

# Avis de Soutenance

Monsieur Hugo LILTI

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

*Dépolymérisation et déméthylation contrôlées de la lignine vers des oligomères valorisables*

dirigés par Madame Dorothee LAURENTI et Monsieur Christophe GEANTET

Soutenance prévue le **vendredi 21 novembre 2025** à 10h00

Lieu : Université Lyon 1 - amphithéâtre du bâtiment Grignard - au 43 bd du 11 novembre à  
Villeurbanne

## Composition du jury proposé

Mme Dorothee LAURENTI	CNRS Lyon	Directrice de thèse
M. Christophe GEANTET	CNRS Lyon	Co-directeur de thèse
M. François JEROME	CNRS Poitiers	Rapporteur
Mme Christine CHIRAT	INP Grenoble	Rapporteuse
Mme Anne ROUBAUD	CEA Grenoble	Examinatrice
M. Arnaud TRAVERT	Université de Caen Normandie	Examinateur
M. Pascal FONGARLAND	Université Lyon 1	Examinateur

**Mots-clés :** Catalyse, Lignine, Dépolymérisation, Déméthylation, oligomères, catalyseurs,

## Résumé :

Réduire notre dépendance aux ressources fossiles est l'un des grands défis des prochaines décennies. La lignine, ressource renouvelable la plus abondante en composés aromatiques, apparaît comme une alternative prometteuse pour la production de molécules biosourcées. Son utilisation comme polyol dans la production de polyuréthanes ou d'autres bio-polymères est particulièrement intéressante mais sa faible réactivité, liée à une teneur limitée en hydroxyles et à une forte polydispersité, et sa diversité de structure constituent un frein à son utilisation. L'augmentation sélective de la teneur en hydroxyles, par clivage de liaisons éther inter-unités et des groupes méthoxy, peut améliorer sa réactivité tout en préservant une structure oligomérique. Le développement d'un procédé en une étape combinant déméthylation et dépolymérisation partielle représente ainsi une voie intéressante. La lignine est habituellement dépolymérisée en monomères dans des solvants donneurs d'hydrogène (alcools ou tétraline) sous atmosphère réductrice, avec des catalyseurs d'hydrogénolyse (Ru/C, Pd/C, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les liaisons éthers inter-unités sont facilement rompues, tandis que les liaisons C-C sont partiellement conservées, permettant la formation d'oligomères. La déméthylation des groupes méthoxy, essentielle pour accroître la réactivité, peut être obtenue par l'action de catalyseurs acides (ZnCl<sub>2</sub>, LiBr concentré, HBr), mais ces procédés homogènes sont peu durables. Deux voies réactionnelles ont été étudiées pour réaliser la dépolymérisation et déméthylation d'une lignine kraft ; une voie hydrogénolyse en présence d'H<sub>2</sub> en solvant organique et une voie hydrothermale. La dépolymérisation dans un solvant organique

(isobutanol) sous atmosphère réductrice et en présence de catalyseurs hétérogènes a permis d'obtenir des oligomères avec une augmentation en hydroxyles aromatiques limitée. Nous avons montré que seuls les plus petits fragments (monomères-dimères) ont une concentration plus élevée en OH. En revanche, la liquéfaction hydrothermale a donné des résultats très prometteurs. Nous avons obtenu des oligomères avec une augmentation significative des hydroxyles aromatiques et une diminution de la masse molaire et de l'indice de polydispersité sans catalyseur. L'ajout de NaCl a révélé un « effet sel » déjà connu en conditions supercritiques mais confirmé ici en conditions sous-critiques. L'utilisation de l'eau de mer est un milieu réactionnel parfaitement adapté offrant d'excellents résultats. Une intensification d'échelle a validé ces observations sur une lignine organosolv et permit d'obtenir suffisamment d'oligomères riches en hydroxyles pour des tests de synthèse de polyhydroxyuréthanes par nos partenaires. En parallèle, une méthode plus simple et rapide que la RMN du  $^{31}\text{P}$  pour caractériser les groupes OH a été développée. L'accumulation de données sur les lignines initiales et converties a permis de développer une approche innovante combinant spectroscopie infrarouge (ATR), RMN du phosphore et machine learning. Des modèles prédictifs basés sur des réseaux de neurones convolutifs ont montrés des résultats prédictifs fiables et encourageant ouvrant la voie à une caractérisation plus rapide et efficace des groupes OH de la lignine par ATR. En conclusion, ce travail de thèse démontre que la conversion hydrothermale constitue une alternative efficace et durable pour convertir des lignines en oligomères enrichis en hydroxyles aromatiques. Un taux d'OH aromatiques très élevé a été atteint avec deux lignines disponibles et différentes et la réaction fonctionne parfaitement dans l'eau de mer ! Ces oligomères peuvent être employés comme polyols dans diverses applications. Bien que l'impact de cette fonctionnalisation sur les propriétés finales des matériaux restent à confirmer, ce travail ouvre des perspectives pour le développement de biomatériaux et pour l'intégration de nouvelles techniques de caractérisation basées sur l'intelligence artificielle.