d'étapes.

Des études mécanistiques ont montré que l'activation C-H pouvait se faire selon quatre mécanismes. Parmi ceux-ci la métallation assistée est plus particulièrement utilisée puisqu'elle permet d'obtenir des réactions plus sélectives. De plus, différentes études ont mis en évidence que l'étape d'activation n'est pas l'étape limitante de la réaction signifiant que les étapes d'addition oxydante et d'élimination réductrice doivent être favorisées pour obtenir le couplage C-C. Pour ce faire, les composés azotés sont très utilisés. Néanmoins, leurs utilisations montrent de nombreux inconvénients qui pourraient être évités par l'emploi de composés carbonylés. Or le couplage C-C par activation C-H sur ces composés est très difficile étant donné qu'ils mènent à la formation d'intermédiaires peu stables.

II/ Résultats et discussion

A. Valorisation des composés « ex-lignine » : étude sur les aldéhydes aromatiques

1. Rappel bibliographique

Notre étude se base sur les travaux d'Oi et al. lesquels portent sur une arylation régiosélective en position ortho d'un groupement oxazoline par l'intermédiaire d'une activation C-H en présence d'un complexe de ruthénium en quantité catalytique⁴¹. Lors de leur étude, il a été montré qu'il était possible d'obtenir la formation de produits mono et disubstitués avec des rendements compris entre 11 % et 100 % suivant les conditions de réaction et les substituants engagés dans la réaction (Tableau 13). En effet, il est possible d'orienter la sélectivité vers la mono ou la di-arylation en fonction des substituants et de leurs positions sur le noyau aromatique (entrées 3, 4 et 5) malgré que la réaction tende plutôt vers les composés disubtitués (entrées 1 et 2). On peut aussi noter que l'encombrement stérique autour du groupement directeur à une importante influence (entrées 6 et 7). En effet, l'ajout de deux groupements méthyles sur le groupement directeur diminue énormément le rendement de la réaction.

Annexe I : Activation et fonctionnalisation de liaison C-H par catalyse au ruthénium Tableau 13: Arylation d'aryloxazoline par catalyse au ruthénium⁴¹

Entrée	Aryloxazoline	Equivalent de 2	Conv. (%)	Ratio (3a : 3b)
1	HON	1,2	60	25 :75
2	н 1а	2,5	100	0:100
3	H ON 1b	1,2	59	15 : 85
4	H ON 1c	1,2	73	85 : 15
5	F ₃ C H O H 1d	1,2	91	100 :0
6	H ON 1e	1,2	62	31 : 69
7	H 1f	1,2	11	100 :0

2. Réaction modèle : arylation de la benzaldéhyde

Dans le but de valoriser les composés issus de la dépolymérisation de la lignine, nous avons choisi, par analogie avec les travaux cités ci-dessus, de substituer la fonction oxazoline celle-ci étant un aldéhyde masqué. Pour cela, nous avons évalué le système développé par Oi et *al.* sur des aldéhydes aromatiques étant potentiellement issues de la dépolymérisation de la lignine (Tableau 14).

Annexe I : Activation et fonctionnalisation de liaison C-H par catalyse au ruthénium Tableau 14 : Evaluation du système d'Oi et al

$$R = OMe$$

$$R =$$

Entrée	Réacti	ifs	Conv. (%)	Ratio (3a : 3b)
1	ON N	2	100	0:100
2	R	2	70	0:0
3	R II OMe	2	0	0:0

Après avoir reproduit la réaction rapportée dans l'étude d'Oi et *al.* et après avoir obtenu les mêmes résultats (entrée 1), nous avons testé celle-ci avec différentes aldéhydes. Bien que la conversion soit non nulle, aucun produit issu du couplage entre l'aldéhyde et le bromobenzène n'est observé (entrée 2). A la place, nous obtenons des produits issus de la condensation (10 %) de l'aldéhyde avec elle-même ainsi que des composés provenant de la réduction (30 %) et de la décarbonylation (30 %) de ceux-ci. Cela montre que les aldéhydes sont trop réactives et trop fragiles dans les conditions de la réaction. En effet, le groupe de Simon et *al.* a rapporté une étude sur la dimérisation des aldéhydes avec un système catalytique proche de celui utilisé ci-dessus⁴² dans laquelle ils obtiennent des rendements compris entre 45 % et 92 % avec de faible quantité d'alcool benzylique (Figure 92).

Figure 92: Condensation des aldéhydes par le système développé par Simon et al. 42

Cela tend à montrer que la température de travail est trop élevée pour les aldéhydes. Dans un second temps, nous avons utilisé des esters aromatiques étant potentiellement issus de la transformation de la lignine (entrée 3). Par ce changement, les problèmes de stabilité ont été résolus. Néanmoins, aucun couplage n'a été observé avec ces composés. Pour rappel, des études mécanistiques ont montré que l'activation de la liaison C-H n'est pas l'étape limitante de la réaction²²⁻²⁴. On peut en conclure que le problème viendrait de l'étape de

l'addition oxydante. En effet, il semblerait que l'oxygène, ayant peu d'affinité avec le ruthénium, ne permette pas l'aboutissement de cette étape (Figure 93).

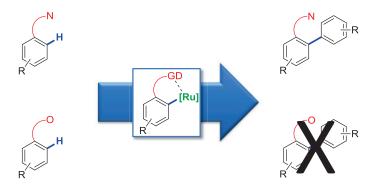


Figure 93 : Couplage C-C par activation C-H suivant le groupe directeur

B. Valorisation des composés « ex-lignine » : étude sur les esters aromatiques

1. Etude de la combinaison de deux systèmes : couplage décarboxylant et activation C-H

a. Rappel bibliographique

Au sein de notre laboratoire, des travaux antérieurs ont été effectués sur le couplage croisé décarboxylant pour la synthèse de biaryles et stillbènes avec un système catalytique à base de palladium et de cuivre⁴³. Le but étant de développer un système catalytique vert tout en se servant d'acides carboxyliques qui sont des composés peu chers, biosourcés et faciles à manipuler. Le mécanisme du système développé est présenté dans la Figure 94. Le cuivre (I) joue un rôle très important car il permet d'effectuer la décarboxylation des acides constituant ainsi la première étape de la réaction par la formation d'espèces aryles-cuivre. Après transmétallation de ces espèces avec le palladium (II), on retrouve une espèce palladium-biaryles qui subit par la suite une élimination réductrice pour former le produit de couplage attendu. Le système catalytique montre des réactions d'homocouplage et de protodécarboxylation qui mènent à la formation de composés non désirés. Malgré cela, il est possible d'obtenir des rendements allant jusqu'à 70 % pour les produits issus du couplage croisé.

Annexe I : Activation et fonctionnalisation de liaison C-H par catalyse au ruthénium

$$\begin{array}{c} O_2N \\ O_$$

Figure 94 : Mécanisme du couplage décarboxylant⁴³
Conditions de référence: PdCl₂ (0,2 éq.), Cu(OH)₂ (0,75 éq.), PPh₃ (0,4 éq.), K₂CO₃ (0,5 éq.) dans le DMSO anhydre à 130 °C pendant 15h.

b. Arylation d'un ester aromatique par la combinaison de couplage décarboxylant et d'activation C-H

En se basant sur les travaux d'Oi et *al.* et les travaux réalisés au sein de notre laboratoire, nous avons tenté de coupler ces deux systèmes. Le principe se baserait sur une décarboxylation d'un acide carboxylique pour former des espèces aryles-cuivre qui, par la suite, subirait une transmétallation avec le complexe de ruthénium pour ensuite procéder au couplage croisé par élimination réductrice (Figure 95).

Figure 95: Principe du couplage décarboxylant/Activation C-H

Nous avons réalisé un test avec le 2-aryloxazoline et l'acide nitrobenzoïque, connu pour être très facilement décarboxylé en présence de cuivre et de ruthénium (Figure 96)⁴⁴. Dans un

premier temps, la réaction a été effectuée à 120 °C. Nous n'avons observé aucun produit de réaction (couplage et décarboxylation). La température a donc été augmentée à 150 °C pour permettre la formation de composé aryle-cuivre nécessaire au couplage. Suite à ce changement, la formation de nitrobenzène a été détectée montrant ainsi que l'étape de décaboxylation a lieu. Néanmoins, aucun produit de couplage n'est remarqué signifiant que la transmétallation n'a pas eu lieu.

Figure 96: Couplage entre le 2-aryloxazoline et l'acide nitrobenzoïque

2. Evaluation d'un second système catalytique

a. Rappel bibliographique

Alors que nous étions en cours de réalisation de nos essais, les groupes de Jeganmohan et Ackermann ont publié, séparément, un système similaire permettant l'addition sélective d'un alcène activé (délocalisation de la densité électronique par la présence d'un groupement électroattracteur) en ortho d'un carbonyl aromatique par l'intermédiaire d'un complexe de ruthénium, de $Cu(OAc)_2$, d' $AgSbF_6^{38-40}$ (Tableau 15). Dans un premier temps, la réaction est initiée par le retrait d'un chlore par le sel d'argent permettant au ruthénium de se coordiner en ortho du groupement directeur et, dans le même temps, de procéder à l'activation C-H. Par la suite, l'alcène vient se rajouter à la sphère de coordination pour ensuite procéder au couplage C-C par une β -élimination d'hydrure. L'augmentation du rendement de la réaction a été effectuée par un ajout d'une fonction 1,3-dioxol comme groupe directeur en plus de l'ester. En effet, à quelques exceptions près, le couplage a lieu à la position la plus encombrée. Cela tend à confirmer que l'oxygène n'est pas le meilleur groupe directeur comme nous l'avons suggéré précédemment.

Annexe I : Activation et fonctionnalisation de liaison C-H par catalyse au ruthénium Tableau 15 : Addition sélective d'un alcène par activation C-H

b. Evaluation du système de Jeganmohan et al.

Ce système, permettant l'utilisation de carbonyl comme groupe directeur, a été tésté sur des composés pouvant potentiellement être issus de la lignine après avoir reproduit la réaction sur les composés utilisés dans l'étude (entrées 1 et 3). Nous avons évalué ce système pour effectuer une arylation en substituant l'acrylate d'éthyle par du bromobenzène. Nous n'observons aucun produit de couplage et récupérons nos composés de départ (entrée 2). La réaction étant seulement étudiée par Jeganmohan et al. sur les alcènes, nous avons utilisé le cinnamate de méthyle qui est un composé biosourcé et aussi activé (entrée 4). Néanmoins, aucun produit de couplage n'est détecté probablement dû à l'encombrement stérique.

Tableau 16: Evaluation du système de Jeganmohan (équation [1])

Entrée	Réactifs		Rdt. (%)
1	4b	CO ₂ Me	70
2	4b	Br	0
3	4b		10
4	4b	CO ₂ Me	0

III/ Conclusion

Pour rappel, l'oxydation de la lignine mène à la formation de molécules comportant des fonctions carbonyl (aldéhyde, acide carboxylique). Dans l'optique de valoriser ces produits pour des applications en chimie fine, nous avons étudié l'application de l'activation C-H. Pour cela, différents systèmes catalytiques ont été évalués pour l'arylation des aldéhydes aromatiques avec du bromobenzène, dans un premier temps. L'usage des aldéhydes s'est montré être préjudiciable pour ces systèmes de part sa grande réactivité et sa faible stabilité (réactions non désirées : condensation, décarbonylation). Pour pallier à ces problèmes, l'arylation des esters aromatiques a alors été envisagée. Néanmoins, aucun couplage n'a été observé possiblement dû au fait que l'oxygène ne soit pas un assez bon groupe directeur en raison de son faible pouvoir coordinant au Ru. Dans un second temps, nous avons tenté de coupler le système d'Oi et al. avec le système de couplage décarboxylant développé dans notre laboratoire. Bien qu'il y ait eu décarboxylation de l'acide aromatique aucun produit de couplage n'a été détecté. En effet, il semblerait que la transmetallation entre le ruthénium et le cuivre n'a pas lieu, tout du moins dans nos conditions réactionnelles. En effet, l'étape de la décarboxylation est très sensible à la présence d'eau pouvant privilégier la formation des produits de décarboxylation et ainsi empêcher l'étape de transmétallation.

Au cours de notre étude, les groupes de Jeganmohan et Ackermann ont publié, séparément, une étude sur l'activation C-H sur des esters aromatiques avec des alcènes activés. En se basant sur ces travaux, nous avons tenté de procédé à une arylation de ces esters sans succès. Puis nous avons utilisé du cinnamate de methyl, composé biosourcé, ayant une fonction alcène activée. Nous n'observons pas de produits de couplage montrant ainsi que les alcènes disubstitués ne sont pas appropriés pour cette réaction.

Depuis quelques années, il a été montré qu'il était possible d'activer, de façon semblable aux liaisons C-H, les liaisons éthers telles que les fonctions méthoxy (Figure 97)⁴⁵⁻⁴⁹. Ceci pourrait constituer une solution intéressante pour la valorisation des composés issus de la transformation de la lignine étant donné le nombre important de fonctions éthers présents dans ces produits. De plus, on peut aussi citer l'utilisation de complexe de Rh capable de procéder à une activation C-H sélective¹⁰.

Figure 97 : Activation de liaison C-O

IV/ Partie expérimentale

All glassware was base-, acid- and water-washed and dried in oven. All experiments were realized under argon atmosphere. The qualitative and quantitative analysis of the reactants and the products was made by Gas Chromatography. Conversions and selectivities were determined by GC with the help of dodecane as internal standard. All chemicals were purchased from Aldrich Chemicals in their highest purity. All solvents were used as supplied without further purification.

A. GC-FID (Gas Chromatography)

GC analyses were performed on a Shimadzu GC-2010 chromatograph equipped with a FID detector, a AOC-20i+ autosampler and a Phenomenex Zebron ZB-5HT column (cross-linked of 5 % Phenyl – 95 % dimethylpolysiloxane, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Nitrogen is used as carrier gas.

GC conditions: Hold at 60 °C for 2 Min / Heat up to 200 °C (rate 30 °C/min) / Hold at 300 °C for 4min.

B. GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)

The mass spectra were obtained on a Shimadzu GC-MS-QP2010S equipped with a AOC-, 20i+ autosampler and a Sulpelco SLB-5MS column (5 % Phenyl - 95 % dimethylpolysiloxane, $30m \times 0.25mm \times 0.25\mu m$) with He as carrier gas was used. The same analysis conditions as GC-FID were applied.

C. C-H activation

1. Cross-coupling reaction of 2-aryloxazolines with bromobenzene⁴¹

In a 25 mL two-necked-flask, 1 (74.0 mg; 0.503 mmol), **2a** (196.2 mg; 1.25 mmol), K_2CO_3 (138.6 mg; 1.0 mmol), PPh₃ (13.1 mg; 0.05 mmol), and $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ (6.3 mg; 0.0126 mmol) were introduced with 1 mL of anhydrous NMP. The solution was stirred for 20h at 120

°C under argon. Then, it was allowed to cool to room temperature. After the reaction mixture was diluted with 30 mL petroleum ether washed with water (20 mL x 3). The organic phase dried over MgSO₄ and concentrated under vacuo.

2. Decarboxylative coupling/Activation C-H

In a round-bottom flask, **4** (74.0 mg; 0.503 mmol), **5** (503.8 mg; 3 mmol), K_2CO_3 (138.6 mg; 1.0 mmol), PPh₃ (13.1 mg, 0.05 mmol), and $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ (6.3 mg; 0.0126 mmol), $Cu(OH)_2$ (4.88 mg, 0.05 mmol) 1,10-phenantrholine (9.01mg; 0.05 mmol) and 10 mL anhydrous NMP were introduced and stirred for 20h under Ar. At the end of the reaction, the temperature was allowed to drop to room temperature. The reaction mixture was diluted with 30 mL AcOEt and filtered on celite/silica pad. Then the filtrate was washed with water (20 mL x 3). The organic layer was dried on MgSO₄ and concentrated under vacuo.

3. Ortho-alkenylation of methyl piperonate with alkene³⁹

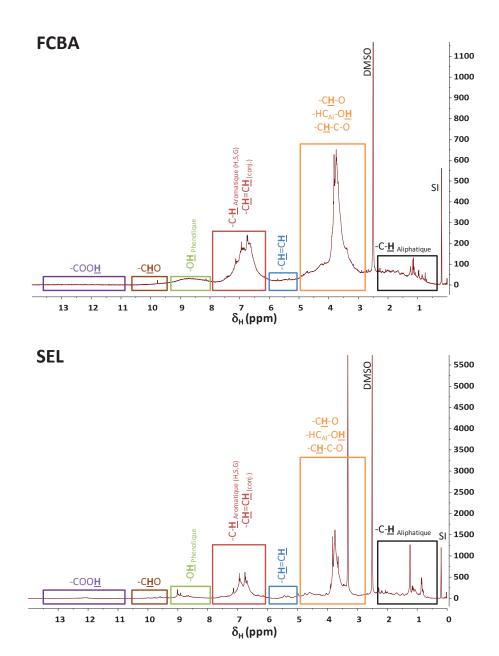
In a 25 mL two-necked round-bottom flask, Cu(OAc)₂ (54.5mg; 0.3 mmol), [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (18.4mg; 0.03mmol) and AgSbBF₆ (68.7; 0.2 Mmol) were introduced under inert atmosphere. Then, the flask was purged by a series of vacuum/argon. Afterward, **6** (195.9 mg, 1mmol), **7** (200.2 Mg; 2 mmol) and 5 mL anhydrous THF were added to the flask. The solution was allowed to stir 5 min at room temperature and then 12h at 100 °C. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with 20 mL AcOEt and filtered on celite/silica pad. The filtrate was washed with brine, and water. The organic layer was separated, dried over MgSO₄ and concentrated under vacuo.

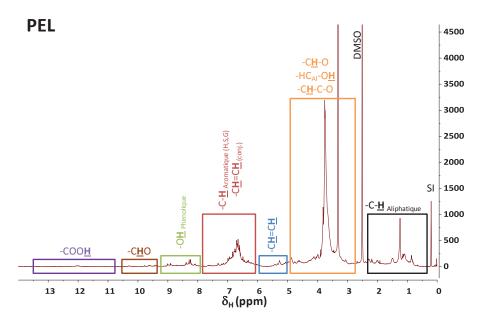
- 1. P. Wipf and S. Lim, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 558-559.
- 2. N. K. Garg, D. D. Caspi and B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9552-9553.
- 3. N. K. Garg, R. Sarpong and B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13179-13184.
- 4. N. Rameau, S. Cadot, A. Paquet, C. Pinel and L. Djakovitch, *Top. Catal.*, **2014**, 57, 1430-1437.
- 5. B. H. Lipshutz, B. R. Taft, A. R. Abela, S. Ghorai, A. Krasovskiy and C. Duplais, *Platinum Metals Review*, **2012**, 56, 62-74.
- 6. C.-J. Li and B. M. Trost, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2008**, 105, 13197-13202.
- 7. S. Cadot, N. Rameau, S. Mangematin, C. Pinel and L. Djakovitch, *Green Chem.*, **2014**, 16, 3089-3097.
- 8. P. B. Arockiam, C. Bruneau and P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5879-5918.
- 9. J. Wencel-Delord, T. Droge, F. Liu and F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4740-4761.
- 10. G. Shi and Y. Zhang, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 1419-1442.
- 11. A. R. Kapdi, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 3021-3034.
- 12. J. Wencel-Delord and F. Colobert, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 14010-14017.
- 13. V. Ritleng, C. Sirlin and M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1731-1770.
- 14. L. Ackermann, Chem. Rev., **2011**, 111, 1315-1345.
- 15. D. Y. K. Chen and S. W. Youn, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 9452-9474.
- 16. Y. Feng and G. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 958-961.
- 17. H.-X. Dai, A. F. Stepan, M. S. Plummer, Y.-H. Zhang and J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 7222-7228.
- 18. D.-H. Wang and J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5767-5769.
- 19. D. Mandal, A. D. Yamaguchi, J. Yamaguchi and K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19660-19663.
- 20. J. Chatt and J. M. Davidson, J. Chem. Soc., 1965, 843-855.
- 21. F. Kakiuchi and N. Chatani, in *Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry*, eds. C. Bruneau and P. Dixneuf, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, vol. 11, ch. 2, pp. 45-79.
- 22. D. Balcells, E. Clot and O. Eisenstein, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 749-823.
- 23. E. Ferrer Flegeau, C. Bruneau, P. H. Dixneuf and A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10161-10170.
- 24. I. Fabre, N. von Wolff, G. Le Duc, E. Ferrer Flegeau, C. Bruneau, P. H. Dixneuf and A. Jutand, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 7595-7604.
- 25. R. B. Bedford, C. J. Mitchell and R. L. Webster, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3095-3097.
- 26. L. Ackermann and R. Vicente, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 4922-4925.
- 27. H. Chen, C. Cai, X. Liu, X. Li and H. Jiang, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12224-12226.
- 28. S. I. Gorelsky, *Organometallics*, **2012**, 31, 794-797.
- 29. R. Lang, J. Wu, L. Shi, C. Xia and F. Li, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 12553-12555.
- 30. S. H. Park, J. Y. Kim and S. Chang, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 2372-2375.
- 31. J. Jayakumar, K. Parthasarathy and C.-H. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 197-200.
- 32. S. Mochida, K. Hirano, T. Satoh and M. Miura, *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 76, 3024-3033.
- 33. K. Muralirajan, K. Parthasarathy and C.-H. Cheng, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 4262-4265.
- 34. K. Parthasarathy, N. Senthilkumar, J. Jayakumar and C.-H. Cheng, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 3478-3481.
- 35. Y. Hashimoto, K. Hirano, T. Satoh, F. Kakiuchi and M. Miura, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 2058-2061.
- 36. F. Kakiuchi and S. Murai, Acc. Chem. Res., **2002**, 35, 826-834.

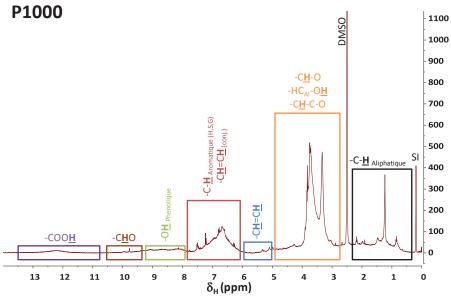
- 37. S. De Sarkar, W. Liu, S. I. Kozhushkov and L. Ackermann, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 1461-1479.
- 38. K. Padala and M. Jeganmohan, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 1134-1137.
- 39. K. Padala, S. Pimparkar, P. Madasamy and M. Jeganmohan, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7140-7142.
- 40. K. Graczyk, W. Ma and L. Ackermann, *Org. Lett.*, **2012**, 14, 4110-4113.
- 41. S. Oi, E. Aizawa, Y. Ogino and Y. Inoue, *The Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 70, 3113-3119.
- 42. M.-O. Simon and S. Darses, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, 352, 305-308.
- 43. N. Rameau, Université Claude Bernard Lyon I, 2014.
- 44. N. Rodriguez and L. J. Goossen, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 5030-5048.
- 45. F. Kakiuchi, M. Usui, S. Ueno, N. Chatani and S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2706-2707.
- 46. Z. Chen, J. Liu, H. Pei, W. Liu, Y. Chen, J. Wu, W. Li and Y. Li, *Org. Lett.*, **2015**, 17, 3406-3409.
- 47. H. Kondo, N. Akiba, T. Kochi and F. Kakiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 9293-9297.
- 48. M. Tobisu and N. Chatani, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 1717-1726.
- 49. Y. Zhao and V. Snieckus, J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 11224-11227.

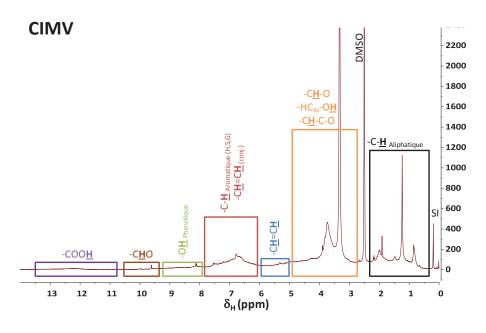
Annexe II: Spectre RMN ¹H et ³¹P des lignines employées

I/ Spectre ¹H:

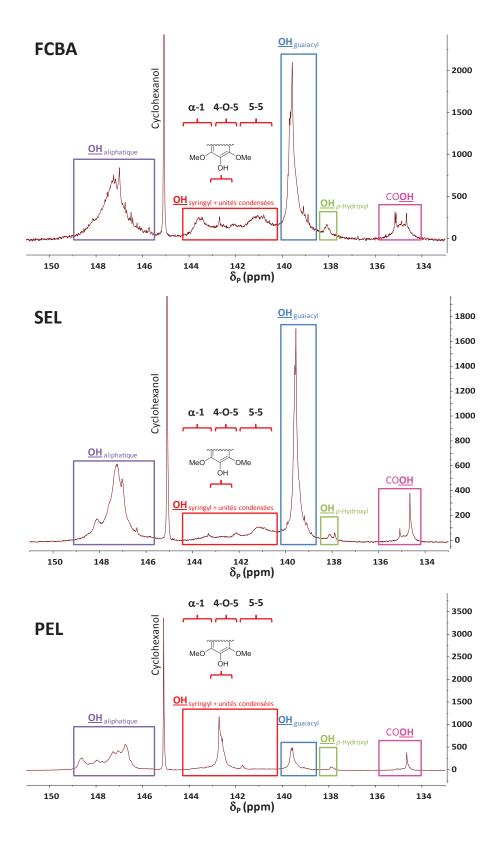




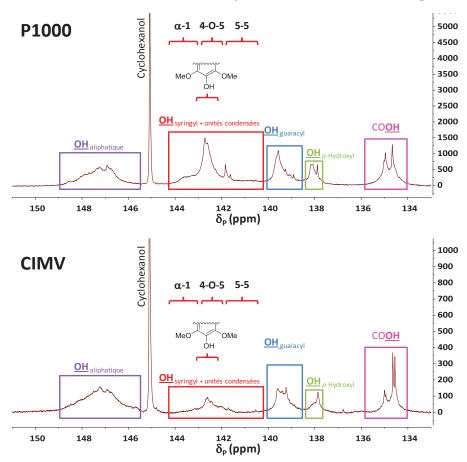




Spectre ³¹P:



Annexe II : Spectre RMN 1H et 31P des lignines employées

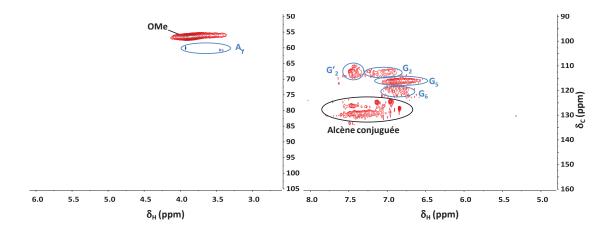


Annexe III : Complément du chapitre IV

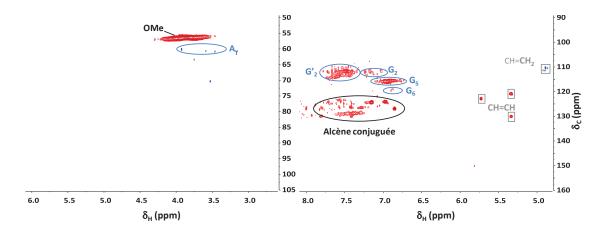
Influence de la charge en soude

Spectre RMN HSQC:

Précipité obtenu à 4 g/L



Précipité obtenu à 10 g/L



Spectre FT-IR:

Influence de la température sur le précipité

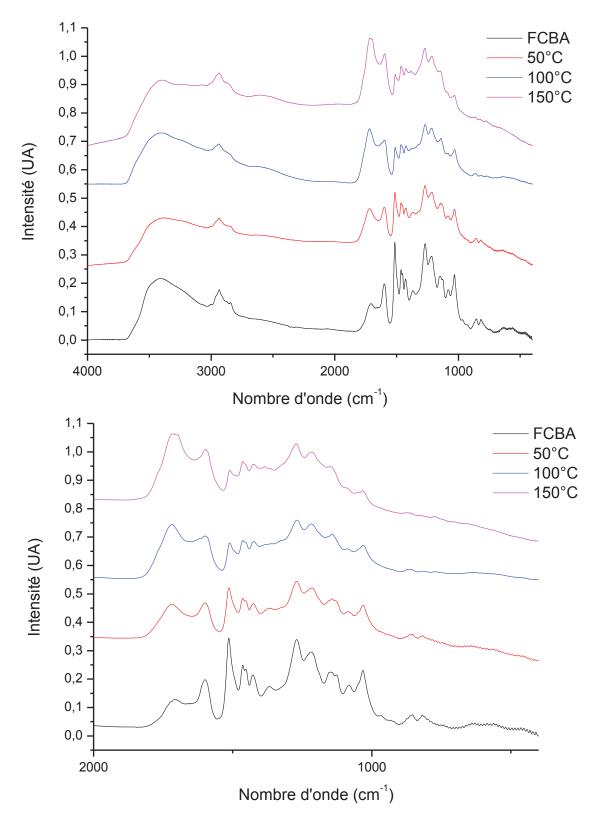


Figure 98 : Spectre FT-IR des lignines entre 400 et 4000 cm⁻¹ (haut)/400 et 2000 cm⁻¹ (bas)

Influence de la pression sur le précipité

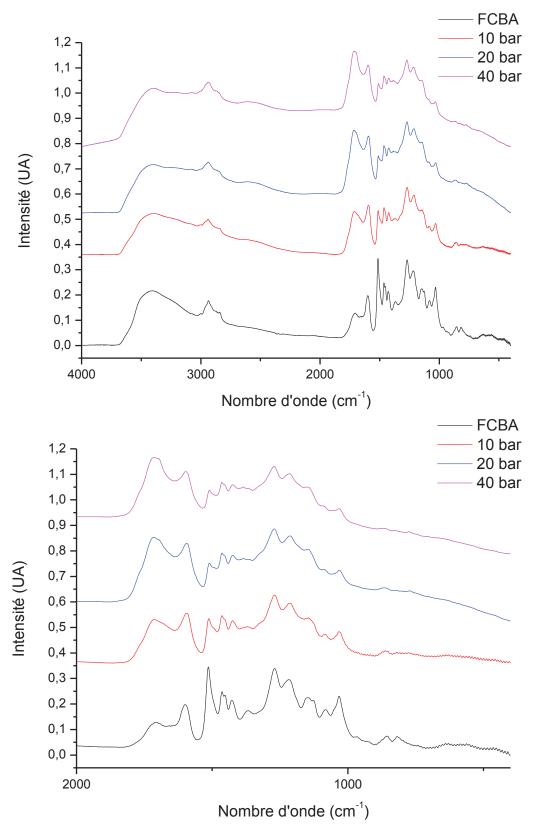


Figure 99 : Spectre FT-IR des lignines entre 400 et 4000 cm⁻¹ (haut)/400 et 2000 cm⁻¹ (bas)

Annexe III : Complément du chapitre IV

Annexe IV : Développement d'un modèle cinétique pour l'oxydation catalytique de la lignine

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont pu mettre en évidence un schéma réactionnel pour la dépolymérisation de la lignine en milieu basique. Nous supposons que lignine est dépolymérisée à partir des groupements phénoliques accessibles (précipité), généralement présents en bout de chaînes, produisant des composés aromatiques oligomériques et monomériques (DCM) qui subissent des réactions de dégradations subséquentes (THF) dont les produits sont eux-mêmes sujet à une dégradation (Figure 100).

En ce qui concerne plus particulièrement les composés aromatiques identifiés dans la fraction DCM, nous avons pu déterminer qu'ils étaient des produits pseudo-primaires de la réaction d'oxydation de la lignine.

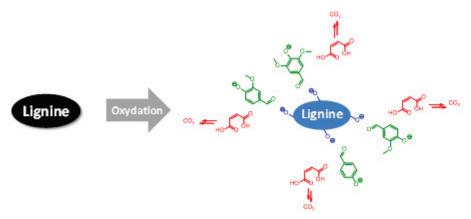


Figure 100 : Schéma réactionnel de l'oxydation de la lignine

L'emploi d'un catalyseur (Pt/TiO₂) a permis une augmentation des rendements en composés aromatiques. Malgré nos différentes observations, il n'a pas été possible de dégager une hypothèse sur les mécanismes apportés par celui-ci.

Un modèle cinétique se basant sur nos observations a été réalisé dans le but de quantifier l'effet catalytique du Pt/TiO₂. Ce modèle, décrit à la Figure 101, permet de suivre simultanément l'évolution des fractions et des rendements en composés aromatiques en fonction du temps. Il est a remarqué que l'évolution du **précipité** est représentée par la consommation de la lignine et la production d'oligomères précipitables.

Annexe IV : Développement d'un modèle cinétique pour l'oxydation catalytique de la lignine

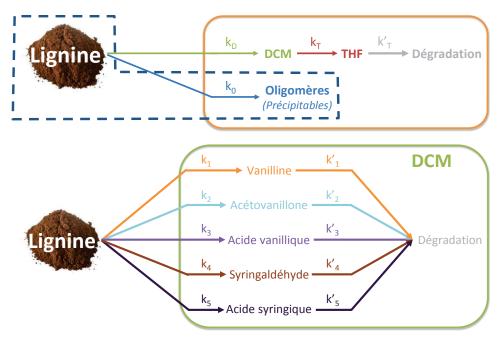


Figure 101 : Modèle cinétique basé sur les observations décrites dans la thèse

Ainsi l'évolution des fractions et des produits de la réaction est représentée par les équations suivantes (L = Lignine ; O = Oligomère ; CA = Composé aromatique) :

$$\frac{d[L]}{dt} = -k[L] \tag{1}$$

Avec
$$k = k_D + k_O + k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_O[L] \tag{2}$$

$$\frac{d[DCM]}{dt} = k_D[L] - k_T[DCM] \tag{3}$$

$$\frac{d[THF]}{dt} = k_T[DCM] - k'_T[THF] \tag{4}$$

$$\frac{d[CA]}{dt} = k_i[L] - k'_i[CA] \tag{5}$$

La Figure 102 représente l'évolution des fractions pendant la réaction d'oxydation de la lignine PEL dans les conditions utilisées dans la partie chapitre IV/III/A. Les résultats prédits par le modèle cinétique ne représentent pas les données expérimentales. En effet, il semblerait que le modèle prévoit une dégradation des composés contenus dans de la phase DCM trop importante résultant en une sous-estimation de cette phase. Ainsi on peut conclure que les molécules incluses dans la fraction THF ont une source de production différente.

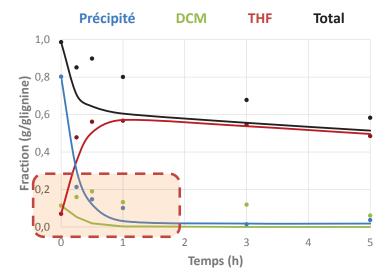


Figure 102 : Evolution du bilan massique des fractions en fonction du temps de réaction pour la lignine PEL

Données : (—) théorique - (\bullet) expérimentale Conditions : T = 150 °C, $P_{air} = 20$ bar, $C_{Lignine} = 5$ g/L, $C_{NaOH} = 10$ g/L

Ainsi on peut conclure que les molécules incluses dans la fraction **THF** ont une source de production différente (Figure 103). Nous avons donc modifié le modèle en émettant l'hypothèse que la dépolymérisation de la lignine amène à la formation de composés que l'on retrouve dans la fraction **THF**, notamment par la dégradation des chaînes aliphatiques.

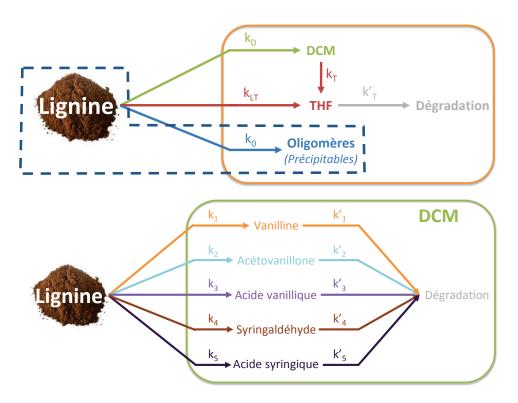


Figure 103 : Modèle cinétique modifié

Annexe IV : Développement d'un modèle cinétique pour l'oxydation catalytique de la lignine

L'évolution des fractions et des produits de la réaction est représentée par les équations suivantes (L = Lignine ; O = Oligomère ; CA = Composé aromatique) :

$$\frac{d[L]}{dt} = -k[L] \tag{1}$$

Avec $k = k_D + k_{LT} + k_O + k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_O[L] \tag{2}$$

$$\frac{d[DCM]}{dt} = k_D[L] - k_T[DCM] \tag{3}$$

$$\frac{d[THF]}{dt} = k_{LT}[L] + k_T[DCM] - k'_T[THF]$$
 (6)

$$\frac{d[CA]}{dt} = k_i[L] - k'_i[CA] \tag{5}$$

La Figure 104 illustre l'évolution des fractions et des composés aromatiques au cours de l'oxydation de la lignine PEL. Il est montré que la modification du modèle a été bénéfique. En effet, les résultats prédits sont en accords avec les données expérimentales.

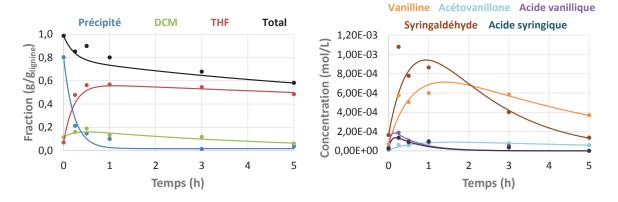


Figure 104 : Evolution du bilan massique des fractions en fonction du temps de réaction pour la lignine PEL

Données : (—) théorique - (●) expérimentale Conditions : T = 150 °C, P_{air} = 20 bar, C_{Lignine} = 5 g/L, C_{NaOH} = 10 g/L

Dans une optique de validation du modèle construit, nous avons réalisé des diagrammes de parité en reportant les données expérimentales par rapport aux données prédites par le modèle (Figure 105). La dispersion des points sur les graphiques autour de la diagonale permet de démontrer la validité du modèle ainsi que celle de notre hypothèse. Il est mis en évidence que les composés aliphatiques présents dans la fraction THF proviennent de la dégradation de nos molécules cibles ainsi que de la dépolymérisation de la lignine.

Annexe IV : Développement d'un modèle cinétique pour l'oxydation catalytique de la lignine

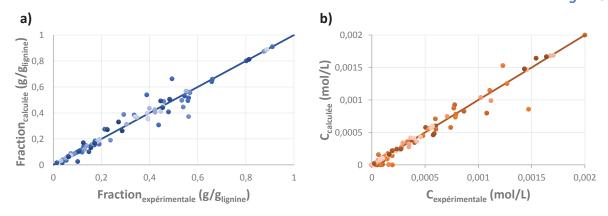


Figure 105 : Diagramme de parité entre données expérimentales et données calculée par le modèle cinétique

a) Fraction b) C_{composés aromatiques}

Nous avons comparé les constantes de vitesse obtenues, grâce au modèle, pour l'évolution des fractions et des rendements en composés aromatiques (Tableau 17 et Tableau 18). Il est important de noté que les valeurs obtenues sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature^{1, 2}.

L'analyse des constantes de vitesse obtenue à partir du modèle illustre l'effet du catalyseur sur la réaction d'oxydation de la lignine (Tableau 17). Dans un premier temps, il est montré que le catalyseur a un effet prononcé sur la dépolymérisation de la lignine, représentée par la constante **k**. En effet, pour les trois lignines, l'apport du catalyseur amène une augmentation de la valeur des constantes. Néanmoins, on remarque que cet effet est plus prononcé sur les lignines organosolv (SEL et PEL).

En examinant les constantes de vitesse correspondant à l'évolution des fractions, il semblerait que le catalyseur ait une action plus orientée sur la dépolymérisation de la lignine (k_D , k_{LT} et k_O). En effet, les constantes k_T ($DCM \rightarrow THF$) et k_T ($THF \rightarrow Dégradation$), représentant la dégradation des produits primaires de l'oxydation de la lignine, ne semblent pas être affectées par l'ajout du catalyseur. Ces observations sont en accords avec celles mentionnées dans le chapitre V (partie II/B et partie III/B). Le Pt/TiO_2 se révèle avoir une action plus importante sur les premières étapes de la réaction.

Annexe IV : Développement d'un modèle cinétique pour l'oxydation catalytique de la lignine

Tableau 17 : Comparaison des constantes de vitesse de l'évolution des fractions

Constante de vitesse (h ⁻¹)	Lignine FCBA		Lignine SEL		Lignine PEL	
Catalyseur	-	Pt/TiO ₂	-	Pt/TiO ₂	-	Pt/TiO ₂
k _D	0,40	0,39	0,49	1,22	0,13	1,08
k _{LT}	2,02	1,46	1,05	2,41	1,00	3,89
k _T	0,11	0,00	0,19	0,17	0,24	0,36
ko	0,49	1,39	0,18	2,51	0,03	2,38
k' _⊤	0,00	0,06	0,06	0,07	0,09	0,28
k	3,19	3,48	2,03	6,69	1,55	8,29

L'examen des constantes de vitesses relatives à l'évolution des rendements des molécules cibles met en évidence que la nature de la lignine n'a pas d'influence sur la cinétique des réactions permettant de produire des composés aromatiques. Effectivement, on retrouve des constantes ayant le même ordre de grandeur quel que soit la lignine utilisée. Si on prend en exemple k_2 et k_3 , on obtient des valeurs de $\sim 0,02$ et $\sim 0,16$ en absence de catalyseur et de $\sim 0,04$ et $\sim 0,07$ pour les trois lignines.

En ce qui concerne l'effet du catalyseur, il est mis en évidence que le catalyseur agit aussi bien sur la production que sur la dégradation des composés aromatiques. Néanmoins comme il a été montré dans le tableau 17, le Pt/TiO₂ a un effet plus prononcé sur la formation de ces molécules.

Il est à noter que l'on retrouve les résultats obtenus par les études de la dégradation de la vanilline et de la syringaldéhyde (Chapitre V/III/B). En effet, la présence du catalyseur augmente les constantes de dégradation de la vanilline tandis que la constante de dégradation de la syringaldéhyde a une valeur égale à zéro.

Annexe IV : Développement d'un modèle cinétique pour l'oxydation catalytique de la lignine

Tableau 18 : Comparaison des constantes de vitesse de l'évolution des rendements en composés aromatiques

Constante de vitesse (h ⁻¹)	Lignine FCBA		Lignine SEL		Lignine PEL	
Catalyseur	-	Pt/TiO ₂	-	Pt/TiO ₂	-	Pt/TiO ₂
k ₁	0,11	0,16	0,14	0,40	0,05	0,24
k' ₁	0,13	0,24	0,23	0,07	0,23	0,68
k ₂	0,02	0,03	0,02	0,06	0,01	0,03
k'2	0,05	0,00	0,15	0,00	0,16	0,00
k ₃	0,16	0,06	0,16	0,09	0,15	0,06
k' ₃	3,97	0,47	3,71	0,00	17,84	0,00
k ₄	-	-	-	-	0,09	0,53
k' ₄	-	-	-	-	0,60	0,00
k ₅	-	-	-	-	0,08	0,08
k' ₅	-	-	-	-	12,39	0,00

^{1.} C. Fargues, Á. Mathias and A. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 28-36.

^{2.} F. G. Sales, L. C. A. Maranhão, N. M. Lima Filho and C. A. M. Abreu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 6627-6631.

Résumé

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet CHEMLIVAL qui vise à valoriser la lignine en composés aromatiques fonctionnalisés (fonction : aldéhydes, acides carboxyliques, phénols) pour des applications en chimie fine ou polymères. Pour ce faire, nous avons étudié la valorisation de la lignine par voie d'oxydation catalytique hétérogène en milieu alcalin, une méthodologie respectueuse de l'environnement, pour la production de composés aromatiques telle que la vanilline ou la syringaldéhyde. Précédés par une caractérisation poussée des lignines utilisées dans cette étude, une optimisation des paramètres de la réaction (température, pression, catalyseurs...) ainsi que des suivis cinétique ont été réalisés. Ainsi des résultats comparables, voire supérieurs, à ceux décrits dans la littérature ont été obtenus. Ces travaux ont montré que la nature de la lignine ainsi que le procédé d'extraction lié à celle-ci avaient une grande influence sur les rendements en composés aromatiques. De plus, les résultats obtenus ont permis de proposer un schéma réactionnel d'oxydation de la lignine. L'utilisation d'un catalyseur (Pt/TiO₂) a montré un effet bénéfique sur les rendements en composés aromatiques, probablement *via* un nouveau mécanisme d'oxydation de la lignine métallo-initié qui reste encore à élucider.

Mots-clés: Lignine, Dépolymérisation, Oxydation, Catalyse hétérogène, Pt/TiO₂

Title: Study of the catalytic lignin depolymerization in oxidizing media

Towards the production of biosourced aromatics

Abstract

This work is part of the CHEMLIVAL project aiming at the lignin valorization into functionalized aromatics compounds (functions: aldehydes, carboxylic acids, phenols) for fine chemistry or polymer applications. With this in mind, we studied lignin valorization through heterogeneous catalytic oxidation in alkaline media, an environmental friendly approach, for the production of aromatic compounds such as vanillin or syringaldehyde. After an extensive characterization of the different lignin samples used, we proceeded to an optimization of the conditions parameters (temperature, pressure, catalysts...) and kinetics study. As a results, yields similar or even higher than those reported in the literature were obtained. This work demonstrated that the lignin source as well as its extraction process has a great influence over the aromatic yields. Furthermore, the results acquired allowed us to propose a reaction scheme for lignin oxidation. The use of a catalyst (Pt/TiO₂) was found to be beneficial for the production of aromatic compounds probably due to metallo-initiated mechanism that still needs to be identified.

Keywords: Lignin, Depolymerization, Oxidation, Heterogeneous catalysis, Pt/TiO₂