

Avis de Soutenance

Madame Nolwenn DARIDON

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Fonctionnalisation de la biomasse lignocellulosique pour la production de bio-liants

dirigés par Madame Dorothee LAURENTI et Monsieur Christophe GEANTET

Soutenance prévue le **mardi 02 décembre 2025** à 9h30

Lieu : Université Lyon 1, Salle de Conférence de la bibliothèque des sciences au 43 bd du 11 novembre à Villeurbanne

Composition du jury proposé

Mme Dorothee LAURENTI	CNRS Lyon	Directrice de thèse
Mme Karine DE OLIVEIRA VIGIER	Université de Poitiers, IC2MP	Rapporteuse
M. Mathieu SAUTHIER	Université de Lille	Rapporteur
M. Christophe GEANTET	CNRS Lyon	Co-directeur de thèse
M. Antoine DUVAL	Soprema -Strasbourg	Examineur
M. René FULCHIRON	Université Lyon 1	Examineur
M. Emmanuel CHAILLEUX	Université Gustave Eiffel	Invité
Mme Clémence QUEFFELEC	Université de Nantes	Invitée

Mots-clés : Lignine, Cellulose, Fonctionnalisation, bio-liant, esterification, O-alkylation

Résumé :

En France, actuellement, 30 millions de tonnes d'enrobés bitumineux sont utilisés chaque année pour entretenir les milliers de kilomètres de routes parcourant le pays. Cela nécessite d'employer 1,5 millions de tonnes de bitume pétrolier (5 %) comme liant (données INRS). Il est par conséquent essentiel de développer des alternatives durables au bitume d'origine pétrolière tout en conservant des propriétés similaires. Le projet Post-Oil Pavement (POP) a pour but de mettre au point un bio-liant, formulé à partir d'huiles alimentaires usagées maléinisées (HAUM) et de dérivés de biomasses lignocellulosiques, de la cellulose ou de la lignine, ayant des propriétés viscoélastiques. Ces bio-macromolécules ne sont pas lipophiles en raison de la présence de nombreuses fonctions hydroxyles. Ces groupes hydroxyles doivent donc être chimiquement modifiés pour que ces matériaux puissent être solubilisés dans les huiles au lieu d'être une simple charge. L'objectif de cette thèse est donc de modifier chimiquement des celluloses ou lignines techniques et de déterminer l'impact de ces modifications sur les propriétés rhéologiques des mélanges avec les HAUM. Les fonctionnalisations chimiques choisies sont l'estérification et la o-alkylation des groupes hydroxyles aliphatiques ou aromatiques. Le travail réalisé est structuré en 3 parties : la première présente la modification de la cellulose, la deuxième traite la O-alkylation de la lignine et la troisième présente les résultats obtenus pour la préparation de matériaux en mélangeant des

lignines fonctionnalisées avec les HAUM. Dans la première partie, les résultats de la transestérification des hydroxyles de la cellulose par les huiles alimentaires usagées (HAU) sont reportés et discutés. La cellulose est solubilisée dans un solvant commutable (DMSO/DBU/CO₂) dans lequel elle est dérivatisée, ce qui améliore les interactions avec les HAU. Une cellulose avec un degré de substitution (DS) de 0,5/3 a pu être obtenue. Pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel, la réaction a également été réalisée sur une molécule modèle, la trioléine, et différents acides gras et triglycérides. Les solides ont été caractérisés par RMN 1H, 13C et ATR. Dans la deuxième partie, les fonctions hydroxyles de 2 lignines Kraft ont été fonctionnalisées par des trialkylphosphates (triéthylphosphate, tributylphosphate et tris(2-éthylhexyl)phosphate). Différents catalyseurs acides ou basiques, homogènes ou hétérogènes, ont été testés afin d'évaluer leur impact sur la fonctionnalisation. Les OH des lignines ont été substitués jusqu' à 77 %, dont la totalité des hydroxyles phénoliques et des acides carboxyliques. Les conditions opératoires (température, temps de réaction, quantité de réactif et de catalyseurs) ont été étudiées et optimisées. L'ensemble des lignines obtenues ont été caractérisées par RMN 1H, 13C, 31P après phosphitylation, CES et ATR. La troisième partie présente les mélanges des lignines O-alkylées précédemment obtenues avec les HAUM. Des matériaux homogènes ayant des propriétés rhéologiques proches d'un bitume 50/70 ont été obtenus. L'influence de différents paramètres sur les propriétés rhéologiques comme le temps et la température de chauffage, le degré de substitution, la quantité de lignine, la fonctionnalisation et l'origine de la lignine mais aussi le type d'HAUM, ont été étudiés. Un début de réponse sur les mécanismes en jeu entre la lignine et les HAUM est apporté, notamment sur l'importance de la présence d'anhydride maléique libre dans le milieu. Les matériaux ont été caractérisés par RMN 1H, ATR, SEC. Enfin les propriétés rhéologiques telles que leur rigidité, leur comportement viscoélastique et leur homogénéité sont reportées.