



HAL
open science

Réactivité des lignosulfonates vis-à-vis de substrats biosourcés et application à la synthèse de matériaux composites innovants.

Orianne Broussard

► To cite this version:

Orianne Broussard. Réactivité des lignosulfonates vis-à-vis de substrats biosourcés et application à la synthèse de matériaux composites innovants.. Environnement et Société. AgroParisTech, 2015. Français. ⟨NNT : 2015AGPT0010⟩. ⟨tel-05115120⟩

HAL Id: tel-05115120

<https://pastel.hal.science/tel-05115120v1>

Submitted on 16 Jun 2025

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.



HAL Authorization



Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'Institut des Sciences et Industries
du Vivant et de l'Environnement**

(AgroParisTech)

Spécialité : Chimie et Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Orianne Broussard

Le 30 janvier 2015

**Réactivité des lignosulfonates vis-à-vis de substrats biosourcés et
application à la synthèse de matériaux composites innovants**

Directeurs de thèse :

Paul-Henri Ducrot et Florent Allais

Jury

M. Henri CRAMAIL, Professeur, Université de Bordeaux 1, LCPO

M. Bruno ANDRIOLETTI, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, ICBMS

M. Philippe DUBOIS, Professeur, Université de Mons, LPCM

M. Patrick NAVARD, Enseignant Chercheur, Mines ParisTech, CEMEF

Mme Morgane PETIT, Docteur, Ingénieur de Recherche, Saint-Gobain Recherche

M. Paul-Henri DUCROT, Directeur de recherche, INRA de Versailles, IJPB

M. Florent ALLAIS, Professeur, AgroParisTech, GMPA

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Encadrant

Encadrant

Remerciements

Je souhaite commencer cette page de remerciements en exprimant toute ma gratitude à Florent Allais, sans qui ce projet de thèse n'aurait jamais vu le jour. Il m'a fait confiance et cru en mes capacités pour mener à bien ce projet et a su convaincre les partenaires publics et privés de se lancer dans cette aventure. Je le remercie pour l'autonomie qu'il m'a laissée, son soutien et ses encouragements.

Mes remerciements et ma gratitude vont également à Paul-Henri Ducrot, qui, suite au départ de Florent, n'a pas hésité à co-encadrer la thèse et à assurer un suivi quotidien. Je le remercie pour sa disponibilité pour répondre à toutes mes questions, et notamment son regard critique qui m'a beaucoup appris. Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est aujourd'hui sans son investissement, notamment lors de nos nombreux échanges pendant la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie Saint-Gobain Recherche pour avoir financé ce projet et de me l'avoir confié. Ma double casquette public-privé m'a permis de me rendre compte des différences de fonctionnement et de mesurer leurs avantages et inconvénients. Cette expérience a confirmé mon choix de travailler dans le secteur industriel. J'ai beaucoup appris notamment sur la restitution et la présentation des données lors de nos nombreux points de thèse. Ils m'ont permis d'aborder la rédaction de mon manuscrit avec plus de facilité.

Je remercie Morgane Petit pour son encadrement quotidien durant ces trois années, son investissement et la coordination avec Saint-Gobain Recherche qu'elle m'a apportée. Je me souviendrai de son optimisme quant à la découverte du mauvais lot et ses encouragements pour rebondir.

Je remercie Henri Cramail et Bruno Andrioletti pour me faire l'honneur de juger mon travail de doctorat en qualité de rapporteurs. Je suis également très reconnaissante envers Philippe Dubois et Patrick Navard pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et de partager leurs regards critiques sur mes travaux.

Je remercie Serge Ratton pour avoir suivi le projet durant trois ans et apporté son expertise sur le sujet. J'ai beaucoup apprécié nos discussions. Merci à Alix Arnaud, Stéphanie Bamberger, Hélène Lannibois-Drean, Mathieu Joanicot, Christelle Silioc et Samuel Solariski pour avoir consacré du temps à suivre le projet et l'enrichir de leurs idées lors de nos nombreux comités de thèses. Je n'oublie pas Michael Rouas pour la réalisation des essais et le cœur qu'il a mis à l'ouvrage.

Merci à Gilles Clément pour les analyses GC-MS et le temps qu'il m'a consacré lors de mes demandes urgentes et à l'improviste. Promis, un jour je regarderai 38 témoins !

Mes remerciements vont à Alessandra Maïa-Grondard pour toutes les analyses LC-MS qu'elle a pu faire, son investissement pour décortiquer les résultats et répondre à mes nombreuses questions. Son arrivée dans le projet l'a redynamisé et a permis de l'aboutir. Un second souffle au moment le plus inespéré !

Merci à Shuyu Guo, stagiaire M2, pour son investissement et sa détermination afin d'améliorer les synthèses des modèles sulfonés. Ce n'était pas un projet facile. Il a su se l'approprier et m'aider dans la réalisation de la matière première indispensable pour travailler.

Merci à Josiane pour sa convivialité, sa disponibilité et son optimisme à toute épreuve. Dans les moments difficiles, je n'ai pas honte de dire qu'elle était mon rayon de soleil. Merci à Betty et Amel pour leur disponibilité et leur patience quant à mon utilisation parfois abusive des tubes RMN. Je vous suis très reconnaissante d'avoir allégé mon investissement dans le déménagement du laboratoire en organisant la verrerie, triant les produits chimiques tout en me permettant de finaliser mon projet de thèse. Pour votre aide et votre soutien, à toutes les trois, je vous remercie.

Merci à Florian Pion, colloque de bureau et aîné doctorant, pour la décoration de notre bureau sur le thème Dmitri Mendeleïev et son fameux tableau périodique. Une fois ton diplôme décroché, j'ai regretté nos discussions nocturnes mais apprécié les nombreux tubes RMN que tu as libérés (sans parler des ballons *séquestrés*) ; mais ne t'inquiète pas ton surnom de *colon de paillasse* c'était pour rire et a vite été remplacé par *l'homme à tout faire du Bat 1*. Je te souhaite une bonne continuation et une pleine réussite dans tes projets.

Merci à Stéphane Verger, co-désigné organisateur des réunions PAVE, avec qui j'ai relevé le défi de réunir chimiste et biologiste autour d'un même sujet tous les vendredi matin. Une sacré aventure humaine qui m'a permis de me balader dans les services oubliés de l'INRA et de rencontrer des gens passionnants.

Merci à Laurent Cézard, Bernard Cintrat et Catherine Lapierre, pour tous nos fous rires à la pause-café qui m'ont apportés convivialité et bouffées d'oxygène, devenues indispensables à mes journées. Je peux dire que vous avez réussi mon baptême du mot-croisé et que je n'ai plus peur de l'affronter. Je me souviendrai des pommes, des vins, des galettes, de notre visite à Grignon et du jour où j'ai appris comment les vaches donnaient réellement du lait...

Une pensée pour Amandine Flourat, Louis Mouterde, Samad Jaufurrally et Amando Reano, stagiaires et collègues de travail avec qui j'ai beaucoup partagé et rigolé. Vous avez laissé un grand vide lors de votre départ. Une spéciale dédicace à Amandine qui m'a gracieusement hébergée et nourrie lors de mes déplacements sur Reims.

Merci à ma Famille et la MonoFamille pour leurs nombreuses questions qui m'ont permis d'apprendre à vulgariser, leur soutien, notamment lors de l'exercice difficile de la rédaction et leur confiance aveugle en mes capacités qui font que c'est pour cela qu'on les aime.

Et comme la difficulté de ces remerciements est de n'oublier personne, je m'excuse d'avance envers ceux dont le nom n'apparaît pas, mais je les remercie pour leur participation quelle qu'elle soit dans ce projet. Je suis certaine qu'ils se reconnaîtront et ne m'en tiendront pas rigueur.

Je suis persuadée que la réussite professionnelle passe aussi par les personnes que nous croisons et qui nous influencent. Ce travail est dans un sens un peu le vôtre aussi. Grâce à vous tous, lorsque je repenserai à ces trois années passées, je me dirai : *Qu'il était bon le temps de la thèse !*

Sommaire

Abréviations	4
Introduction	5
Etat de l'Art	11
Contexte de l'étude	57
Caractérisation	63
Réactivité des Lignosulfonates	91
Réactivité des Modèles	119
Des Modèles aux Lignosulfonates	169
Conclusion.....	185
Partie Expérimentale	191
Références Bibliographiques	213

Abréviations

1-DG	1-déoxyglucosone
3-DG	3-déoxyglucosone
APSYNTH	Biopolymère Lignocellulosiques : des Assemblages Pariétaux aux Synthons pour la Chimie Verte
AQ	Andraquinone
AQ2-	9,10-dihydroxythracene
ATG	Analyses Thermo-Gravimétrique
ATR	Attenuated Total Reflectance
COV	Composés Organiques Volatiles
CP-MAS	Cross-Polarization Magic-Angle Spinning
DAP	Phosphate de Diammonium
DiBAI-H	Diisobutylaluminium hydride
DMSO	Diméthylsulfoxyde
FT-IR	Infrarouge à Transformation de Fourier
GC-MS	Chromatographie à phase gazeuse couplée à de la spectroscopie de masse
GPC	Gel permeation chromatography - Chromatographie par exclusion stérique
HMBC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMF	Hydroxyméthylfurfural
HMFC	Acide 5-hydroxyméthyl-2-furancarboxylique
HRP	Peroxydase de radis noir
HSQC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
ICP	Inductively Coupled Plasma
LCC	Liaisons carbohydrate Complexe
LC-MS	Chromatographie en phase liquide couplée à de la spectroscopie de masse
LDA	Diisopropylamidure
LS	Lignosulfonates
<i>m</i> -CPBA	acide <i>meta</i> -chloroperbenzoïque
MF	Mélamine-Formol
Nu	Nucléophile
PET	Polyéthylène téréphtalate
PF	Phénol-Formaldéhyde
PFI	Paper and Fiber Institut - Institut du Papier et de la Fibre
PVC	Polychlorure de vinyle
REACH	Enregistrement, Evaluation, Autorisation et Restriction des Produits Chimiques
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Rdt	Rendement
T.A.	Température Ambiante
Tg	Température de transition vitreuse
TIC	Total Ion Courant
UF	Urée-Formol
Unité G	Alcool <i>p</i> -coumarylique
Unité H	Alcool coniférylique
Unité S	Alcool sinapylique
UV	Spectroscopie ultraviolet

Introduction

La flambée des matières premières menace la reprise, Le Monde du 20 Avril 2010 - Pénurie de carburants : la France a frôlé la "catastrophe économique", Le Monde du 2 novembre 2011 - Fin de l'essence bon marché, Le Monde du 3 mars 2012 - La hausse du prix du pétrole impose une économie verte et la relocalisation, Les Echos du 14 mars 2012 - La nouvelle guerre d'Irak fait grimper le pétrole, Le Figaro du 12 juin 2012. Ces titres de la presse française nous rappellent notre dépendance aux ressources fossiles, l'incertitude des marchés, la fluctuation des prix des matières premières et les tensions socio-économiques.

Depuis plus de cinquante ans, les acteurs de l'énergie s'alarment de la raréfaction des ressources fossiles et annoncent leur épuisement à chaque génération. Ces messages d'alertes répétés sont devenus notre quotidien, réduisant ainsi leur impact. Quand arrivera le *peak oil*, dernier pic pétrolier de la production mondiale avant son déclin du fait de l'épuisement des ressources planétaires ? Certains spécialistes affirment qu'il a déjà été atteint en 2010... En avez-vous entendu parler ? Pourtant, notre mode de vie, nos habitudes, notre confort reposent sur cette matière première qualifiée de non renouvelable, car son cycle naturel nécessite des millions d'années. Si demain, nous devons trouver des alternatives, serions-nous prêts ?

L'utilisation des ressources fossiles est également associée aux dégagements excessifs de dioxydes de carbone, gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Des catastrophes écologiques leurs sont également associées avec le naufrage de l'Erika en 1999 ou plus récemment avec la marée noire du Golfe du Mexique en 2010. Les carburants, la chimie, les plastiques, les pesticides, tous ces produits dérivés du pétrole sont de plus en plus critiqués, montrés du doigt, stigmatisés pour leur impact environnemental. L'image de cette ressource n'a fait que se dégrader d'année en année auprès du grand public. Sa mauvaise presse, relayée par des slogans politiques, n'a pas pour autant limité sa consommation. Mais qui est vraiment prêt à changer ses habitudes pour *polluer* moins ? Limiter ses déplacements ? Utiliser moins de plastiques ? A l'ère de la consommation, de la mobilité et de la connectivité, un changement sans alternative équivalente semble utopique. Non, la science et l'innovation sont notre seul remède. Elles seules peuvent changer les habitudes technologiques et limiter, voir réparer, notre impact sur l'environnement.

Il y a une vingtaine d'années la majorité des gouvernements occidentaux, les grands groupes énergétiques, pétroliers mais aussi chimiques et automobiles ont pris conscience de cette dépendance aux ressources fossiles et de la mauvaise image qu'elle leur apportait. Les gouvernements ont légiféré pour encourager le développement de nouvelles technologies plus réfléchies et plus saines pour notre environnement : limitation des rejets, labels, restriction de certains produits chimiques, contrôles, crédit d'impôts recherche, etc. Poussées par une législation de plus en

Introduction

plus sévère, par une volonté de réduire leur dépendance et leur image de marque, de nombreuses entreprises et institutions ont investi dans la recherche d'alternatives économiquement plus intéressantes et plus *vertes* car issues de matières renouvelables. Les travaux de cette thèse, encadrés par un contexte industriel, s'inscrivent dans cette démarche de recherche.

Le secteur de la chimie a fait le pari de la biomasse comme alternative prometteuse aux ressources fossiles. Cette matière première issue de toutes les formes végétales, animales et fongiques est qualifiée de renouvelable car elle peut se régénérer très rapidement à l'échelle d'une vie humaine. Une matière première donc inépuisable, issue du vivant qui séduit et redonne espoir dans le progrès technologique. Une *bricole* majeure qui compose le vivant est sans aucun doute les sucres. Avec les graisses et les substances azotées, les sucres constituent la matière première des organismes vivants. Pouvons-nous, comme les organismes vivants, utiliser cette matière première quasi inépuisable pour fabriquer *nos* matières premières ? Un pari donc tourné vers la *Vie*, source d'inspiration que nous, scientifiques, ne devons jamais oublier... Des chimistes se sont inspirés de processus de dégradation enzymatique pour inventer des sacs plastiques biodégradables à partir d'amidon de pomme de terre, montrant une application de la chimie des sucres élégante et pleine d'avenir. Chaque jour, sans nous en rendre compte, nous exploitons leurs transformations pour générer des molécules d'intérêt, principalement pour la production de molécules odorantes dans nos cuisines. Qui n'a jamais expérimenté la caramélisation pour satisfaire ses invités ? Une opération délicate et tellement riche d'un point de vue chimique. Le défi majeur des chimistes contemporains est donc de s'inspirer de processus biologiques pour les transformer en source d'énergie, médicaments, plastiques, etc.

Mais comment aller chercher ce sucre si précieux et l'exploiter au mieux ? La biomasse issues des agro-ressources est actuellement celle qui connaît le plus grand essor et a envahi notre quotidien. Les mots *bioraffinerie* et *biocarburant* sont entrés dans notre langage commun avec l'essor de la production de carburants *verts*. Les bioraffineries permettent également d'obtenir des molécules plateforme substituant celles issues du pétrole et répondant à certains principes de la chimie verte. Les groupes pétroliers eux-mêmes sont conscients des enjeux de cette transition et participent à son développement, notamment avec le projet Futurol ciblé sur la bioraffinerie de deuxième génération et financé, entre autres, par le groupe Total. La marque Coca-Cola® a également développé une bouteille en PET en partie d'origine végétale, PlantBottle™, et affiche ainsi une production plus responsable. Cet engouement pour afficher une image de marque plus respectueuse de l'environnement s'est multiplié jusqu'à entraîner, dans certains cas, un abus de la notion de *biosourcé*. En effet, peu importe l'origine du PET utilisé dans la PlantBottle™, il n'en est pas plus renouvelable et son recyclage sera le même qu'une bouteille plastique classique. Le manque de cadre législatif et réglementaire a parfois entraîné une utilisation abusive par le marketing conduisant à un *green washing* du grand public.

Ces alternatives prometteuses posent cependant quelques problèmes socio-économiques, notamment comment fournir suffisamment d'agro-ressources pour satisfaire la demande mondiale en biocarburant et molécules de bases. Au Brésil, la culture intensive de canne à sucre pour la production de bioéthanol a concurrencé la filière alimentaire, entraînant une hausse des prix et des tensions socio-économiques. Le développement d'une nouvelle filière doit être pensé afin de limiter son impact sur les filières existantes. Toute nouvelle technologie doit d'abord trouver son marché et son implantation dans un environnement déjà organisé. Les projets, tel que le développement d'une filière de raffinage d'agro-ressources, concernent des acteurs différents qui doivent travailler ensemble. Les investissements sont tellement importants qu'ils nécessitent une volonté politique forte

pour les mener à bien. C'est le cas de la bioraffinerie de Pomacle-Bazancourt, à Reims, qui, soutenue par une politique locale, a été repensée il y a une dizaine d'années afin d'optimiser la transformation des agro-ressources suivant une logique d'écologie industrielle. Elle privilégie l'utilisation des ressources locales et valorise tous les sous-produits générés en travaillant avec différents acteurs industriels selon le principe que les déchets de l'un est la matière première de l'autre. Son concept est actuellement en train de s'exporter à l'étranger valorisant un savoir-faire industriel.

Saint-Gobain, grande entreprise de l'industrie chimique française, utilise de nombreuses substances à structures aromatiques issues du pétrole et s'est naturellement orienté vers des alternatives biosourcées. Ce projet de thèse concerne l'étude d'alternatives au phénol fossile utilisé dans des résines phénols-formaldéhydes, matériaux aussi connus sous le nom de *bakélite*.

Ce manuscrit présente, dans un premier temps, un état de l'art sur les résines phénols-formaldéhydes, afin de les définir et de comprendre les besoins de leur substitution. Cet état de l'art présente également la biomasse lignocellulosique et les possibilités qu'elle offre pour obtenir des structures chimiques renouvelables d'intérêt. Enfin, pour compléter cette partie bibliographique, une partie est consacrée aux réactions Maillard, une transformation complexes des sucres mais d'intérêt pour la production de nombreux dérivés. Dans un deuxième temps, le contexte des travaux de la thèse sera présenté ainsi que la stratégie pour développer des alternatives aux résines phénols-formaldéhydes. Enfin, les résultats obtenus seront développés et discutés.

Etat de l'Art

Sommaire

I. Les résines phénols-formaldéhydes	13
I.A. Définition	13
I.B. Un peu d'histoire	13
I.C. Mécanisme réactionnel	15
I.C.1) La résine novolaque	15
I.C.2) La résine résol	17
I.C.3) Comparaison des résines novolaque et résol	18
I.D. Applications et enjeux	19
II. Les lignosulfonates	19
II.A. Origine végétale	20
II.A.1) L'organisation d'une cellule végétale	20
II.A.2) Structure moléculaire.....	21
II.A.3) La Liaison lignine-hémicellulose.....	25
II.B. Une lignine industrielle	26
II.B.1) Obtention des lignosulfonates (LS)	26
II.B.2) Les autres lignines industrielles	32
II.B.3) Comparaison des différentes lignines industrielles	36
II.B.4) Pourquoi les LS sont-ils intéressants ?	36
II.C. Utilisation des LS	37
II.C.1) Groupements chimiques d'intérêts.....	37
II.C.2) Substitut du phénol dans les résines PF	39
II.C.3) Autres applications	42
III. Glucose : Réaction de Maillard et Caramélisation	42
III.A. La réaction de Maillard	43
III.A.1) Définition.....	43
III.A.2) Les étapes de la réaction	44
III.A.3) Produits de réarrangement d'Amadori	45
III.A.4) Evolution des composés α -dicarbonylés.....	49
III.A.5) La dégradation de Strecker	52
III.A.6) Les mélanoidines	52
III.B. Caramélisation	54
III.C. Schéma récapitulatif des dégradations du glucose	56

I. Les résines phénols-formaldéhydes

I.A. Définition

Les résines thermodurcissables (aussi appelées adhésifs thermodurcissables) sont des pré-polymères organiques qui, par action de la chaleur et de la pression, réticulent (ou pontent) et prennent une forme définitive infusible et insoluble. Cette action est irréversible de par la création de liaisons fortes au sein de la structure du prépolymère conférant des propriétés mécaniques intéressantes (résistance thermique, mécanique et chimique). On distingue les résines époxydes, les résines phénoliques et les polyesters insaturés.

Ces résines sont largement utilisées depuis le début du XX^{ème} siècle dans une multitude d'applications essentiellement dans le bâtiment et le transport en tant que revêtement de surface, le collage de panneaux de bois, la laine de verre, etc.

I.B. Un peu d'histoire

Les résines phénol-formaldéhyde (PF) sont des produits issus de la polycondensation du phénol avec du formaldéhyde. Ce sont les premiers polymères synthétiques qui ont été développés commercialement.

La fabrication industrielle des résines phénol-formaldéhyde a été mise au point par le scientifique belge Leo Hendrik Baekeland (Figure 1) en 1907 sous le nom commercial *Bakélite*.¹⁻³

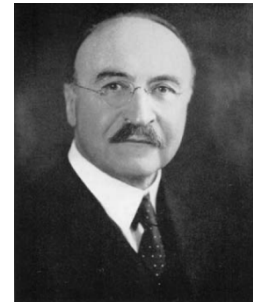


Figure 1 : Leo Hendrik Baekeland (1863-1944).

La condensation du phénol avec le formol était déjà connue grâce aux travaux académiques d'Adolph Bayer en 1872.⁴ Cependant, la compréhension des phénomènes reste limitée et le sujet ne suscite pas un grand intérêt. Il faut attendre les travaux du chimiste biologique Auguste Trillat (1861-1944) qui met au point la fabrication industrielle du formol en 1899. Le formaldéhyde devient alors économiquement avantageux et accessible ce qui encourage d'autres études.

Cependant, Auguste Trillat retient peu d'intérêt pour les applications en synthèse chimique, il se concentre essentiellement sur l'étude antiseptique du formol. Il signale néanmoins la condensation du formaldéhyde avec le phénol pour donner des résines solubles et insolubles et présente plusieurs de ces résines lors de l'Exposition Universelle de 1900. La réaction est incontrôlée et reste non valorisée. D'autres scientifiques tels que Claus et Trainer, Kleeberg, Speier Henschke et Smith publient également des travaux sur la synthèse de matériaux à partir de formaldéhyde et phénol sans faire de percée.⁴

Baekeland va alors s'intéresser à ces travaux et c'est à lui que l'on doit la maîtrise de la réaction et son industrialisation en 1907. C'est le premier à décrire les trois étapes de la production de résines phénol-formaldéhyde qui donne trois produits différents qu'il appelle A, B et C.²

1. Le produit A, obtenu en mélangeant le phénol et le formaldéhyde en milieu basique, est soluble dans des solvants et fusible traduisant ainsi une faible condensation.

2. Le produit B, obtenu en chauffant le produit A, possède un fort degré de condensation et est solide à froid, mou et fusible à chaud. La cuisson n'est pas complète.
3. Le produit C, obtenu en chauffant le produit B sous pression, est un solide dur, infusible et insoluble. Le degré de condensation est très élevé et la cuisson est quasi complète. Ce matériau manifeste une résistance aux acides et à des températures au-dessus de 300 °C.

Baekeland rencontre des difficultés pour caractériser la Bakélite en raison du caractère insoluble, infusible et non-cristallisé du matériau. Néanmoins, il propose une structure du produit B (Figure 2).

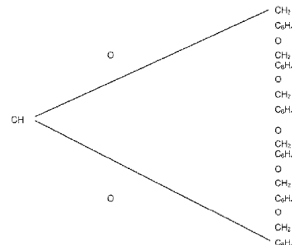


Figure 2 : Structure du produit B proposé par Baekeland²

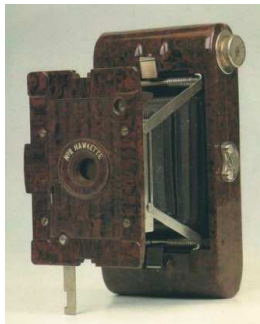


Figure 3 : Appareil photo Hawkette de Kodak moulé en Bakélite (1927)

En 1910, la première usine de Bakélite est construite aux USA, suivie par des usines en Allemagne, en France, au Canada, en Grande-Bretagne, en Suède, en Italie et au Japon. Avec des partenaires industriels, il crée la *Bakélite Ltd. Company*.

Cet engouement pour la Bakélite est lié de près par le développement de l'électricité et le besoin de matériaux isolants pour les câbles et systèmes électriques. De nombreux objets de la vie courante utilisent alors la Bakélite comme matériaux tels que les radios, l'automobile, les appareils photos, les bijoux et les premières télévisions (Figure 3). Coco Chanel l'utilise également pour sa fabrication de bijoux et ainsi met le matériau à la mode. Les matériaux naturels tels que l'ivoire sont alors vite remplacés par ce thermoplastique synthétique beaucoup moins cher.

Plus de 400 brevets ont été déposés par l'entreprise. Baekeland reçut plusieurs prix et honneurs pour ces travaux, ce qui a fait de lui une célébrité.

En 1939, Baekeland vend son entreprise au géant américain de l'industrie chimique, *Union Carbide Corporation* actuellement une filiale de *The Dow Chemical Company*. Il meurt en 1944 à New York alors que la production mondiale annuelle de Bakélite est de 175 000 tonnes.

Après la deuxième guerre mondiale, ce matériau connaît son déclin. L'émergence de nouveaux matériaux tels que le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS), le nylon et les polyoléfines va détrôner la Bakélite. Ces nouveaux plastiques aux propriétés mécaniques excellentes ont un procédé de synthèse moins coûteux et peuvent être produits en plus grande quantité. La bakélite va être ainsi petit-à-petit remplacée par ces nouveaux plastiques.

Actuellement, la production de Bakélite est quasi nulle par rapport à la production de plastiques de commodités. Néanmoins, la Bakélite restera le premier polymère synthétique qui a marqué une transition technologique, père des polymères modernes.

I.C. Mécanisme réactionnel

Bien que les résines phénoliques aient été commercialisées depuis 1907, le mécanisme réactionnel est encore aujourd'hui mal connu.

Les résines phénoliques sont un polymère tridimensionnel obtenu par condensation de phénol et de formaldéhyde (Figure 4) sous forme de formaline (solution aqueuse de 40% en formaldéhyde).

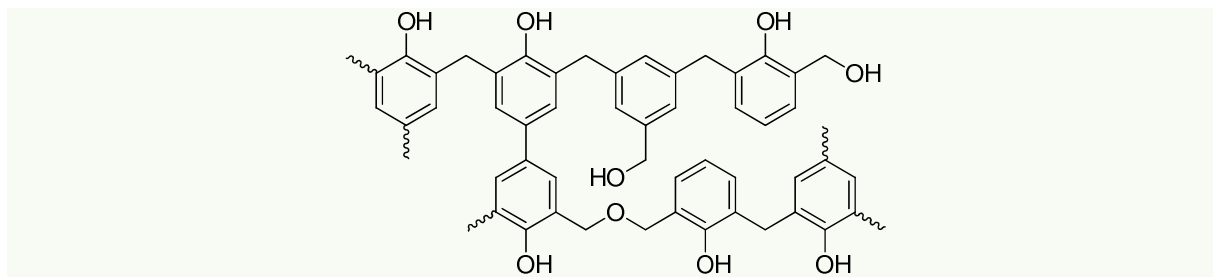


Figure 4 : Structure d'une résine phénolique⁵

Ce que l'on sait c'est que la réaction est initiée par l'activation du cycle benzénique par le groupement hydroxyle, ce qui permet au groupement méthylol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) issu du formaldéhyde de se lier en position *ortho* ou *para* du cycle. Un méthylolphénol est alors obtenu. Une fois les positions *ortho* et *para* du cycle occupées, la réactivité du phénol substitué diminue drastiquement et c'est la présence de méthylol en excès dans le milieu qui continue la réaction.

Le mécanisme de formation se décompose en 3 étapes :

1. Condensation du phénol et du formaldéhyde
2. Synthèse du prépolymère
3. Réticulation du prépolymère

La cinétique de formation de la résine va dépendre du pH et des conditions stœchiométriques de la réaction. On distingue ainsi deux types de résines : la résine novolaque et la résine résol.⁶

I.C.1) La résine novolaque

La résine novolaque est synthétisée en deux étapes en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide oxalique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide formique. Elle se caractérise par un ratio molaire en formaldéhyde/phénol inférieur à 1 (généralement entre 0,5 et 0,8). Le formaldéhyde est donc le réactif limitant ce qui fait que la résine novolaque ne présente pas de groupements méthylols réactifs. En conséquence, la condensation qui génère un prépolymère essentiellement composé de méthylols phénols se fait selon une cinétique lente en milieu acide (Figure 5). Le prépolymère est obtenu en chauffant à reflux entre 2 h et 4 h à une température au-dessus de 160 °C. Un matériau mou et fusible est obtenu ce qui est caractéristique d'une condensation faible.

Une fois les méthylols phénols condensés, la résine novolaque est incapable de générer un réseau tridimensionnel sans apport de formaldéhyde. C'est pourquoi, pour achever la cuisson, un agent durcisseur doit être ajouté au prépolymère. Sous l'action de la chaleur, le durcisseur se décompose et libère du formaldéhyde ce qui ramène le ratio formaldéhyde/phénol à 1,5 et entraîne une condensation suivant une cinétique rapide. L'hexaméthylène tétramine est un durcisseur

communément utilisé en chauffant à 165 °C avec un procédé d'élimination d'eau. En effet, l'élimination de l'eau favorise les réactions de condensation, sans elle, les condensations s'arrêteraient.

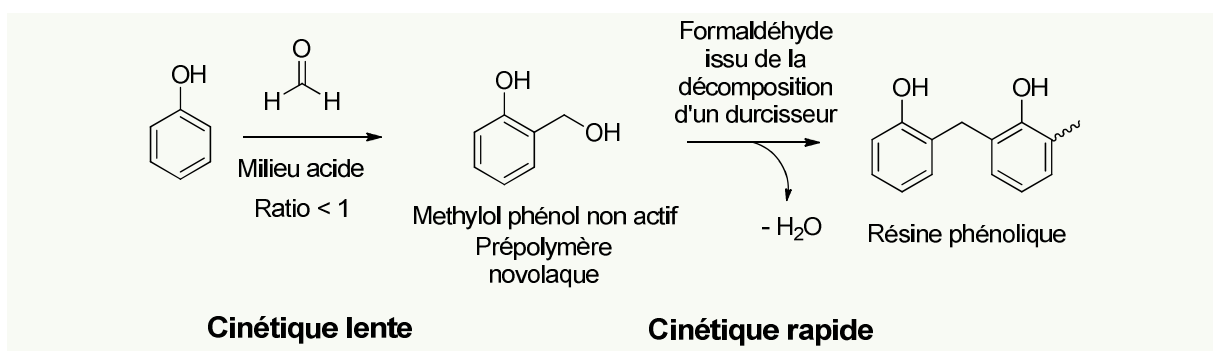


Figure 5 : Synthèse des résines phénoliques par voie acide en deux étapes

La présence de protons active le cycle aromatique en benzylcarbonium et le formaldéhyde en carbocation (Figure 6). Ces deux formes activées vont se condenser pour former un méthylol phénol stable en conditions d'excès de phénol. L'ajout d'un durcisseur libère du formaldéhyde ce qui augmente le ratio formaldéhyde/phénol supérieur à 1 et active les méthylols phénols et entraîne des réactions de réticulation. La résine tridimensionnelle obtenue est sous forme solide. L'avantage de cette résine, réside dans le fait que ce prépolymère est très stable, il n'y a pas de risque de polymérisation lors du stockage. Le prépolymère peut être cuit dans sa forme finale des mois après avoir été synthétisé.

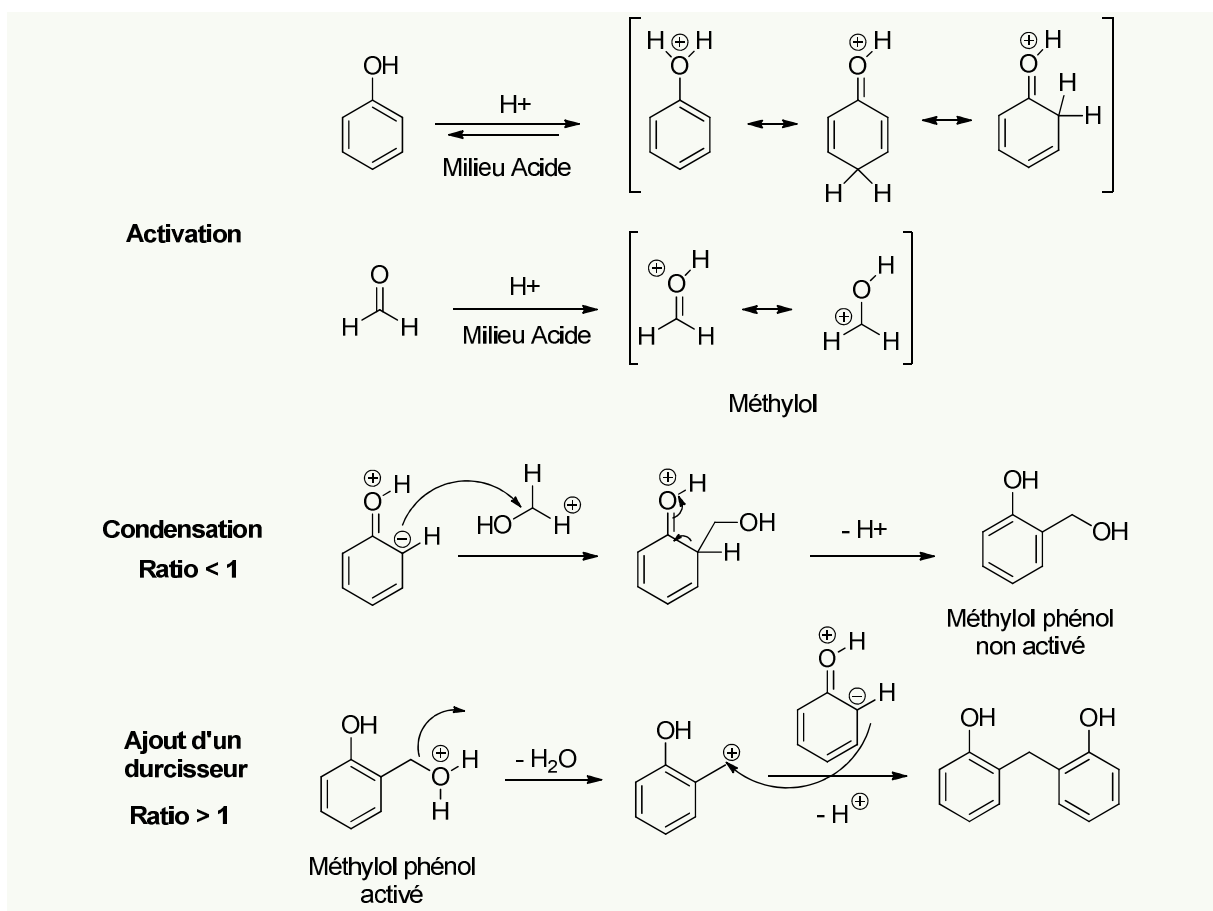


Figure 6 : Mécanisme de formation des résines novolaques

I.C.2) La résine résol

Les résines résol sont synthétisées en présence d'un catalyseur alcalin tel que l'ammoniac, le carbonate de sodium ou l'hydroxyde de sodium à 100 °C pendant 1 h. Elle se caractérise par un ratio molaire en formaldéhyde/phénol égal ou supérieur à 1 (généralement 1,1 à 1,5). L'excès de formaldéhyde dans le milieu favorise les réactions de condensation. Contrairement à la résine novolaque, la résine résol se synthétise en une seule étape en chauffant jusqu'à obtention d'un matériau thermodurcissable. Le temps de cuisson influence le degré de réticulation et but les propriétés mécaniques.⁷⁻⁹

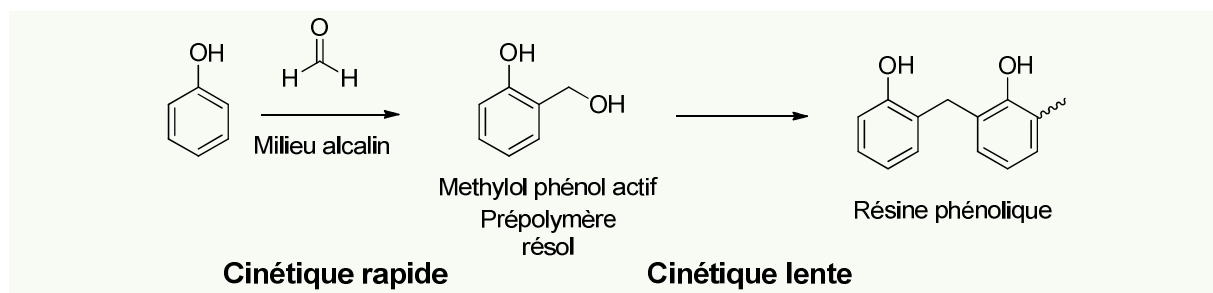


Figure 7 : Synthèse des résines phénoliques par voie alcaline en une seule étape

L'ion hydroxyde, base forte, va arracher le proton du phénol et générer un phénate, base conjuguée forte qui va attaquer le formaldéhyde et former un méthylol actif (Figure 8). Aujourd'hui on distingue trois étapes de polymérisation en milieu alcalin proches de celles décrites par Baekeland :

1. L'étape résol (produit A)

Le terme résol désigne l'état initial de la condensation du phénol et du formaldéhyde. Les structures sont essentiellement des phénols et quelques méthylène éthers et des dérivés méthylolés. La résine est soluble dans les solutions alcalines grâce à ses groupements hydroxyles.

Ce terme vient de Lebach qui appela cette étape en référence au latin *resina* (corps résineux) et *ol* pour sa solubilité dans les milieux alcalins du fait de la probable présence de groupement hydroxy greffés.¹⁰

2. L'étape résitol (produit B)

Ce terme désigne la seconde étape de la condensation. La résine n'est plus soluble dans la solution alcaline du fait de sa masse moléculaire trop importante. Elle est partiellement voir totalement soluble dans les solvants organiques tels que l'acétone et des alcools. Le réseau tridimensionnel n'est pas développé (faible réticulation) et la résine reste molle et fusible à chaud. Le produit B est proche du point de gel et peut être obtenu en refroidissant le milieu, c'est un intermédiaire de la résine phénolique dure.

3. L'étape résite (produit C)

Ce terme désigne l'étape finale de la condensation. Le réseau tridimensionnel est installé après réticulation et le matériau est totalement insoluble et infusible. Le produit C est la forme tridimensionnelle des produits A et B suite à un chauffage à température élevée.

Les produits A, B et C sont donc le résultat de la condensation du formaldéhyde et du phénol à des degrés de condensation différents : plus le temps de réaction est long, plus la condensation est importante. Ils se distinguent par leur état physique (solide, pâteux ou liquide). En dessous du point de gel la résine est un liquide visqueux alors qu'au-dessus la résine est solide.

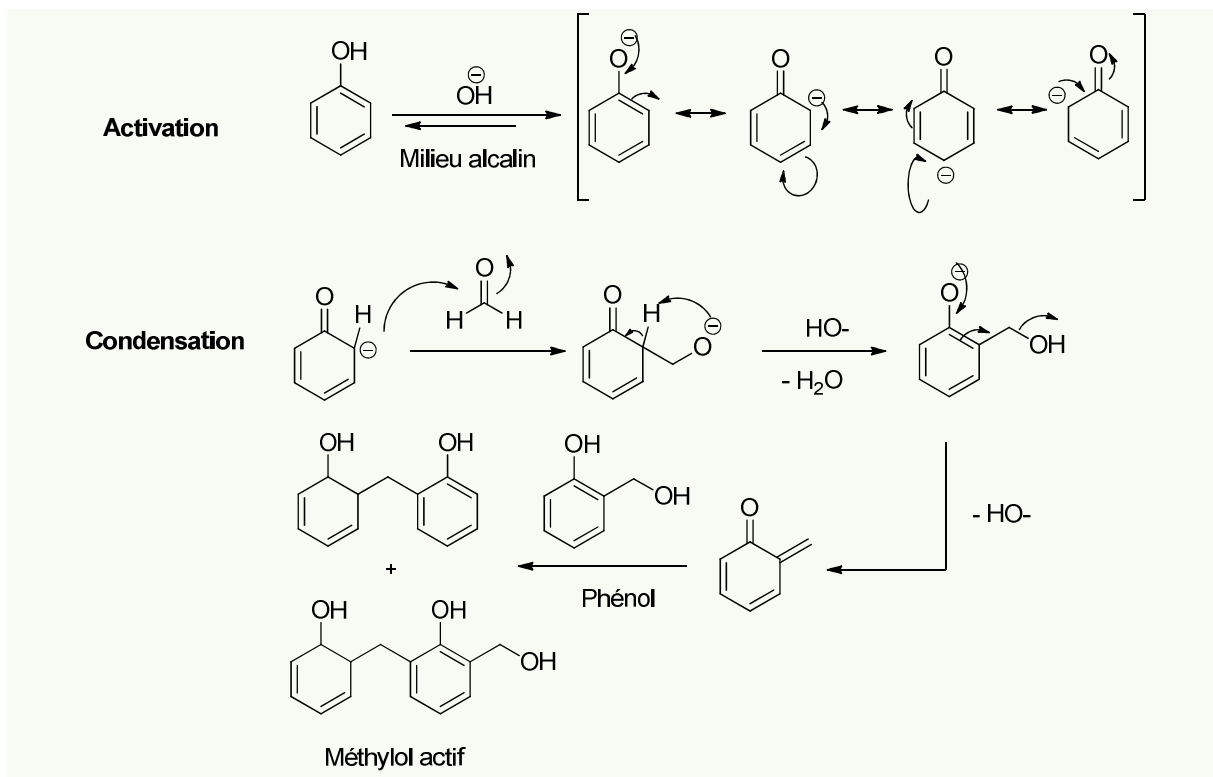


Figure 8 : Mécanisme de polymérisation des résines phénoliques en milieu alcalin

Il est également décrit dans la littérature des liaisons méthylènes éthers entre deux unités phénoliques, qui, sous l'action de la chaleur, se transforment en méthylène avec relargage de formaldéhyde.^{9,11}

I.C.3) Comparaison des résines novolaque et résol

Les différences majeures entre les résines novolaque et résol sont :

- ❖ La résine novolaque est catalysée par des espèces acides alors que la résine résol est catalysée par des espèces alcalines
- ❖ La résine novolaque est obtenue en deux étapes par réticulation du prépolymère, alors que la résine résol est obtenue en une seule étape.
- ❖ Le prépolymère novolaque est très stable dans le temps, alors que l'état B de la résine résol est instable et tend à réticuler.
- ❖ Généralement, la résine novolaque est moulée alors que la résine résol est utilisée comme liant et adhésif
- ❖ La résine novolaque est solide alors que la résine résol est liquide.

I.D. Applications et enjeux

Les résines phénol-formaldéhydes sont largement utilisées pour la fabrication de plastiques et d'objets de la vie de tous les jours. Elles font partie de notre environnement quotidien. On les retrouve comme adhésif pour la fabrication de panneaux de bois, pour la construction de meubles, matériaux pour le bâtiment, etc. Utilisées en vernis, les résines phénols-formaldéhydes apportent une résistance à l'eau pour des objets extérieurs. On les utilise également comme durcisseur et pour le moulage d'objet.

Actuellement, la réglementation européenne REACH (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques) encourage à limiter l'utilisation industrielle du formaldéhyde de par son caractère cancérigène et toxique.¹² Ces dangers sont valables à la fois lors de la manipulation de ces produits par les opérateurs, mais également pour les utilisateurs du produit fini. En effet, il y a un risque de relargage de formaldéhyde et de phénol non réticulés sur produit fini. C'est pourquoi les résines phénoliques classiques type novolaque et résol à base de ces deux produits doivent être remplacées par des produits équivalents non toxiques. De plus, la raréfaction du pétrole rend l'approvisionnement en phénol et formaldéhyde, deux matières premières pétro-dépendantes, instables et de plus en plus chères.

Dans ce contexte économique et réglementaire strict, de nombreux travaux ont été publiés sur la substitution partielle ou totale des composés phénol et formaldéhyde des résines thermodurcissables.¹³⁻²⁰ Parmi ces substituts, la lignine, première biosource de composés phénoliques, possède un fort potentiel pour remplacer le phénol dans les résines. C'est une source incontestée de composés phénoliques naturels à faible coût.

Plus récemment, des dérivés de sucre (amidon, mélasse, etc.) ont été utilisés comme substitut et agent réticulant avec de nombreux brevets relatant l'utilisation de matériaux lignocellulosiques pour la production de liants.²¹⁻²⁴ Différents catalyseurs sont utilisés pour initier la réticulation de sucres et de dérivés de lignine lors du chauffage de la résine. Très peu d'études ont étudié le mécanisme de cette prise en masse et les liaisons impliquées dans la formation du liant dans ces nouveaux systèmes à base de matériaux lignocellulosiques.

II. Les lignosulfonates

Les lignosulfonates sont obtenus par dégradation de la biomasse lignocellulosique, appelée aussi biomasse. Ce terme désigne tous matériaux d'origine biologique à l'exception des matériaux enfouis dans les formations géologiques ou fossilisés.

La biomasse est constituée de trois composants majeurs : la cellulose (polysaccharide linéaire de glucose), l'hémicelluloses (polysaccharides branchés de sucres à 5 et 6 atomes de carbone) et la lignine (un polymère ramifié complexe aromatique). En moyenne, la biomasse comprend 40-60% de cellulose, 20-40% d'hémicelluloses et 10-25% de lignine.

Avant de décrire ce que sont les lignosulfonates et leurs intérêts, intéressons-nous à leur origine végétale.

II.A. Origine végétale

II.A.1) L'organisation d'une cellule végétale

La lignine est, avec les polysaccharides structuraux, le constituant majoritaire de la paroi d'une cellule végétale. Sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine varie : plus on pénètre au cœur de la cellule, plus la paroi cellulaire s'appauvrit en lignine. Elle est organisée sous forme de macrofibrilles de cellulose elles-mêmes constituées de microfibrilles. Une microfibrille est constituée de longues chaînes de cellulose protégées par une couche de lignine contre les dégradations microbiennes.²⁵ Il est possible de comparer la structure de la paroi végétale à un béton armé, où les microfibrilles de cellulose sont représentées par le fer forgé et la lignine par le béton (Figure 9).

Ainsi, la lignine (du latin *lignum* qui signifie bois) joue le rôle de squelette chez les plantes. Elle apporte de la rigidité mécanique, une imperméabilité à l'eau et une résistance physicochimique (bactéries, oxydation, etc.) pouvant apporter une protection contre le pourrissement et la décomposition. Elle est majoritairement présente dans les plantes terrestres vasculaires, c'est-à-dire qui possèdent un tissu vasculaire permettant le transport des éléments nutritifs depuis les racines jusqu'aux feuilles, ainsi que chez quelques algues.

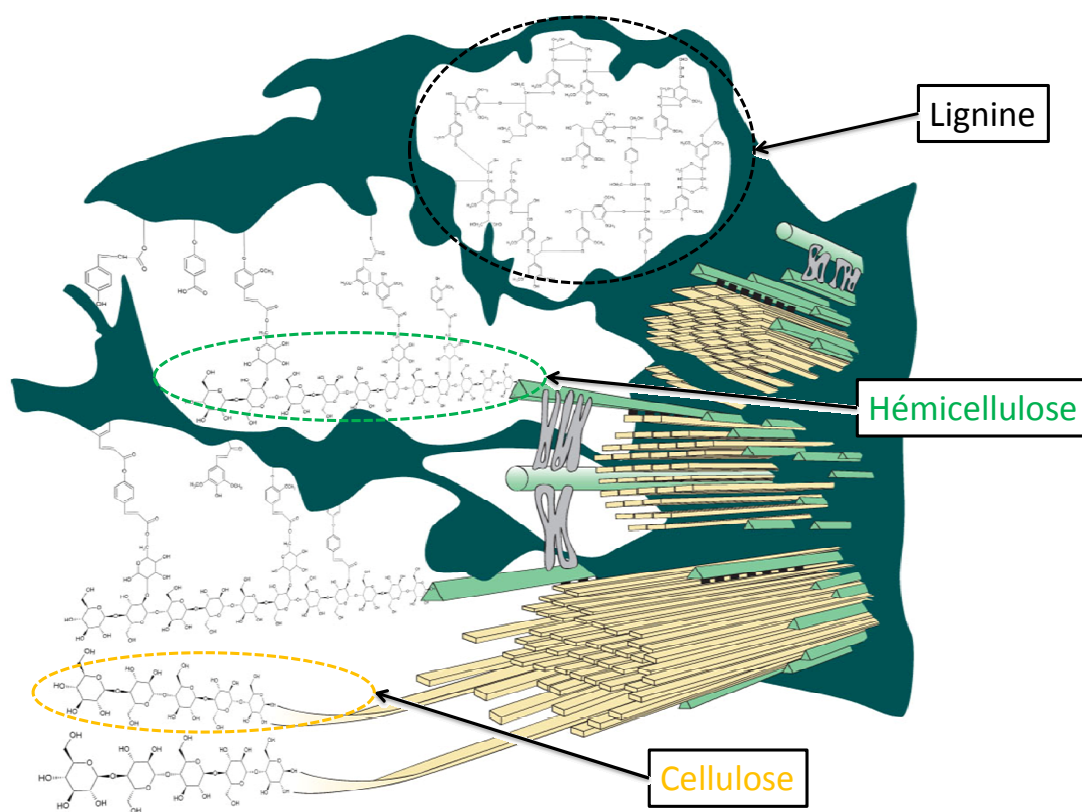


Figure 9 : Schéma de l'organisation structurale de la paroi d'une cellule végétale adapté de Bidlack et al.²⁵

La lignine est également un terme générique qui désigne un groupe de polymères composé de noyaux aromatiques amorphe et hydrophobe d'une T_g autour de 130 – 160 °C (Figure 10).²⁶ Elle constitue ainsi une importante biosource de molécules à squelette aromatique comprenant des phénols libres. Le premier modèle structural de lignine fut proposé par Freudenberg et Neish en 1968.²⁷

II.A.2) Structure moléculaire

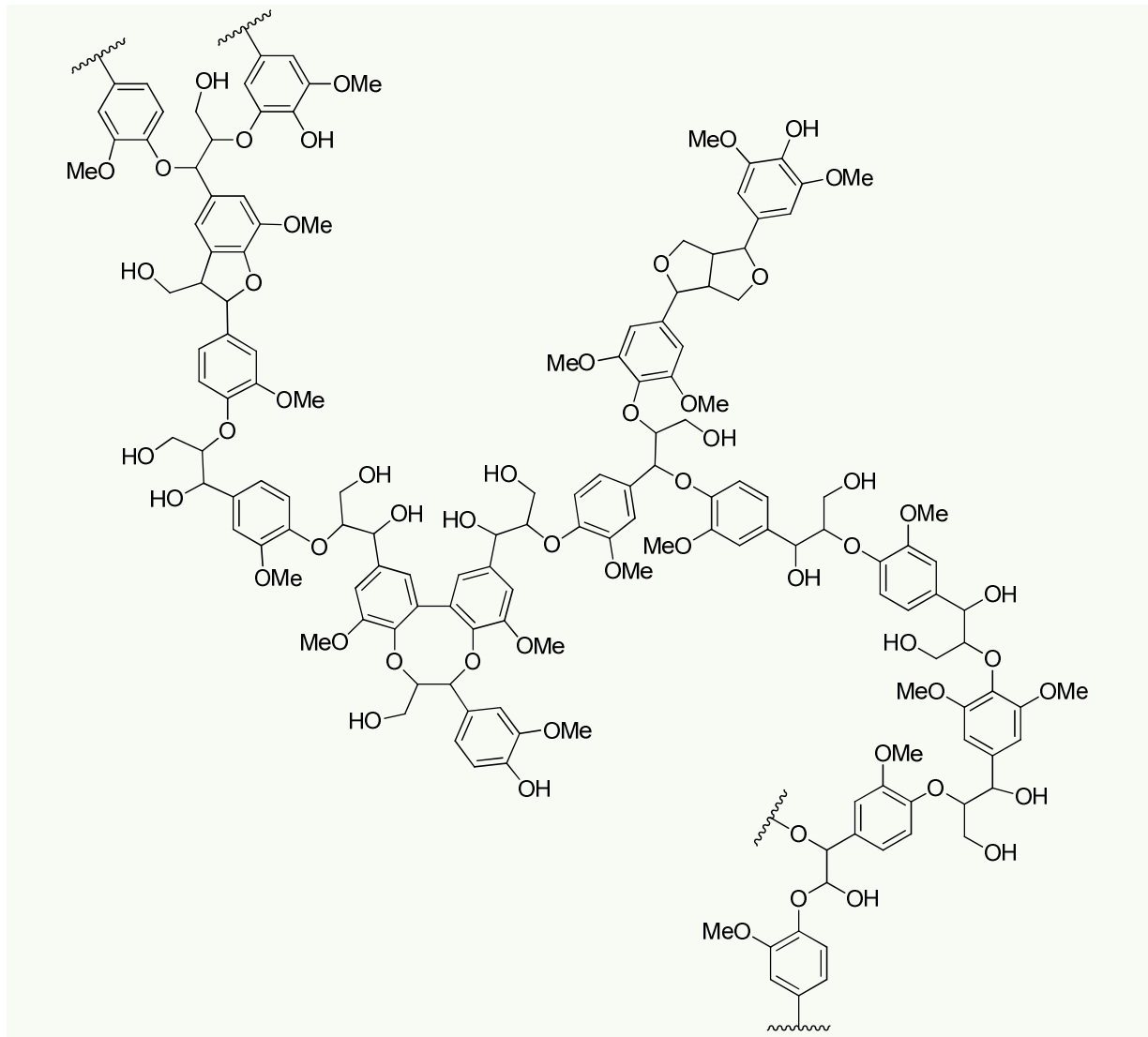


Figure 10 : Représentation schématique d'une structure partielle de la lignine native

La lignine est obtenue par polymérisation oxydative des monolignols (ou 4-hydroxyphénylpropanoïdes) situés principalement dans la paroi secondaire de la plante.²⁸⁻³¹ Il en existe trois qui se différencient par le degré de méthylation du noyau aromatique (Figure 11), l'alcool *p*-coumarylique (unité H), l'alcool coniférylique (unité G) et l'alcool sinapylique (unité S).

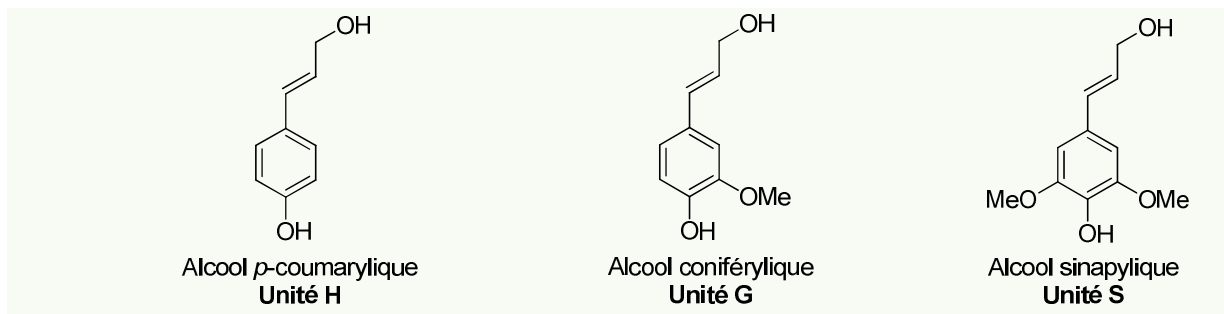


Figure 11 : Les monolignols (monomères) constitutifs de la lignine

Les monolignols sont obtenus par une série de réactions enzymatiques complexes à partir de l'acide aminé phénylalanine (Figure 12).³²

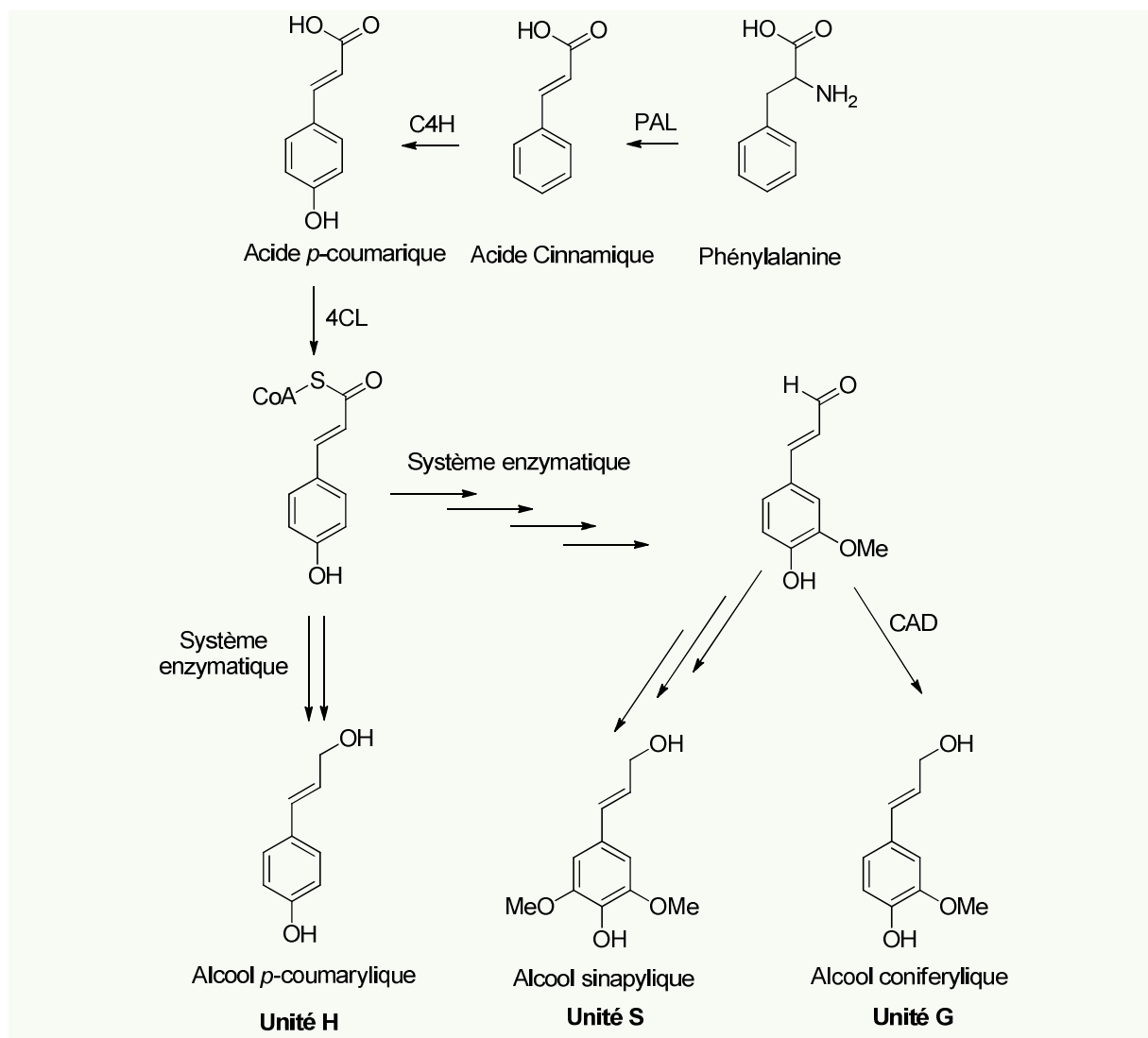


Figure 12 : Schéma réactionnel de la biosynthèse des monolignols²⁹

L'abondance des différentes unités (H, S ou G) varie en fonction de l'espèce végétale, de la nature du tissu végétal (fibre ou xylème), de l'environnement (stress), de l'âge de la cellule, etc. Par exemple, l'alcool coniférylique constitue 90 % de la lignine des conifères (*softwood*) alors que chez les arbres feuillus (*hardwood*), on retrouve une proportion égale entre l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique.³³

La polymérisation de ces monolignols conduit à la formation de la lignine dans la paroi végétale. La structure polymérique de la lignine va donc être directement influencée par l'abondance des monolignols dans la plante (par exemple riche en unité G et pauvre en unité S). C'est pourquoi on ne parle pas d'une lignine mais des lignines de par leurs hétérogénéités structurales.

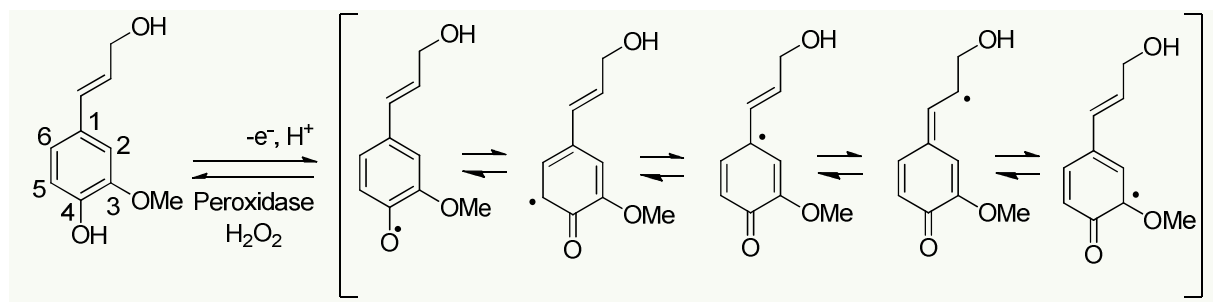


Figure 13 : Oxydation radicalaire de l'unité G par la peroxydase

La polymérisation est initiée par une oxydation des fonctions phénoliques des monolignols *via* des peroxydases (co-oxydant utilisé : peroxyde d'hydrogène) et/ou des laccases (co-oxydant utilisé : oxygène) (Figure 13). Le radical phénoxy obtenu est relativement stable du fait de sa délocalisation sur le noyau aromatique et la double liaison conjuguée. Deux radicaux monomères peuvent donc se recombiner pour former un dimère déshydraté, et ainsi former une liaison covalente. Les radicaux issus des monolignols ont tendance à former des liaisons covalentes en position β , ce qui se manifeste par la forte présence des dimères β - β , β -O-4 et β -5 (Figure 14).

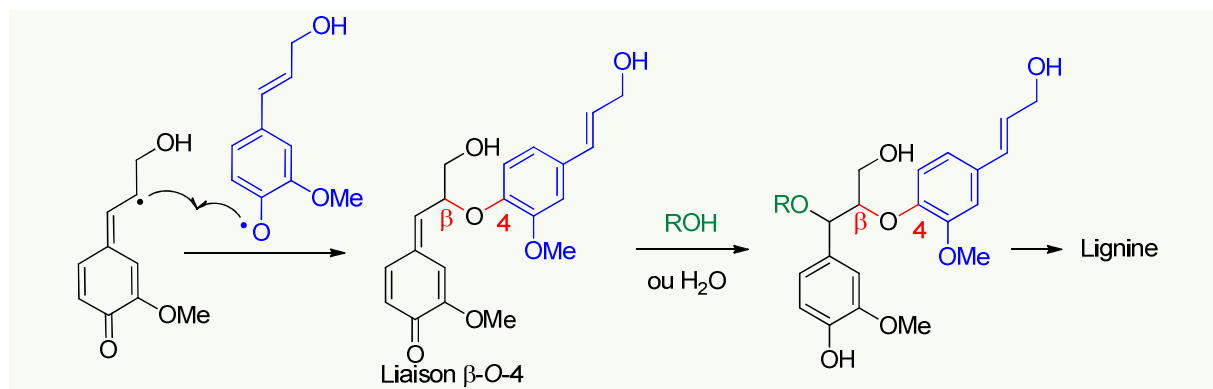


Figure 14 : Formation de la liaison β -O-4 par recombinaison des radicaux en position β et phénoxy

La liaison la plus abondante est la liaison β -O-4 chez les conifères et les feuillus qui représente entre 50 – 60 % des liaisons de la lignine (Tableau 1). La liaison 5-5 représente 10-11 % des liaisons chez les conifères contre 5 % chez les feuillus. Cette différence d'abondance des liaisons 5-5 vient de la disponibilité de la position *mé*ta dans le cycle des monolignols. En effet, nous avons vu que l'alcool coniférylique, dont la position *mé*ta du cycle est libre, représentait 90 % des monolignols de la lignine des conifères. Cette position libre laisse donc place à une plus grande probabilité de formation des liaisons 5-5.

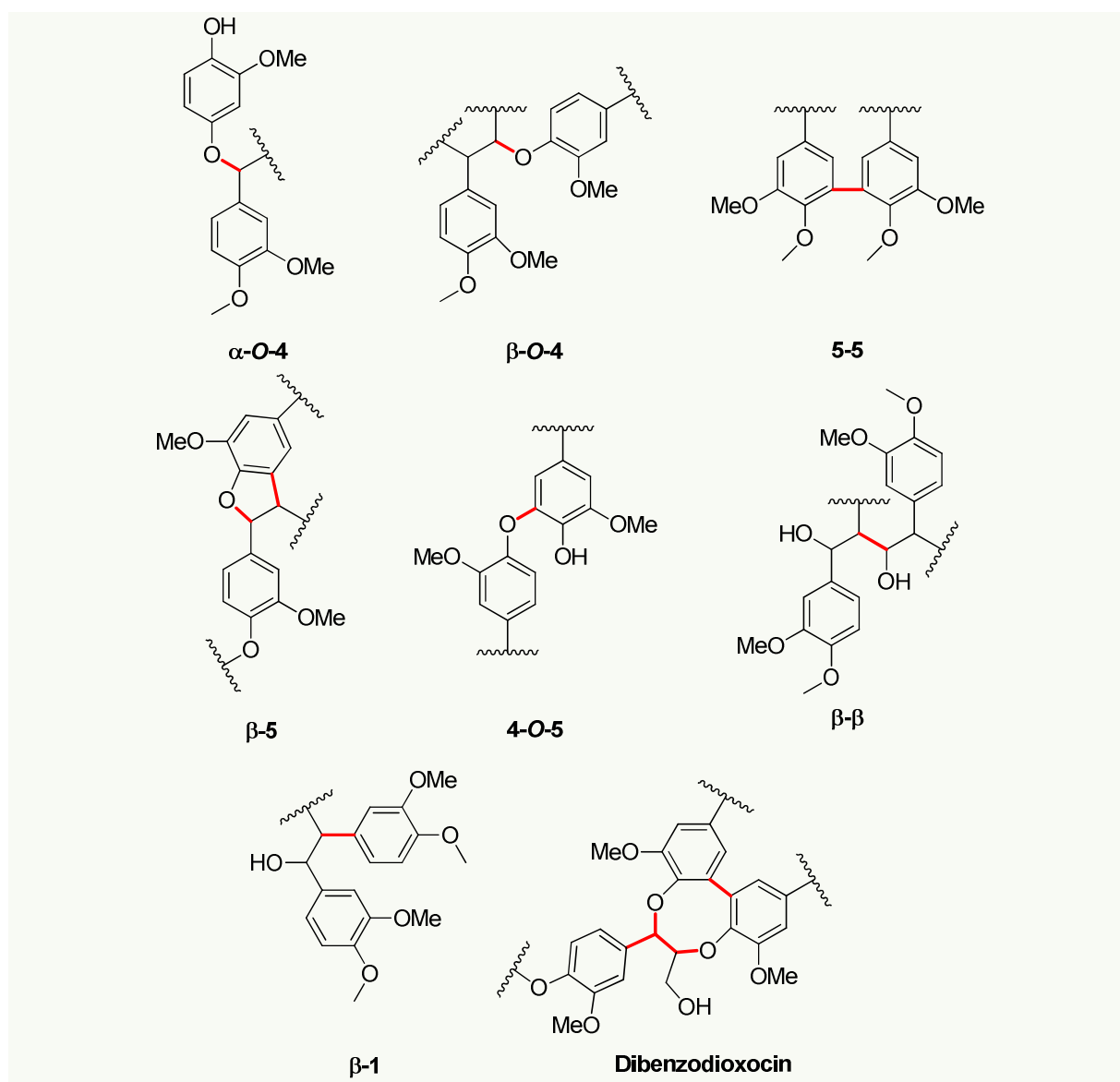


Figure 15 : Principales liaisons présentes entre les différents monolignols de la lignine

Tableau 1 : Abondance des liaisons inter-monomères dans des lignines de conifères et de feuillus ^{34,35}

Type de liaisons	Lignine de conifère (%)	Lignine de feuillus (%)
β -O-4	50	60
α -O-4	2-8	7
β -5	9-12	6
5-5	10-11	5
4-O-5	4-8	7
β -1	7-10	7
β - β	2	3

La croissance des chaînes se fait après des couplages successifs entre deux radicaux portés par des monolignols ou des oligomères de monolignol pour donner la structure dense ramifiée de la lignine. Cette polymérisation a lieu lors de la croissance de la plante mais également après un stress extérieur tel qu'une infection pathogène. En réponse immunitaire, la plante va accélérer sa production de

lignine pour l'utiliser comme barrière physique. En effet, la lignine a également pour rôle de protéger la cellulose des attaques microbiennes.³⁶

La mesure de la longueur des chaînes d'une lignine, généralement déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) reste difficile. En effet, pour isoler la lignine, des procédures de dégradation sont nécessaires, notamment par thioacidolyse, ce qui dégrade également les macromolécules et entraîne des recombinaisons.³⁷ Il en résulte une possible augmentation de la polydispersité de la lignine et la mesure n'est plus celle d'une lignine native. Aujourd'hui encore, l'analyse de la lignine dans son état naturel sans la dénaturer reste un défi.

II.A.3) La Liaison lignine-hémicellulose

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine cohabitent pour former une seule entité : la paroi végétale. Ces différents polymères sont par endroit liés chimiquement pour assurer les propriétés mécaniques de la plante.

Lors du processus de biosynthèse, les polysaccharides et la lignine se lient de façon covalente *via* un complexe lignine-carbohydate (LCC).³⁸ Ce type de complexe lignine-carbohydate n'est pas clairement décrit dans la littérature de par la difficulté à l'isoler sans le dénaturer ou le créer. Cependant, de nombreuses études accumulent les preuves de l'existence d'une liaison entre la lignine et l'hémicellulose (Figure 16).³⁹⁻⁴²

En 1995, pour la première fois, Catherine Lapierre et son équipe ont isolé dans des graminées un dimère d'acide férulique-alcool coniférylique lié par une liaison éther.⁴³ Ce dimère serait lié aux arabinoxylans (hémicellulose) *via* des liaisons esters facilement coupées par traitement alcalin. Les ponts d'acide férulique entre la lignine et l'hémicellulose n'ont été identifiés que chez des plantes de type graminé. Cependant, une polémique existe sur le point d'accroche de l'éther : en position α ou β du noyau aromatique.⁴⁴ Aucune preuve directe de l'existence d'une liaison lignine-cellulose n'a pu être obtenue.⁴⁵

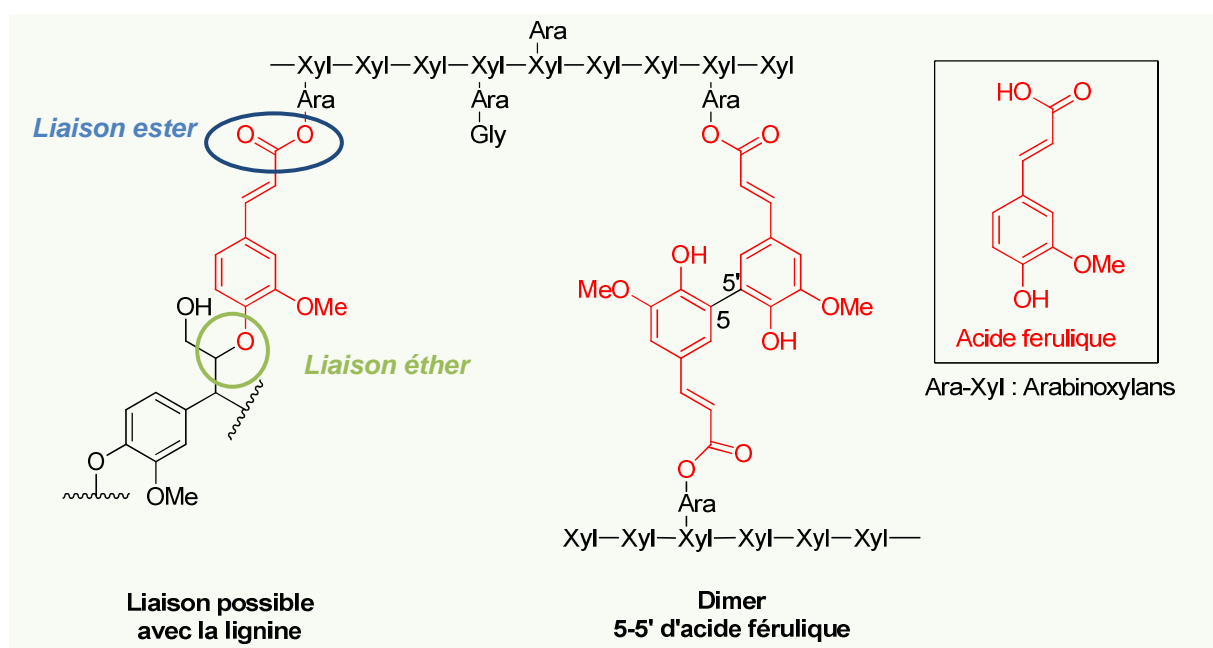


Figure 16 : Possibles liaisons entre la lignine et l'hémicellulose dans les graminées

II.B. Une lignine industrielle

La principale source de lignines est dite industrielle car elle est issue de l'industrie papetière qui transforme la lignocellulose du bois en pâte à papier. En 2011, la France a produit 1,9 million de tonnes de pâtes à papier soit l'équivalent de 8,5 millions de papiers et cartons. En 2009, la France était 13^{ème} producteur mondial et 5^{ème} producteur européen.

Le principal objectif des industries papetières est d'éliminer la lignine du bois pour permettre la séparation des fibres cellulosiques les unes des autres. Une fois séparées, les fibres sont facilement récupérées et utilisées pour produire une pâte adéquate pour la fabrication de papier. La majorité des industries utilisent des procédés chimiques tandis qu'une minorité utilise des procédés mécaniques ou mi-chimiques (utilisation à la fois de procédés chimiques et mécaniques). Les résidus de lignine (séparés de la cellulose) ressortent du procédé sous forme d'une liqueur noire.

La lignine, présente dans ces liqueurs noires, est actuellement un déchet majeur de l'industrie papetière. Plus de 50 millions de tonnes de déchets de lignine ont été isolés en 2002 et brûlés comme combustible pour en faire de l'énergie (électrique). En effet, la lignine possède un très bon pouvoir calorifique par rapport à la cellulose ou l'hémicellulose de par sa structure riche en carbone.

Tableau 2 : Pouvoir calorifique de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine

Composant	Pouvoir Calorifique (MJ.kg ⁻¹)
Cellulose et hémicellulose	17,46
Lignine	26,63

Le prix de la lignine sous forme de fuel est en moyenne à 0,48 €/kg alors que le coût pour l'isoler est <0,11 €/kg.⁴⁶ On comprend donc bien l'intérêt des exploitants d'utiliser leurs déchets ligneux en fuel.

En 2010, plus d'un million de tonnes de lignines industrielles sont produites en France et 70 millions de tonnes dans le monde. Moins de 5 % sont commercialement disponibles pour être utilisées comme matière première. Les lignines industrielles sont actuellement utilisées pour la fabrication de produits de faible valeur ajoutée (émulsifiant, dispersant) ou bien pour des marchés très spécifiques de faible tonnage.⁴⁷

La lignine possède un fort potentiel comme plateforme de synthons phénoliques pour l'industrie chimique, qui est, à ce jour, très peu exploitée.⁴⁸ Mais de nombreuses équipes de recherche s'intéressent à son potentiel et proposent des voies de valorisation élégantes.⁴⁹⁻⁵¹

Il existe plusieurs procédés industriels mécaniques ou chimiques qui génèrent différentes lignines. On distingue deux classes de lignine : les lignines soufrées (lignines kraft et lignosulfonates) et les lignines non soufrées (lignines alcalines et organosolv).

II.B.1) Obtention des lignosulfonates (LS)

Le procédé aux sulfites ou bisulfites utilise H₂SO₃ en solution aqueuse associé à une solution alcaline (NaOH, NH₄OH, KOH, CaCO₃, MgCO₃) pour casser les liaisons LCC et la lignine afin de solubiliser la lignocellulose. La pâte à papier obtenue par ce procédé est plus blanche que celle du procédé Kraft (autre procédé papetier), mais moins résistante. La liqueur noire qui en résulte génère un type de

lignine sulfonée que l'on appelle les lignosulfonates (LS) (Figure 17). Deux acteurs majoritaires produisent des lignosulfonates : la société Tembec dont l'une des usines de lignosulfonates est située à Tartas en France et la société Borregaard LignoTech dont le siège social est installé en Norvège et possède de nombreuses usines dans le monde.

Le procédé aux sulfites a été développé par l'américain Benjamin Tilghman en 1857 et a connu son apogée en 1925 avec une part de 60 % des pâtes produites issues de cette technologie.⁵² Aujourd'hui, il n'est présent que dans 15 % de l'industrie, essentiellement parce que la pâte produite est moins résistante que celle produite par le procédé Kraft, et que les déchets générés ne peuvent pas être recyclés contrairement à d'autres procédés.

Actuellement, les lignosulfonates sont commercialement disponibles avec une production de 1 million de tonnes par an contre 100 000 tonnes pour la lignine Kraft.^{47,53} Cette différence vient du fait que, dans le procédé Kraft, la liqueur noire est brûlée pour alimenter en énergie l'installation industrielle, la rendant ainsi non disponible sur le marché. Il faut noter que l'industrie Kraft n'est rentable que si les déchets ligneux sont brûlés pour générer de l'énergie. La liqueur noire contenant les lignosulfonates ne peut être brûlée en raison des produits soufrés très toxiques qu'elle contient.

L'avantage du procédé aux bisulfites est la diversité des conditions opératoires. Le choix de la base pour créer l'anion sulfite responsable de la fragmentation de la lignine est primordial puisqu'il conditionne le choix du pH et des espèces à recycler. Le pH peut varier de 1 à 13 et conditionne à la fois la structure des réactifs présents (H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) et celle des intermédiaires de la lignine lors de la fragmentation.

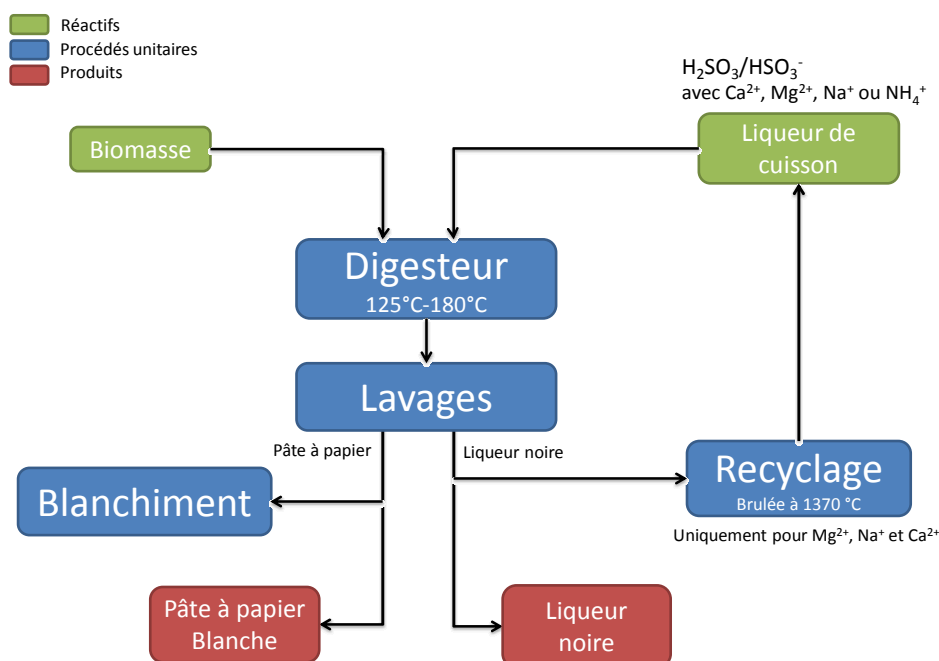


Figure 17 : Représentation schématique des étapes élémentaires du procédé aux sulfites

a) La liqueur de cuisson

La liqueur de cuisson est la solution dans laquelle les copeaux de biomasse sont solubilisés. La liqueur est fabriquée en brûlant du soufre pour former du SO_2 qui est dissous dans de l'eau pour produire de l'acide sulfureux (H_2SO_3). Lors de la combustion il est nécessaire de contrôler la teneur en

oxygène pour ne pas oxyder excessivement le soufre en trioxyde de soufre qui lui forme de l'acide sulfurique dans l'eau (H_2SO_4). L'acide sulfureux est ensuite traité avec une solution alcaline.

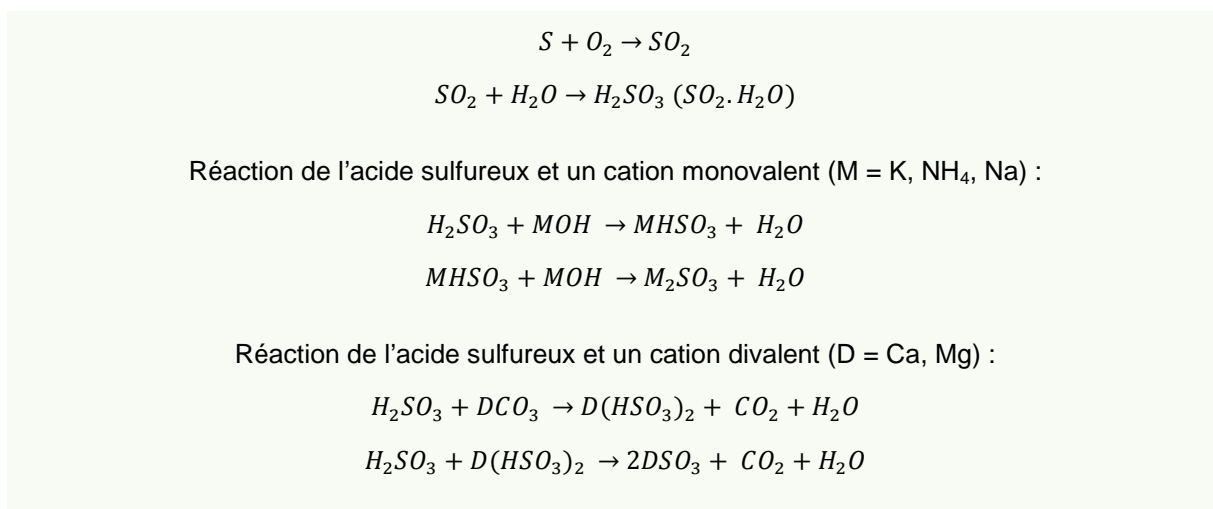


Figure 18 : Réaction de fabrication de la liqueur de cuisson

b) Mécanisme de décomposition

Le procédé aux sulfites vise à casser les liaisons α -O-4, et laisse (en partie) les liaisons β -O-4 intactes. En milieu acide, l'oxygène de la liaison α -O-4 se protonne ($pK_a \approx 10$) ce qui favorise la rupture de cette dernière. Un carbocation est ainsi généré et est relativement stable de par sa délocalisation sur le noyau aromatique (position benzylique). L'anion HSO_3^- va alors s'additionner en position α (sulfonation) et créer un produit stable (Figure 19).

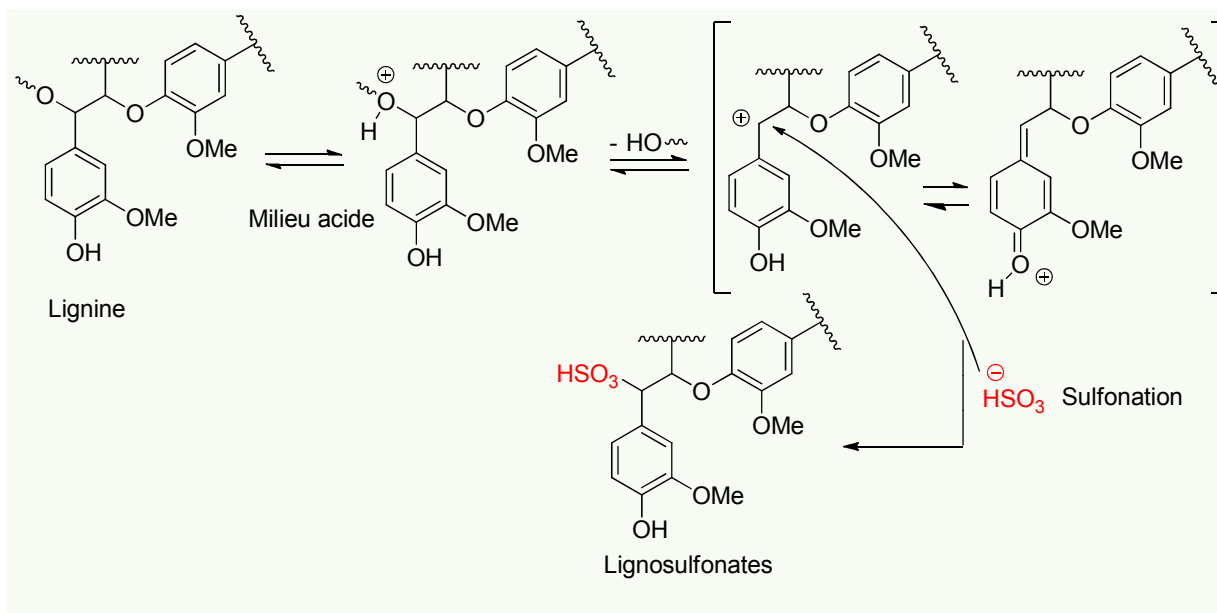


Figure 19 : Schéma réactionnel du procédé bisulfite en milieu acide

Le bisulfite et le sulfite sont des nucléophiles forts. En milieu basique, l'alcool phénolique est déprotoné. La charge va se délocaliser sur le noyau aromatique et la liaison α -O-4 se rompt pour générer une double liaison. L'ion sulfite vient ensuite faire une attaque nucléophile et sulfoner le squelette de la lignine.⁵² Il en résulte une délignification moins importante (rendement plus faible) et une sulfonation sélective (Figure 20).

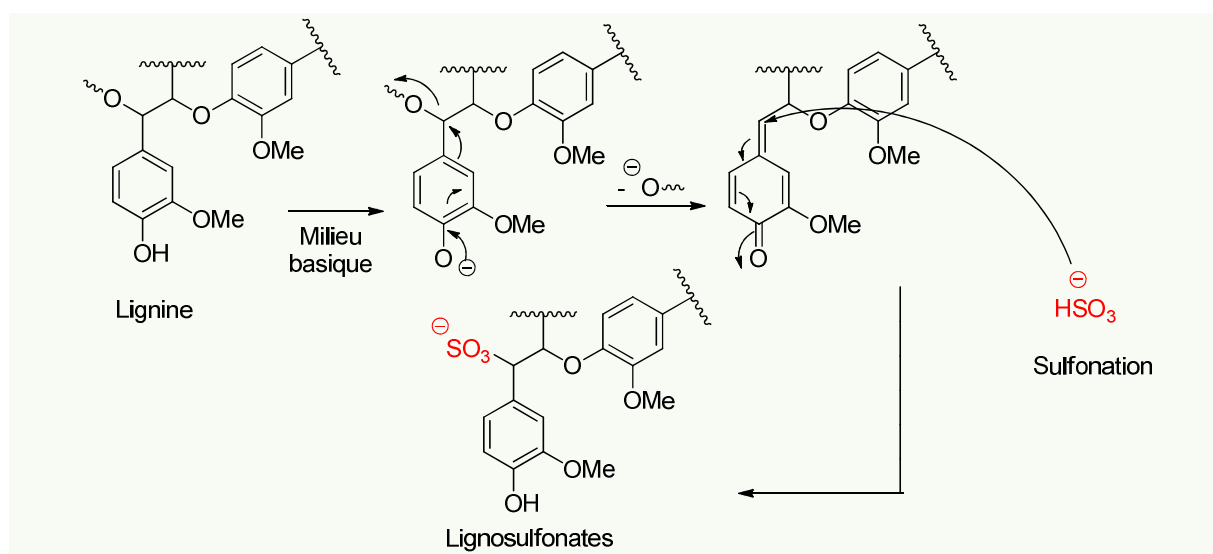


Figure 20 : Schéma réactionnel de la fragmentation de la lignine par les sulfites en milieu basique

c) Les réactions de condensation

Des réactions de condensation non désirées peuvent également avoir lieu entre différents fragments de lignine et créer des liaisons carbone-carbone. Elles sont en compétition avec la sulfonation (Figure 21). Ces réactions diminuent le taux de délignification et augmentent la réticulation (viscosité) de la pâte à papier. De plus, une pâte trop réticulée est impossible à blanchir. Le défi du procédé est de trouver le meilleur compromis entre une bonne délignification et la limitation des réactions de condensation. En fonction des conditions opératoires, il est possible de les favoriser ou de les éviter. En diminuant le pH, les réactions de condensations entre le cation benzylique et un faible nucléophile sont favorisées. Lorsque la concentration en bisulfite est augmentée, les réactions de condensation diminuent.

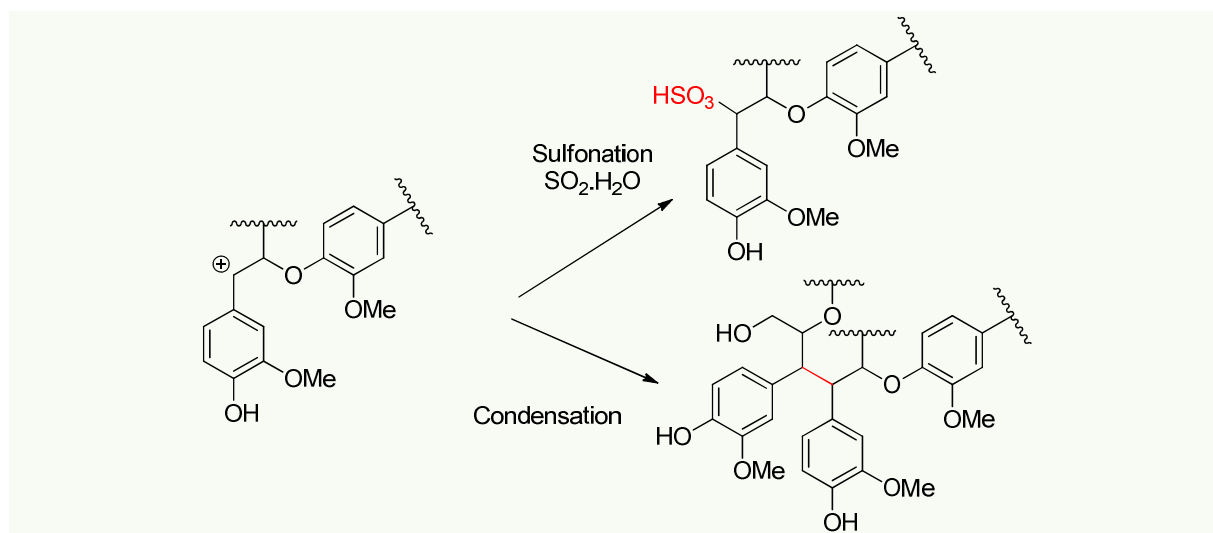
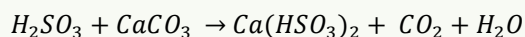


Figure 21 : Compétition entre la sulfonation et les réactions de condensation

La conséquence de ces réactions de condensation est une augmentation de la masse moléculaire moyenne et d'une diminution du caractère hydrophile du polymère.

d) Les différents contre-ions

Historiquement, le bisulfite de calcium a été le premier procédé utilisé pour sa disponibilité et son faible coût. Cependant, les déchets issus de ce procédé ne sont pas recyclables et jusqu'au début des années 1950, ce procédé a été abandonné avec la volonté de recycler les déchets des liqueurs, principalement pour des raisons de protection environnementale.

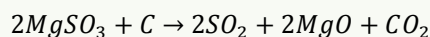


A la température de cuisson, le bisulfite de calcium se décompose en sulfite de calcium et en dioxyde de soufre hydraté. Ce qui rend HSO_3^- indisponible pour fragmenter la lignine.



De plus, le sulfite de calcium ($CaSO_3$) est uniquement soluble à pH inférieur à 2-3. Ce qui impose un excès de SO_2 hydraté pour le garder soluble. Un autre inconvénient de l'utilisation du contre-ion calcium est la conversion de $CaSO_3$ en SO_2 qui se fait à 1200 °C. C'est pourquoi, le calcium a été remplacé par un contre-ion plus soluble et peu d'industries l'utilisent encore.

Actuellement, le contre-ion le plus utilisé est le magnésium. Le bisulfite de magnésium correspondant est soluble dans des solutions aqueuses ayant un pH jusqu'à 5-6. Le principal avantage de l'utilisation du contre-ion magnésium réside dans le recyclage de $MgSO_3$ qui se décompose à une température beaucoup plus faible que son homologue calcium. La combustion de $MgSO_3$ en présence de carbones organiques solubles résiduels produit du SO_2 gazeux ainsi que de l'oxyde de magnésium.



Les contre-ions sodium (Na^+) et ammonium (NH_4^+) sont aussi de bonnes alternatives, puisque les sulfites correspondant ($NaHSO_3$, NH_4HSO_3) sont solubles quel que soit le pH. Les rendements sont présentés dans le tableau suivant.⁵²

Tableau 3 : Caractéristiques des différents procédés aux sulfites

Procédé	pH	Base	Réactifs actifs	T cuisson (°C)	Temps à T_{max} (h)	Rdt (%)	Applications
(Bi)sulfite acide	1-2	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	$SO_2.H_2O$, H^+ , HSO_3^-	125-143	3-5	40-50	Pâte pour transformation chimique, Papiers à usage sanitaire, domestique et d'impression
Bisulfite	3-5	Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , H^+	150-170	1-3	50-65	Papier d'impression, à usage sanitaire et domestique
Sulfite neutre (NSSC)	5-7	Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , SO_3^{2-}	160-180	0,25-3	75-90	Papiers pour ondulés, Pâte mi-chimique
Sulfite alcalin	9-13,5	Na^+	SO_3^{2-} , OH^-	160-180	3-5	45-60	Pâte type kraft

e) Structure des LS

Les lignosulfonates sont un mélange de fragments dégradés de lignine et de produits condensés de ces fragments. Généralement, les LS isolés possèdent une masse molaire moyenne de 10 000 à 50 000 g.mol⁻¹ et contiennent un groupement -SO₃M pour deux unités monomères.⁵⁴

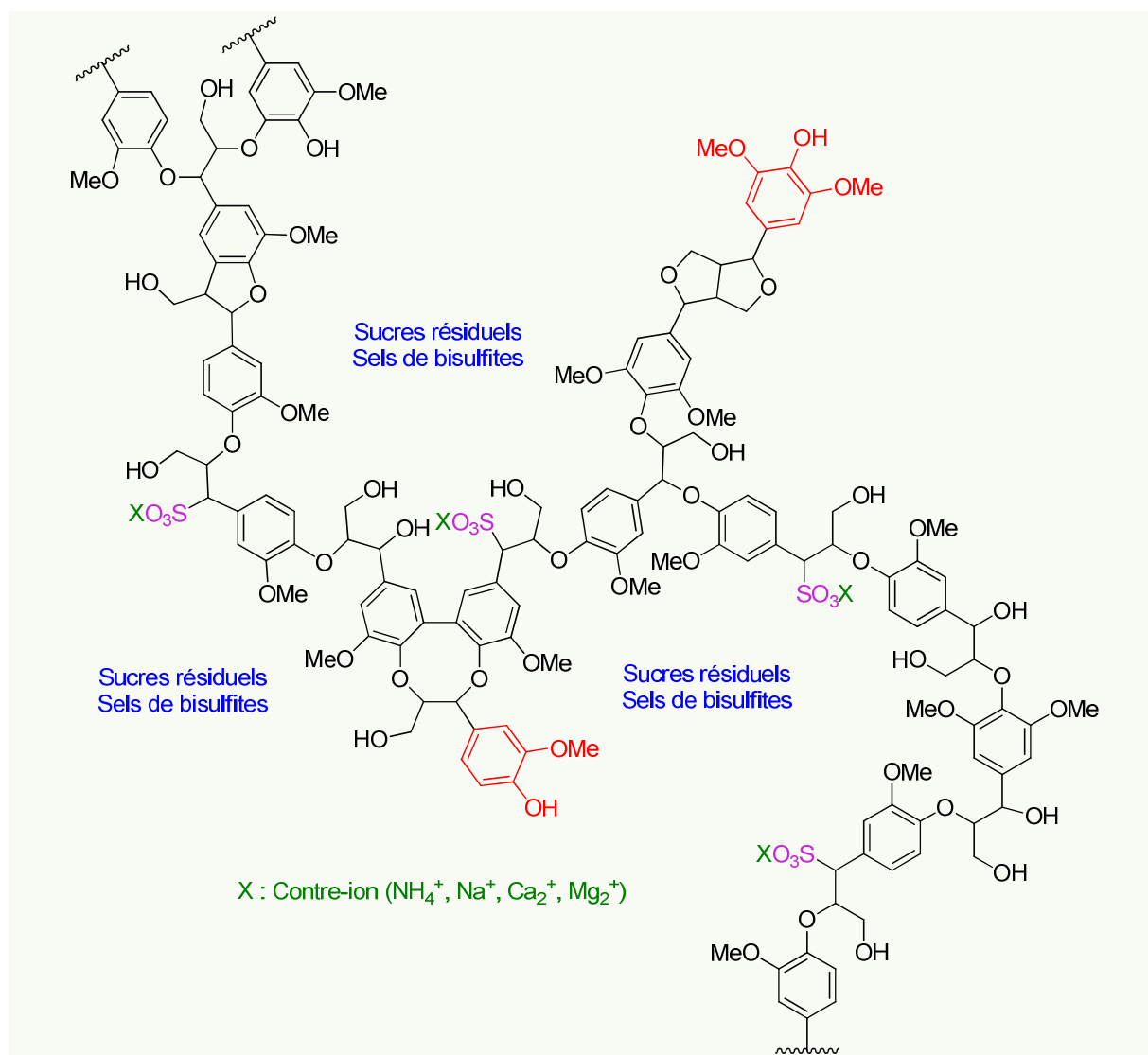


Figure 22 : Représentation schématique des LS

f) Intérêt pour les LS

La production annuelle mondiale de lignosulfonate en 2005 était de 1,8 millions de tonnes, ce qui représente seulement 2 % de la lignine produite par les industries du papier.⁵⁵ En 2011, les principaux utilisateurs de lignosulfonate étaient l'Europe centrale qui concentre environ 25 % du marché, suivi des Etats-Unis et de la Chine.

L'inconvénient majeur des lignosulfonates pour les industriels de l'industrie papetière est qu'ils ne peuvent pas être brûlés parce qu'ils rejettent du dioxyde de soufre (SO₂), un gaz toxique et très irritant pour les voies respiratoires. C'est pourquoi, des études ont cherché à les valoriser pour son squelette aromatique mais également pour leurs propriétés colloïdales uniques apportées par leurs groupements sulfonates. C'est pourquoi, les LS sont utilisés comme stabilisants de systèmes colloïdaux, réducteur de poussières (*dust control*), dispersants, détergents, colles, additifs de

ciments.^{55,56} Ils sont également utilisés pour fabriquer de la vanilline synthétique et ainsi satisfaire la demande mondiale.

De plus, si l'on se base sur le rapport du ministère américain de l'agriculture, les lignosulfonates ne sont pas classés comme substances toxiques par ingestion ou génotoxique ce qui augmente l'attrait pour cette matière première.⁵⁷ Deux risques majeurs liés à l'utilisation des LS existent : le relargage dans des milieux aquatiques qui entraîne une pollution à cause du caractère acide de certains LS et le relargage de SO_2 lorsqu'ils sont chauffés à haute température. Un grade de lignosulfonates de Georgia-Pacific Lignosite® été classé comme biodégradable avec un risque de relargage de SO_2 (gaz irritant pour les voies respiratoires) suite à sa dégradation.

En 2016, les demandes en lignosulfonates de l'Europe centrale et de l'Ouest sont prévues d'augmenter de 28 %. Elles sont essentiellement tirées par le secteur de la construction qui les utilisent comme dispersant et adjuvant dans les bétons. Enfin, la demande mondiale en lignosulfonates est prévue d'augmenter de 2,5 % entre 2011 et 2016, essentiellement encouragée par le potentiel des lignosulfonates comme substituts des molécules issues du pétrole.⁵⁸

II.B.2) Les autres lignines industrielles

a) La lignine Kraft

En plus des lignosulfonates, il existe une autre lignine dite « soufrée » issue d'un procédé soufré appelé Kraft pour fractionner la lignine. Le procédé Kraft, qui signifie « dure » en allemand, est une méthode traditionnelle de déconstruction de la biomasse pour l'industrie papetière. Elle fabrique ainsi une pâte à papier brune dans un premier temps, et après un procédé de blanchiment, on obtient une pâte à papier blanche d'une grande résistance mécanique. Actuellement, ce procédé est utilisé dans 85 % de la production papetière. Cependant, la lignine Kraft rejetée sous forme de liqueur noire n'est pas aussi disponible que les LS. En effet, la lignine Kraft est majoritairement utilisée comme combustible pour l'industrie. Une faible partie est transformée pour fabriquer du méthanol par gazéification, produire du diméthylsulfoxyde (DMSO) par chauffage à 250 °C, synthétiser du phénol, du cathécol, du benzène et ses dérivés par pyrolyse, hydrogénolyse ou bien par fusion alcaline.⁵⁹

Ce procédé au soufre utilise une solution aqueuse, appelée liqueur blanche, composée d'une large quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) ainsi que du sulfure de sodium (Na_2S). La biomasse et la solution aqueuse de pH 13-14 sont introduites dans un digesteur à une température comprise entre 160-180 °C pendant 30 min à 3 h sous une pression 800 kPa. De ce procédé résultent la pâte à papier et une liqueur noire encore appelée liqueur rouge.

La pâte et la liqueur noire sont séparées par des procédés de lavage. La liqueur noire est essentiellement composée de fragments de lignines, des résidus caustiques (HO^-) à une concentration moyenne de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ainsi que des résidus de polysaccharides.

Dans l'industrie papetière, la liqueur noire est concentrée (contient 65 % à 73 % de résidus solides) par évaporation et traitée par incinération.⁶⁰ Ainsi elle produit une partie de l'énergie nécessaire à l'activité de l'usine et recycle les résidus caustiques sous forme de Na_2S et Na_2CO_3 (converti en NaOH en réagissant avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Seulement 5 % de la production de liqueur noire est utilisée pour récupérer la lignine Kraft par précipitation acide et utilisée comme dispersant, diluant pour résines phénoliques adhésives, ou encore comme liant pour encres d'impression.

Le procédé Kraft génère également des gaz toxiques sous forme de sulfures réduits tels que du mercaptan (CH_3S), du sulfure de méthyle (CH_3SCH_3), du disulfure de méthyle (CH_3SSCH_3), etc.⁶¹

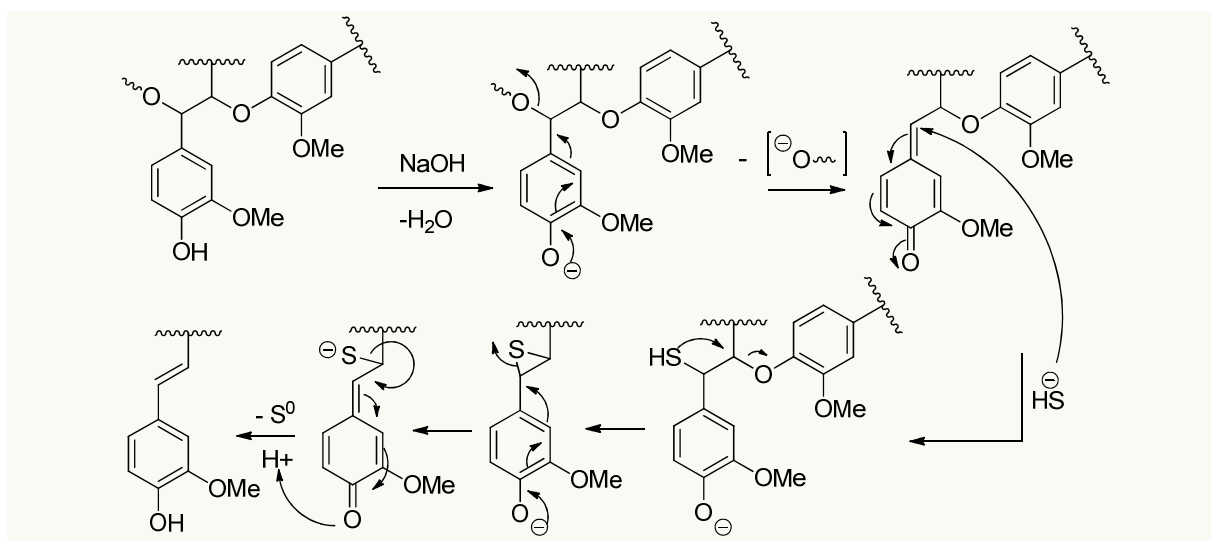


Figure 23 : Coupure de la liaison β -O-4 par les ions sulfures

Le procédé Kraft s'attaque à la liaison la plus labile de la lignine, la liaison β -O-4. Pendant la digestion, les groupements phénols de la lignine sont déprotonés. Ceci conduit, après rupture de la liaison en α à la création d'une insaturation (méthylène quinone). L'anion sulfure vient ensuite attaquer la double liaison formée. La fonction HS additionnée en position α donne par substitution nucléophile et élimination du groupement en β le thirane correspondant qui, par élimination de soufre S^0 , permet l'obtention d'une nouvelle insaturation, l'ensemble du procédé conduisant à une lignine insoluble dans l'eau et les solutions alcalines (Figure 23).

La lignine obtenue, d'une couleur presque noire, contient de nombreuses fonctions phénols libres et une faible proportion de groupements thiols (HS) aliphatiques responsables de la forte odeur caractéristique de ce type d'industrie (odorant à partir de 10 ppb). La lignine Kraft est insoluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques mais reste soluble dans des solutions alcalines.

Elle peut être facilement séparée de la liqueur noire. Il existe deux techniques : l'ultrafiltration et la précipitation. Actuellement, la précipitation est la méthode la plus utilisée. Elle se fait par acidification du milieu en deux étapes.⁵⁶ La première consiste à diminuer le pH du milieu avec du dioxyde de carbone à pH 9 - 10, ce qui entraîne la précipitation de 75 % de la lignine sous forme de sels. Dans la deuxième étape, la lignine est mise en suspension dans l'eau et est purifiée par ajout d'acide sulfurique jusqu'à un pH inférieur à 3. Cette dernière étape augmente la quantité de soufre présente dans la lignine ce qui la rend non utilisable pour des applications sensibles au soufre. Enfin, une filtration est effectuée pour récupérer la lignine Kraft. La séparation par précipitation est très sensible au taux de concentration de la liqueur noire. Il a été reporté que le taux optimal doit être entre 27 % et 30 % de solides secs.

L'ultrafiltration est également utilisée pour récupérer la lignine Kraft de la liqueur noire. L'avantage de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire d'altérer le pH ou la température de la liqueur. L'inconvénient est que cette méthode fournit une lignine avec des fragments d'hémicelluloses et des cendres. Une autre étape de purification est donc nécessaire ce qui augmente les coûts de traitements.

Cependant, les procédés soufrés ont un impact négatif sur l'environnement, c'est pourquoi dans un souci de développement durable des procédés d'extraction sans soufre se sont développés. Actuellement, ce sont des installations de petits tonnages en cours de développement. Parmi ces lignines sans soufre, il existe les lignines organosolv, et les lignines alcalines qui possèdent des propriétés bien distinctes des lignines soufrées.

b) Procédé organosolv

« Organosolv » est un terme générique utilisé pour la séparation des composants lignocellulosiques grâce à des traitements par solvants organiques. La lignine organosolv est une lignine peu modifiée, de très grande pureté, de masse moléculaire distribution moléculaire relativement faible.^{62,56} Son caractère très hydrophobe la rend insoluble dans l'eau mais soluble dans la plupart des solvants organiques. La lignine organosolv est obtenue après traitement de la biomasse par des solvants organiques.

Dans le procédé organosolv, les liaisons β -O-4 et α -O-4 sont coupées par l'action acide des solvants utilisés (Figure 24). Les plus couramment utilisés sont l'acide acétique, l'acide formique, l'éthanol et des acides peroxy-organiques.

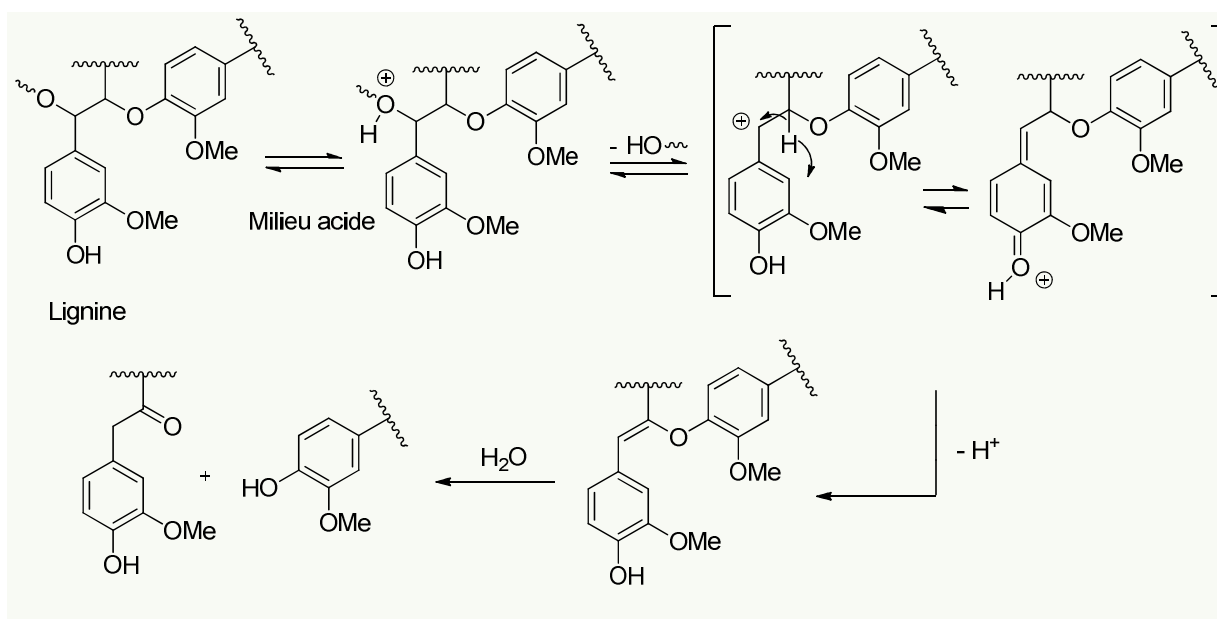


Figure 24 : Mécanisme de fragmentation de la lignine par le procédé organosolv

Certains de ces procédés produisent des lignines commercialement disponibles (FormicoFibre[®], Alcell[®], Acetosolv[®], Organocell[®] et ASAM[®]) à des tonnages faibles. L'avantage de ces procédés est qu'ils permettent de séparer les trois composants de la biomasse que sont la lignine, la cellulose et l'hémicellulose. Il donne ainsi la possibilité de valoriser tous ces composants. De plus, ce procédé est considéré comme respectueux de l'environnement parce qu'il n'utilise ni des composés soufrés ni des conditions sévères à la différence des procédés Kraft et sulfites. Le procédé industriel le plus connu est le procédé Alcell[®] développé sur l'unité pilote Repap Acell[®]. Actuellement cette unité ne produit plus mais il reste le procédé organosolv le plus largement étudié. Il utilise de l'éthanol ou de l'éthanol-eau comme solvants.⁶³ Dans la formulation des encres, vernis et peintures, les lignines organosolv sont utilisées comme diluant au même titre que la lignine Kraft et les lignosulfonates. Cependant, leur faible masse molaire les rend limitées dans la fabrication d'adhésifs et liants.

c) Les lignines alcalines

Aussi appelé « soda lignin » en anglais, ce procédé utilise de la soude et un additif, l'antraquinone (AQ), pour casser les chaînes de la lignine. Ce procédé utilise de la biomasse issue des cultures annuelles telles que le lin, la paille, et parfois quelques feuillus.

En plus de la soude, l'antraquinone permet d'augmenter les rendements de délignification et de diminuer la dégradation des carbohydrates. C'est un composé insoluble dans l'eau, mais sa forme réduite (9,10-dihydroxythracène (AQ^{2-})) est soluble dans des solutions alcalines.⁵² L'antraquinone peut être préalablement solubilisée dans la liqueur blanche (solution utilisée pour la digestion) sous forme AQ^{2-} à une température supérieure à 100 °C avant son introduction dans le digesteur. Ce procédé vise à casser la liaison β -O-4. Le mécanisme de digestion est similaire à celui du procédé Kraft à la différence que le nucléophile utilisé est l'antraquinone.

En milieu basique, le phénol est déprotoné, après délocalisation de la charge négative, il y a rupture de la liaison α -O-4 ce qui génère une méthylène quinone. L'antraquinone sous sa forme soluble AQ^{2-} peut alors attaquer la double liaison du méthylène quinone et s'oxyder, ce qui entraîne la rupture de la liaison β -O-4 (Figure 25). L'antraquinone AQ précipite, devenue insoluble dans un milieu aqueux.

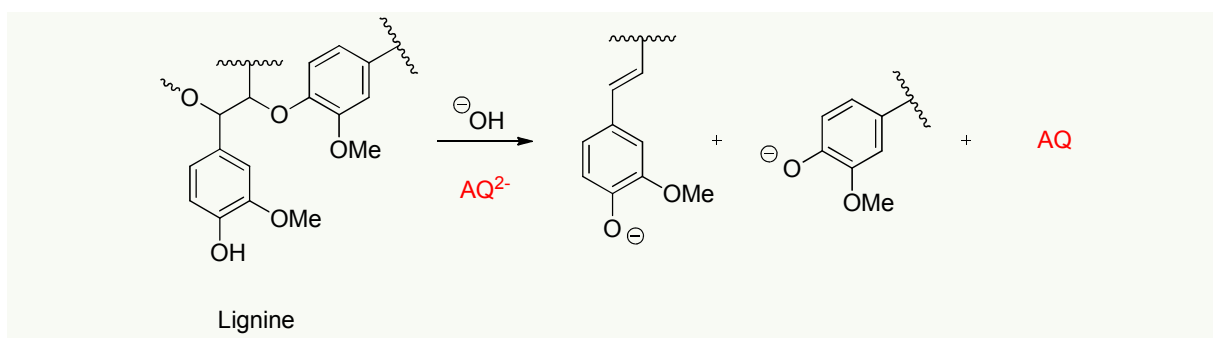


Figure 25 : Fragmentation de la lignine par le procédé soude-antraquinone.

II.B.3) Comparaison des différentes lignines industrielles

Tableau 4 : Propriétés des différentes lignines⁶³

Propriétés	Lignosulfonate	Lignine Kraft	Lignine Alcaline
Domaine de pH	1 - 13	13 - 14	Milieu basique
Produits utilisés	H ₂ SO ₃	NaOH + Na ₂ S	Pouvoir protique et polaire du solvant + Andraquinone
Types de biomasse	Toutes espèces	Toutes espèces	Bagasse
Propriétés de la pâte de cellulose obtenue	Résistance moyenne, Grande blancheur	Très résistant, Pâte brune pouvant être blanchie	Pâte de faible résistance
Rendement	40 % - 90 %	65 - 70 % papier brun 43 - 45 % après blanchiment	---
Disponibilité	1 million tonnes/an	100 000 tonnes/an	Faible
Masse Moléculaire (g.mol ⁻¹)	10 000 - 50 000	2 000 - 3 000	< 1 000
Polydispersité	6 - 8	2 - 4	2,4 - 6,4
Fonction sulfonates (meq.g ⁻¹)	1,25 - 2,5	0	0
Soufre organique (%)	4 - 8	1 - 1,5	0
Couleur	Marron - Noir	Marron - Noir	Marron - Noir
Solubilité	Soluble dans l'eau Insoluble dans solvants inorganiques	Soluble dans solvant alcalin (pH > 10,5) Insoluble dans l'eau	Insoluble dans l'eau, Soluble dans solvant alcalin et la plupart des solvants organiques

II.B.4) Pourquoi les LS sont-ils intéressants ?

Les lignosulfonates possèdent des avantages par rapport aux autres lignines ce qui permet de les considérer dans des applications très diverses. Le schéma ci-dessous pointe différents avantages spécifiques des lignosulfonates (Figure 26).

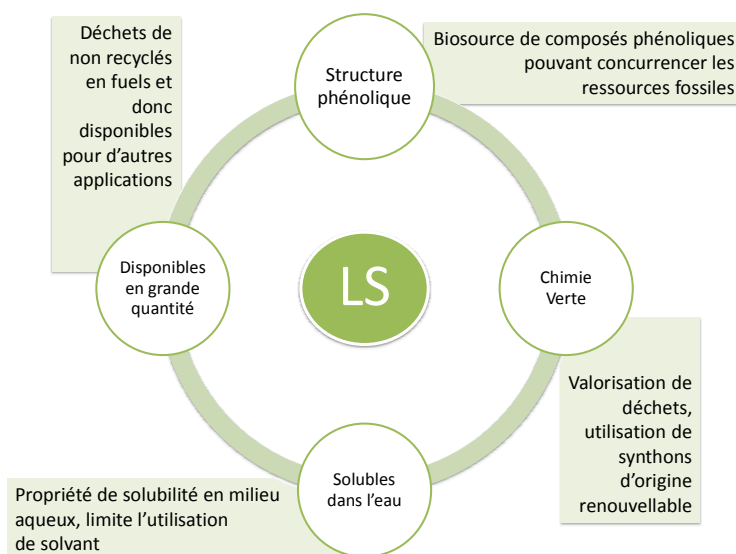


Figure 26 : Avantages des lignosulfonates

Ils constituent une biosource de composés phénoliques pouvant concurrencer les ressources fossiles. 1 million de tonnes est produit chaque année par l'industrie papetière et aucune mesure de recyclage efficace au sein du procédé papetier n'existe à ce jour, favorisant ainsi leur utilisation dans d'autres applications. Leurs utilisations s'inscrivent donc dans une démarche de *chimie verte* de plus en plus développée chez les industriels. Ils sont solubles dans l'eau, contrairement aux autres lignines industrielles, grâce à leurs fonctions sulfonates ce qui les rend attractifs pour développer des procédés aqueux faibles en composés organiques volatiles (COV).

II.C. Utilisation des LS

Tous ces avantages ont amené à utiliser les LS dans de nombreuses applications qui sont décrites ci-dessous. Mais avant de comprendre pourquoi ces applications sont adaptées aux LS, il est nécessaire de s'intéresser à leur réactivité.

II.C.1) Groupements chimiques d'intérêts

a) Phénols libres

Les lignosulfonates possèdent des phénols libres susceptibles de réagir pour polymériser. Il est important de déterminer le nombre de phénols libres et leur accessibilité afin de les utiliser au mieux. L'encombrement stérique des lignosulfonates est important et joue un rôle dans la disponibilité des phénols libres. De plus, le phénol ajoute un caractère ionique non négligeable qui doit être pris en compte lors du choix des conditions opératoires de cuisson.

La valeur des pKa des composés phénoliques se situe entre 8 et 10. Ils sont donc plus acides que les alcools aliphatiques (pKa = 16-18). L'explication vient de la délocalisation au sein du cycle aromatique de la charge négative qui est présente dans la base conjuguée (l'ion phénate). En revanche, les phénols sont beaucoup moins basiques que les alcools aliphatiques et ne seront protonés que dans le cas d'acides forts. La présence d'un groupe partant en position benzylique sur la chaîne aliphatique en *para* permet la formation de méthylène quinones, intermédiaires très réactifs qui peuvent réagir avec des nucléophiles (Nu) présents dans le milieu.

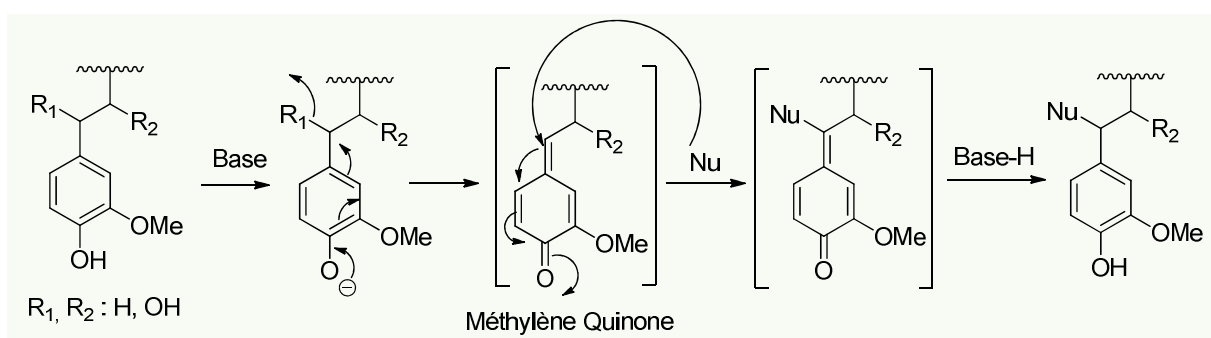


Figure 27 : Réactivité des phénols dans les LS

b) Groupements Sulfonates

Les groupements sulfonates de type RSO_3^- sont des bases faibles. Un des intérêts des lignosulfonates est leur caractère soluble en milieu aqueux. Cette propriété est apportée par les groupements sulfonates majoritairement en α du noyau aromatique. Ce groupement sulfonate va apporter un certain comportement colloïdal et des propriétés d'agrégation.⁶⁴ En effet, le caractère hydrophobe du squelette aromatique et le caractère hydrophile du sulfonate vont faire que les lignosulfonates sont d'excellents agents colloïdaux.

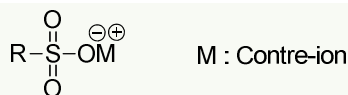


Figure 28 : Groupement sulfonate

Yong Qian et al. ont analysé les masses molaires de lignosulfonates de sodium dans différentes conditions de pH.⁶⁵ Ils ont observé une augmentation du M_w lorsque le pH diminuait (Figure 29). Une agrégation est sans doute provoquée par un faible degré d'ionisation en pH acide. De plus, le caractère ramifié des lignosulfonates doit favoriser l'agrégation en milieu acide. En revanche, en milieu basique, le groupement sulfonate ainsi que le phénol se déprotonnent ce qui favorise la répulsion et diminue l'agrégation.

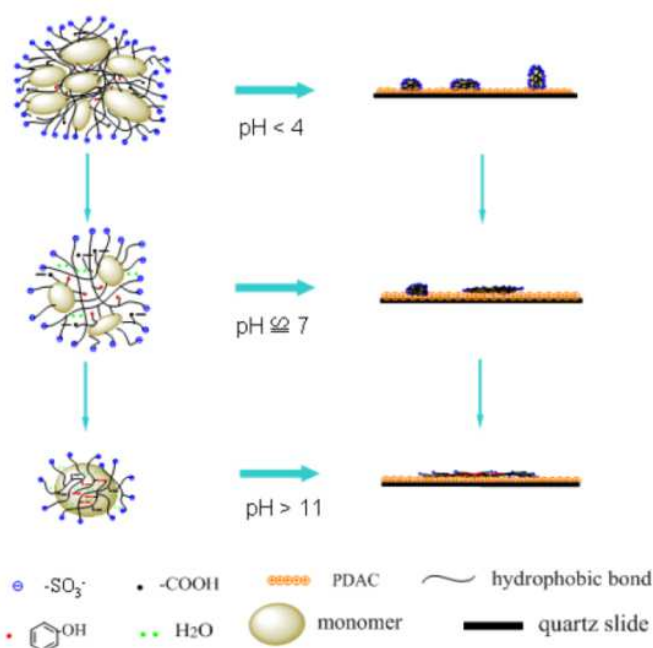


Figure 29 : Modèle d'agrégation des lignosulfonates de sodium à différents pH à l'interface solide-liquide⁶⁵

Un autre paramètre influençant les propriétés colloïdales des LS est la nature du contre-ion du groupement sulfonate. En fonction du procédé papetier utilisé, un contre-ion monovalent ou divalent peut être obtenu créant des interactions ioniques différentes.

c) Sucres résiduels

Des résidus de sucres non récupérés par le procédé papetier sont toujours présents dans les lignosulfonates (< 10 %wt/wt). Ces sucres peuvent, après des transformations spécifiques, constituer une source supplémentaire de fonctions réactives.

II.C.2) Substitut du phénol dans les résines PF

De nombreux travaux décrivent l'utilisation des dérivés de la lignine pour remplacer partiellement ou totalement les composés phénoliques fossiles dans des thermodures.^{20,66-72} Cette tendance à biosourcer les résines phénoliques ne datent pas d'hier et n'a rien d'innovant. La première étude répertoriée dans ce type d'études date de 1939. F.J. Wallace exploite la lignine pour en faire une résine thermodurcissable.⁷³ En effet, il précipite la lignine issue de l'industrie papetière, puis la fait réagir avec un agent de réticulation organique fonctionnalisé par des acides. Cependant, à cette époque le prix de fabrication de résine à base de dérivés ligneux n'était pas compétitif par rapport à une résine issue du pétrole. Aujourd'hui, l'envolée du prix du pétrole remet au goût du jour ces alternatives.

On trouve de nombreuses études sur l'utilisation spécifique des lignosulfonates dans la composition de colles pour panneaux de bois pour la confection d'objets divers (meubles).^{23,74,75} Les panneaux de bois étant eux-mêmes constitués de composés ligneux, sous l'action de la chaleur et de la pression, les lignosulfonates combinés à un agent de réticulation type formaldéhyde vont créer une résine qui va coller deux panneaux de bois entre eux. Au cours des développements, les lignosulfonates finissent par remplacer totalement les composés phénoliques pour cette application. Mais le formaldéhyde (ou ses dérivés) semble toujours indispensable pour obtenir cette résine.^{20,76}

a) Fonctionnalisation des LS

Le peu de travaux sur la réticulation des LS sans l'ajout d'agents de réticulation réactifs comme le formaldéhyde ou bien ces dérivés (glyoxal, glutaraldéhyde, etc.) illustre le manque de réactivité des LS et la difficulté pour les activer. Ce manque de réactivité est bien connu dans la littérature⁶⁸ et la plupart des applications utilisant les LS comme thermodur passent par une étape de fonctionnalisation des LS avant de les réticuler afin d'augmenter leur réactivité et réduire le temps de cuisson (déjà très court, de l'ordre de quelques secondes).

La première technique présentée (Figure 30) est la méthylation qui consiste à ajouter des fonctions $-\text{CH}_2\text{OH}$ en position 5 du noyau aromatique du squelette de la lignine.^{17,77} Des méthylols actifs comparables à ceux décrits dans les résines phénol-formaldéhyde sont obtenus et constituent des points de réticulations supplémentaires.²⁰ La réaction d'amination est une autre technique qui consiste à ajouter des groupements amines sur le noyau aromatique en position 5 ou 3. Elle est également utilisée pour caractériser le nombre de positions 5 et 3 libres dans les noyaux aromatiques des lignosulfonates en quantifiant par analyse élémentaire la quantité d'azote introduit.⁷⁸

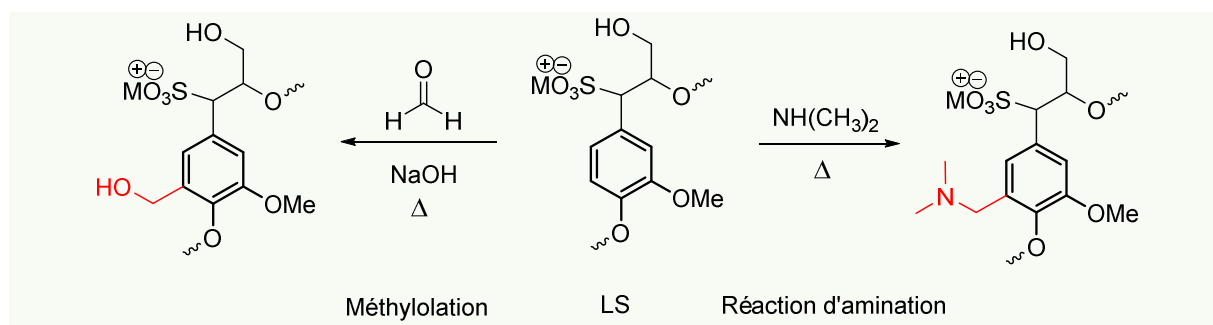


Figure 30 : Fonctionnalisation des LS

La phénolation est également une technique efficace de fonctionnalisation pour augmenter la réactivité des lignosulfonates dans des résines phénols-formaldéhyde. Des phénols peuvent être couplés sur le squelette carboné des lignosulfonates, augmentant le taux de phénols libres. La réactivité des lignosulfonates vis-à-vis du formaldéhyde est considérablement augmentée et les taux de réticulation et de condensation lors de la chauffe sont bien meilleurs.⁷⁹

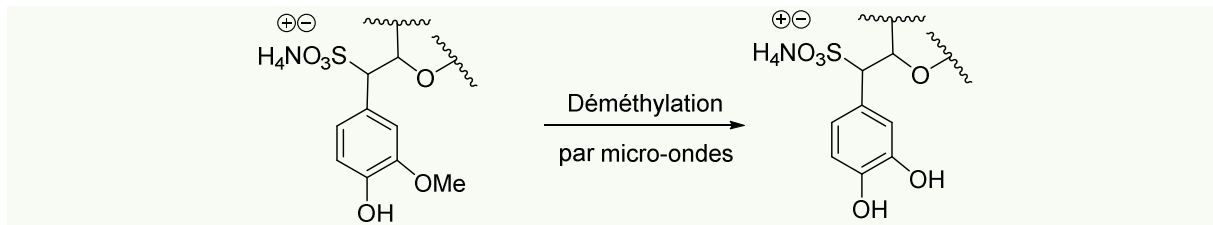


Figure 31 : Réaction de déméthylation des lignosulfonates⁵

L'inconvénient de ces techniques est qu'elles utilisent essentiellement du formaldéhyde, composé que la réglementation REACH encourage à éliminer. D'autres alternatives plus vertes existent : la déméthylation par micro-onde⁸⁰ qui consiste à transformer les groupement méthoxy en alcool et obtenir des noyaux aromatiques biphenoliques donc plus réactifs (Figure 31), ou l'utilisation de substitués au formaldéhyde comme le glutaraldéhyde, ou le glyoxal, un bis-aldéhyde biosourcé obtenu par oxydation de l'éthylène glycol.⁸¹

b) Système sans formaldéhyde

Il faut attendre les années 1980, pour voir des solutions plus « vertes » et sans utilisation d'agents de réticulation issus du pétrole (formaldéhyde, glyoxal, etc.) avec les lignosulfonates. C'est le cas avec les travaux de Stofko qui a développé une résine thermodurcissable pour panneaux de bois à base de lignosulfonates et de mélasse (mélange de polysaccharides et amidon).⁸² Plus récemment, cette technologie a été reprise dans le brevet de Schwarz²⁴ en 2007 qui utilise des polysaccharides de toutes natures. Les prix des matières premières, alors élevés pour les sucres et plus faibles pour le pétrole, ont fait que ce type de substitution n'a pas connu l'intérêt qu'on lui connaît aujourd'hui.

Cet engouement pour la capacité des sucres à réticuler des composés phénoliques en résine thermodur, n'a pas permis de décrire de façon rigoureuse les mécanismes mis en jeu. La diversité de la nature des sucres (sucre réducteur, pentose, hexose, etc.) amène lors de leur cuisson une grande diversité réactionnelle (réaction de Maillard, caramélisation) ce qui rend l'étude mécanistique complexe. Wang et al. proposent un couplage entre un phénol et un sucre suivant une réaction de condensation de Friedel et Crafts (Figure 32).⁸³

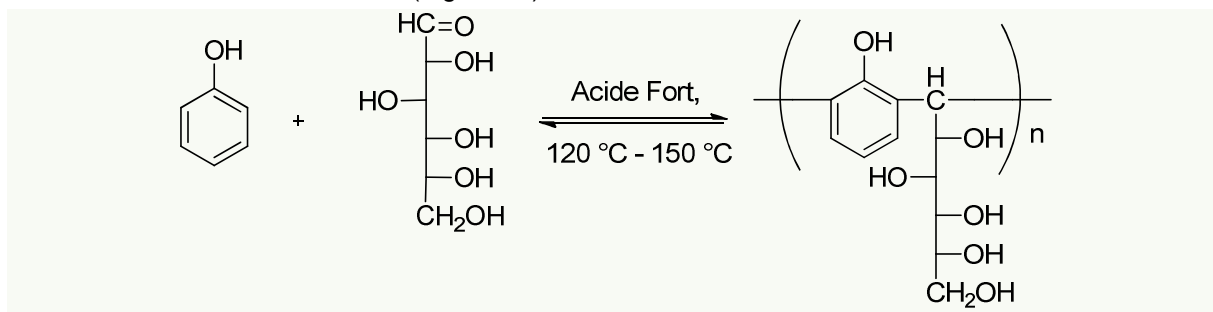


Figure 32 : Réticulation *via* une condensation de Friedel et Crafts entre le phénol et le glucose

Liang et al. proposent également un mécanisme de réticulation des LS et du glucose basé sur la décomposition du glucose en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), un aldéhyde réactif qui agit comme réticulant sur les chaînes de LS. Pour cela, ils se basent sur des études structurales infrarouge et RMN du solide assez difficiles à interpréter et choisissent de façon arbitraire la liaison ester comme liaison covalente entre le HMF et les chaînes de LS (Figure 33).⁸⁴

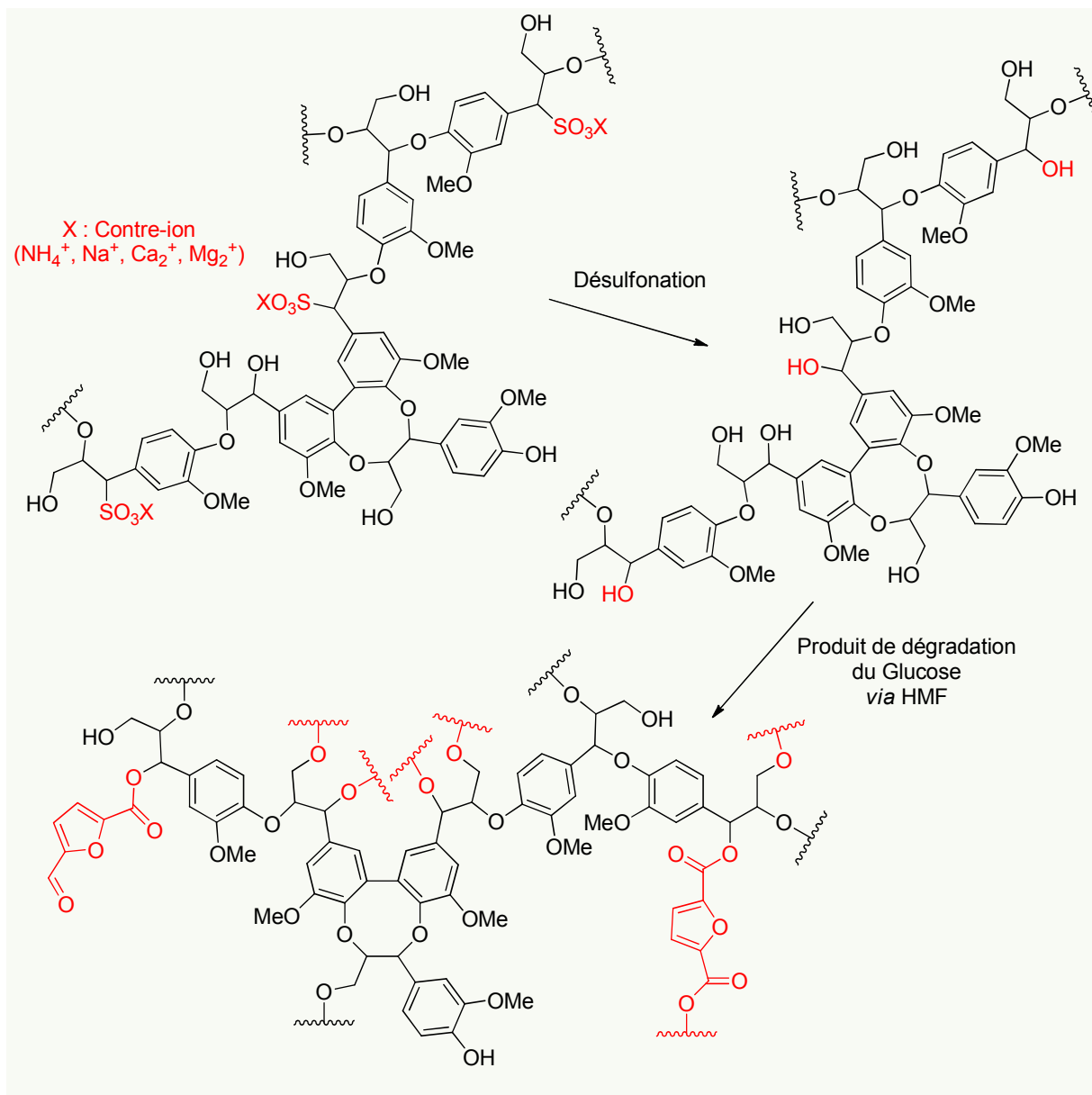
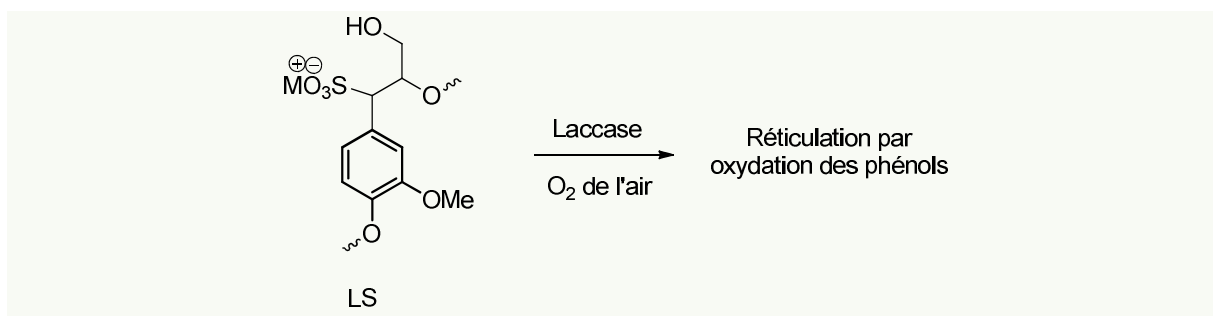


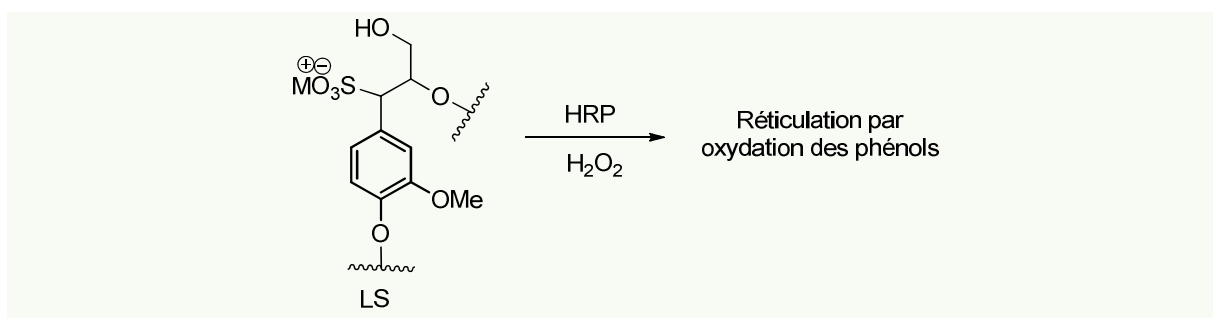
Figure 33 : Mécanisme de réticulation des LS avec du sucre proposé par Chen et al.

D'autres systèmes porteurs utilisent l'action d'enzymes pour réticuler les lignines et ainsi reconstruire le réseau qu'est la paroi cellulaire de la plante uniquement avec des dérivés de la lignine.⁸⁵⁻⁹² Les premiers travaux faisant référence à l'utilisation d'enzymes pour la fabrication de liants thermodurs sont ceux de Nimz *et al.* qui, en 1971 ont tenté de réticuler des lignines avec la peroxydase sans y parvenir. Il faut attendre les travaux de Hiittermann *et al.* pour observer un système de réticulation enzymatique efficace avec des lignosulfonates et la laccase, une enzyme naturellement présente dans la cellule végétale et impliquée dans la lignification (et la délignification).⁹³ Grâce à l'oxygène de l'air, elle est capable d'oxyder les phénols par un mécanisme radicalaire *via* ses 4 centres cuivre métalliques. Les radicaux phénoliques ainsi générés peuvent se coupler et créer des points de

réticulation entre les différentes chaînes de LS. Une voie de polymérisation enzymatique élégante mais qui reste limitée par le prix de la laccase et sa disponibilité.



Plus récemment, Li propose de réticuler les LS avec la peroxydase de radis noir (HRP) en présence d'eau oxygénée comme agent oxydant.⁹⁴ Les lignosulfonates sont particulièrement bien adaptés à la polymérisation enzymatique du fait que le milieu réactionnel est contraint d'être aqueux sous peine de dénaturer l'enzyme et de la rendre inefficace.



II.C.3) Autres applications

La présence d'un squelette carboné, de groupements sulfonates et phénoliques donnent aux lignosulfonates des propriétés colloïdales intéressantes. C'est pourquoi, ils sont utilisés comme stabilisants dans des suspensions colloïdales, agents dispersants, liants pour agents de forage, surfactants, charges, détergents mais également comme aliments pour animaux, additifs dans des ciments, agents chélatants dans des fertilisants.^{56,95-101} Toutes ces applications restent de faibles valeurs ajoutées. Hatakeyama et al. ont également polymérisé les LS en présence de polycaprolactones et de dérivés polyuréthanes, travaux qui illustrent encore une fois la diversité des types d'applications des LS dans la chimie des matériaux.^{26,102,103}

III. Glucose : Réaction de Maillard et Caramélisation

Lorsque le glucose est chauffé à une température supérieure à 100 °C, une série de réactions complexes est engagée communément appelée caramélisation. Ce phénomène chimique est largement utilisé comme source de colorant dans l'industrie alimentaire. Les caramels sont fabriqués commercialement en chauffant une solution de sucrose en présence (quantité catalytique) d'acide ou d'alcalins (Caramel de Classe I), de sulfite (Classe II), d'ammoniac (Classe III) ou d'ammoniac et de

sulfites (Classe IV). En fonction des conditions de préparation, ces caramels n'ont pas les mêmes propriétés. Ce phénomène chimique engagé quotidiennement dans notre alimentation produit de nombreux composés odorants et un brunissement caractéristique qui sont développés ci-dessous.

III.A. La réaction de Maillard

III.A.1) Définition



Figure 36 :
Louis Camille
Maillard

La réaction de Maillard (aussi appelée *glycation non enzymatique* dans le monde médical) est l'ensemble des interactions résultant de la réaction initiale entre un sucre réducteur et un groupement aminé sous l'action d'un traitement thermique (Figure 37). On parle également de brunissement non-enzymatique. Son nom vient du chimiste français Louis Camille Maillard (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) qui a décrit pour la première fois le phénomène de brunissement lors du chauffage de *D*-glucose avec des acides aminés en 1912.¹⁰⁴

Cette réaction a une très grande importance dans la chimie des aliments. Elle a lieu lors du traitement thermique (cuisson) d'aliments et est responsable de la production des odeurs, des arômes et des pigments caractéristiques des aliments cuits, grillés (four, barbecue, grillade, rôti). Ainsi un aliment peu appétissant cru devient après cuisson appétissant grâce à la production d'arôme et d'odeurs appréciables. Elle peut également produire des composés cancérigènes, réduire la valeur nutritionnelle des aliments en dégradant des acides aminés essentiels ou encore produire des antioxydants. Elle a suscité l'intérêt des industries alimentaires spécialisées dans la torréfaction du café, la cuisson du pain, de céréales et de viande. Elle a fait l'objet de nombreuses études afin de contrôler la couleur, les arômes et la production d'antioxydants et éviter l'apparition de produits cancérigènes lors des étapes de cuisson.

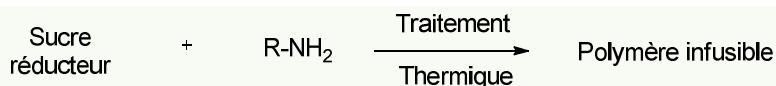


Figure 37 : Réaction de Maillard

Mais la chimie autour de la réaction de Maillard est très complexe et même un siècle après sa découverte, les mécanismes et réactions impliqués ne sont pas bien connus ni maîtrisés. De nombreux phénomènes chimiques sont impliqués comme des polymérisations, condensations, oxydations évoluant dans un système complexe et hétérogène qui rend l'analyse et la caractérisation difficiles.

III.A.2) Les étapes de la réaction

Malgré la complexité du système, le premier schéma réactionnel cohérent fut proposé par Hodge en 1953 et retravaillé par Martins (Figure 38).¹⁰⁵

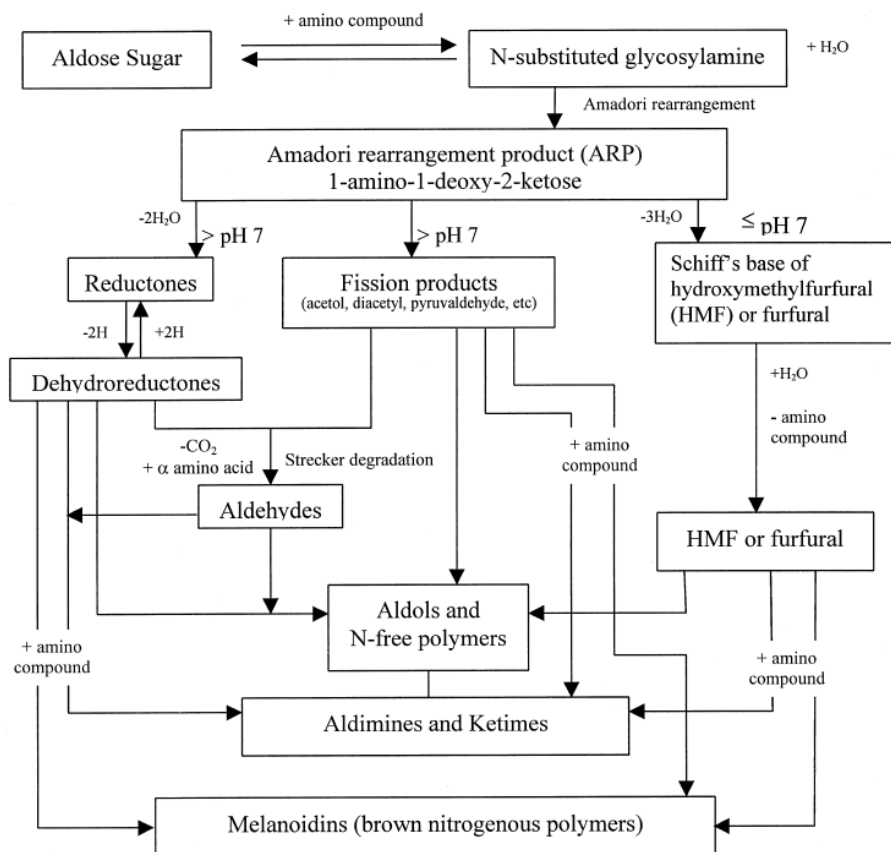


Figure 38 : Schéma réactionnel de la réaction de Maillard par Martins¹⁰⁶

La réaction de Maillard est souvent décrite en trois étapes.^{106,107} La première étape engage une condensation entre le sucre réducteur (glucose ou fructose par exemple) et un composé possédant un groupement amino (acide aminé, sel d'ammonium) générant une *N*-glycosylamine dans le cas où le sucre est un aldose qui se réarrange en produit d'Amadori. Si le sucre est une cétose, le produit obtenu est appelé *produit de Heyns*. L'étape intermédiaire engage le produit d'Amadori (ou de Heyns) qui se dégrade et fragmente en sous-produits. Les sous-produits obtenus vont dépendre des conditions de pH :

- ◆ A $\text{pH} < 7$, le produit d'Amadori subit principalement une 1,2-énolisation avec la formation de furfural quand le sucre est un pentose, ou bien de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) quand le sucre est un hexose.
- ◆ A $\text{pH} > 7$, le produit d'Amadori subit principalement une 2,3-énolisation, où des réductones telles que 4-hydroxy-5-méthyl-2,3-dihydrofuran-3-one, et une variété de sous-produits de fragmentations tels que du pyruvaldéhyde, acétol et diacétyl se forment.

Tous ces produits formés sont très réactifs et peuvent participer à d'autres réactions. Des groupements carbonyles peuvent se condenser avec des groupements amino libres et ainsi contribuer à l'incorporation d'azote dans les produits de dégradation. Des composés dicarbonylés peuvent réagir

avec des amino acides et former des aldéhydes et des α -aminocétones. Cette réaction est appelée la dégradation de Strecker.

Lors de la troisième étape, qui correspond à un état avancé de la réaction de Maillard, une large variété de réactions se produit comme des cyclisations, déshydratations, rétroaldolisations, réarrangements, isomérisations, condensations qui conduisent à la formation de copolymères azotés marrons appelés mélanoidines.

Etant donnée la complexité et la diversité des produits générés lors la réaction de Maillard, les informations qui suivent concernent uniquement l'évolution du glucose en présence d'un composé aminé. D'autres types de précurseurs peuvent être générés avec d'autres sucres (par exemple le lactose) mais ne seront pas abordés ici.

III.A.3) Produits de réarrangement d'Amadori

a) Formation

Le produit d'Amadori est obtenu après réaction du glucose avec une amine pour former la Base de Schiff correspondante. Cette dernière va spontanément se réarranger *via* une 1,2 énaminol pour former le produit d'Amadori aussi appelé 1-amino-1-déoxy-2-cétose (Figure 39). Il est un précurseur à toutes les autres réactions de Maillard. Yaylayan a étudié ce produit clé dans la compréhension de la réaction de Maillard à l'aide de système modèle et a décrit sa réactivité.¹⁰⁸

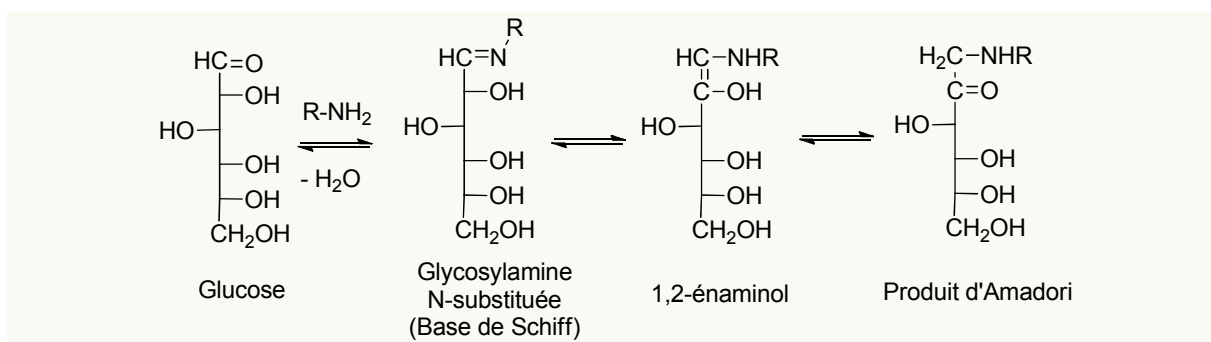


Figure 39 : Réarrangement d'Amadori

Le produit d'Amadori peut subir une cyclisation en solution et se trouver sous forme de α ou β -pyranose ou ses équivalents furanoses (Figure 40). Ces formes sont en équilibre en solution et en fonction des conditions réactionnelles une forme peut être favorisée. L'évolution du produit d'Amadori sous ses différentes formes va donner des sous-produits différents.

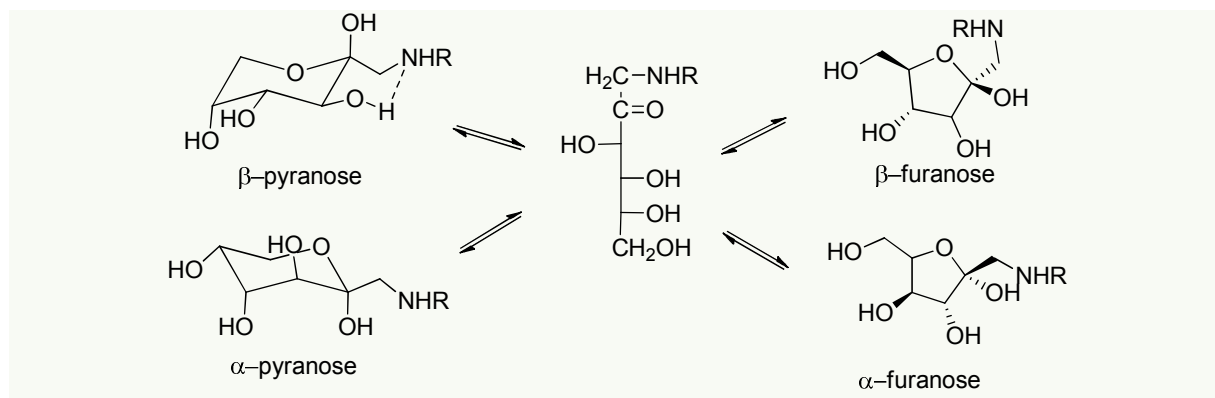


Figure 40 : Cyclisation du produit d'Amadori

Les acides aminés, en présence d'un sucre réducteur peuvent agir comme un nucléophile ou bien comme une base pour initier des réactions d'énolisation et catalyser la transformation du sucre en cétooses et aldoses α -dicarboxylés sans la formation d'aminocétose (Figure 41). Sans l'action de l'acide aminé, il faut des conditions de pH ($\text{pH} > 8$ ou $\text{pH} < 3$) et température extrêmes ($> 130\text{ }^\circ\text{C}$) pour que le sucre seul se transforme en intermédiaire α -dicarboxylé. Lorsqu'il agit comme nucléophile, le produit d'Amadori se forme et se décompose rapidement en composés α -dicarboxylés.¹⁰⁸

Il est supposé que dans des conditions de $\text{pH} = 3-6$ et avec un taux d'eau relativement faible, la voie nucléophile et l'obtention de produits d'Amadori seront favorisées. A l'inverse, dans des conditions basiques et riches en eau, les produits intermédiaires sont obtenus directement par dégradation du sucre.

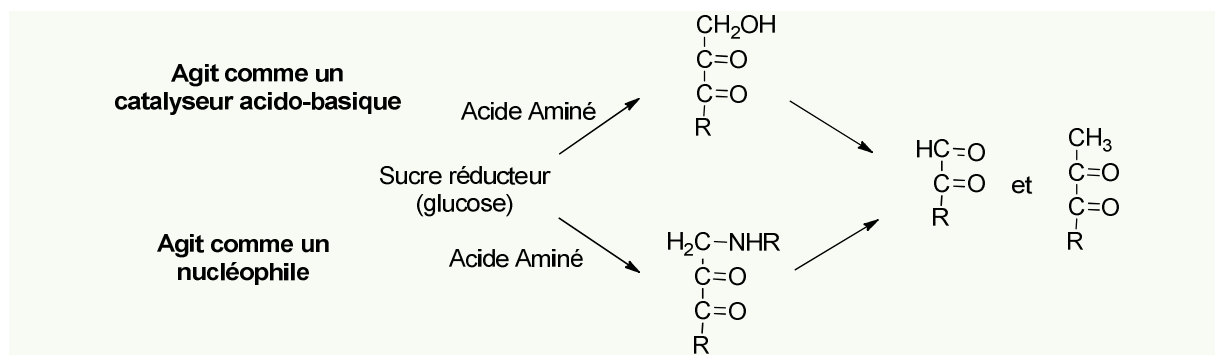


Figure 41 : Réactivité des acides aminés vis-à-vis des sucres

Le produit d'Amadori peut également être considéré comme un nucléophile et réagir avec une seconde molécule de sucre et former un produit diglyqué, ou bien avec un second composé aminé.^{109,110} C'est le cas dans l'étude de John Lauterbach où il a identifié la 2,6-déoxyfructosazine, combinaison de deux molécules de glucose ayant subi deux réarrangements d'Amadori en présence de sels d'ammonium (Figure 42).¹¹¹ La 2,6-déoxyfructosazine est une molécule d'intérêt commercial qui est utilisée comme colorant alimentaire pour boissons et aliments. Par exemple, la couleur caramel utilisée dans les boissons gazeuses sucrées est obtenue en chauffant du glucose en présence de sulfites et de composés ammonium.

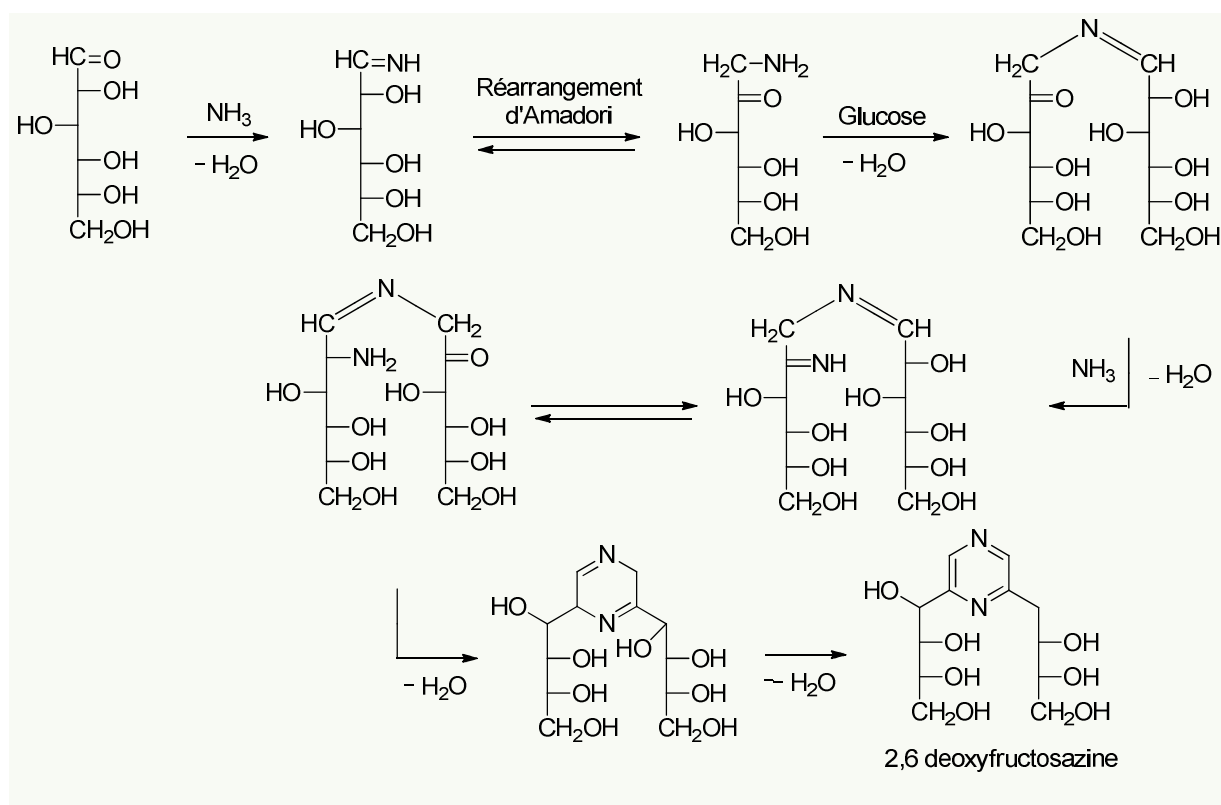


Figure 42 : Mécanisme de formation de la 2,6-deoxyfructosazine¹¹¹

En théorie, la formation d'adduits Amadori est une succession d'équilibres. Par conséquent, on pourrait croire que le réarrangement d'Amadori soit une transformation réversible en fonction des conditions de pH et température mais la vitesse de décomposition des adduits est plus rapide que la réversibilité du réarrangement.

b) Evolution des produits d'Amadori

La principale évolution des produits d'Amadori est leur transformation en énoles suivie d'une β -élimination conduisant à la formation d'intermédiaires α -dicarbonylés très réactifs.¹¹² Leur formation peut se faire aussi bien entre les carbones C1 et C2 du sucre ou les carbones C2 et C3. Les conditions de pH favorisent la formation d'un énole par rapport à l'autre. En milieu basique, l'effet inductif donneur de l'atome d'azote du composé aminé augmente la densité électronique du carbone C1 du sucre, ce qui rend la 1,2-énolisation moins favorable. En milieu acide, le groupement amino se protone et l'énolisation 1,2 est favorisée par le déplacement de la densité électronique du carbone C1 vers la charge positive du groupement amine (Figure 43).

Les deux dicétones obtenues ont été isolées et identifiées par piégeage avec la *o*-phénylenediamine.¹¹³ Elles sont très réactives et peuvent évoluer en composés hétérocycliques ou se fragmenter en plus petites molécules de type méthylglyoxal et acide acétique.¹¹⁴

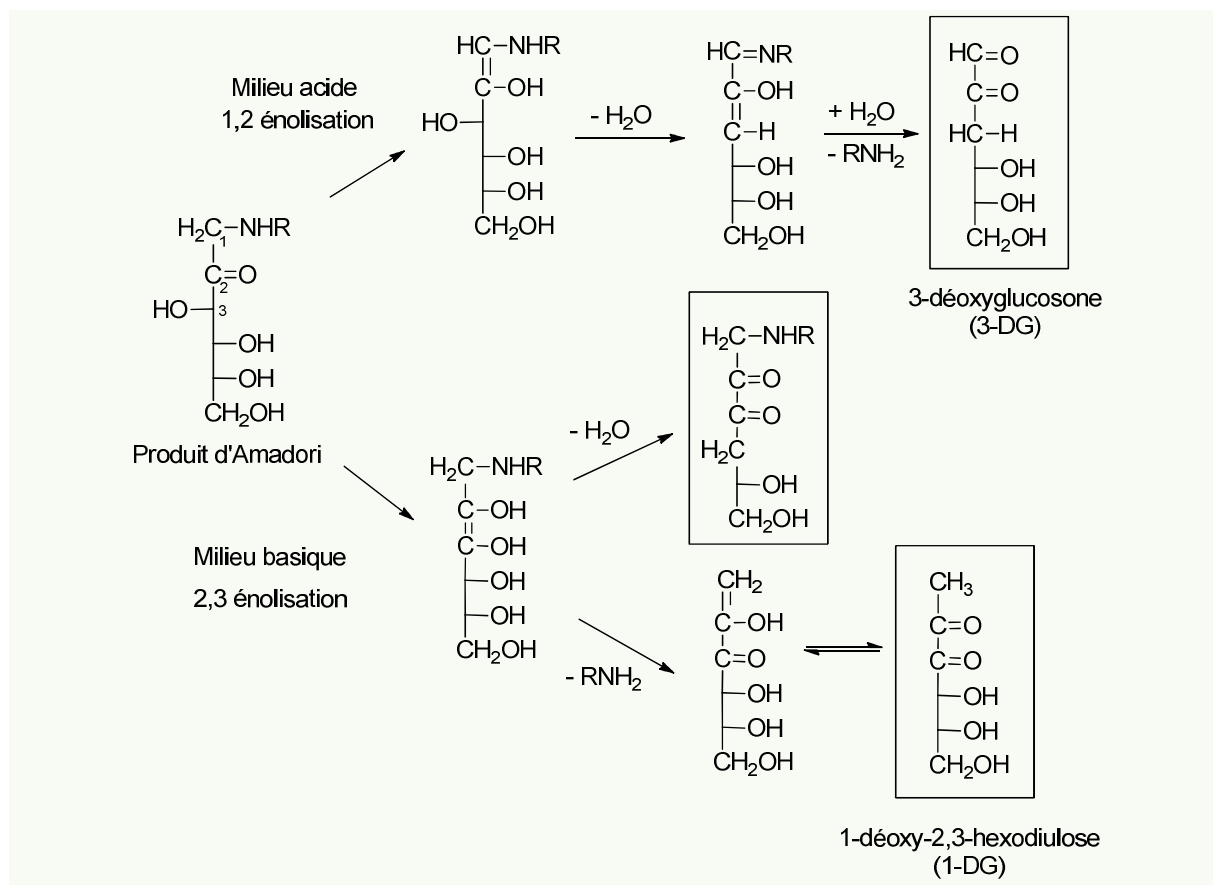


Figure 43 : Dégradation du produit d'Amadori issu du glucose sous forme de α -dicarbonylés

En plus des réactions d'énolisation, le produit d'Amadori et les composés α -dicarbonylés peuvent subir des réactions de rétro-aldolisation et donner des fragments composés de 2, 3 et 4 carbones comme des dérivés hydroxyacétone, glycéraldéhyde, dicétone et hydroxycétoaldéhyde qui eux-mêmes peuvent s'oxyder et se déshydrater (Figure 44). Ces réactions de rétro-aldolisation sont favorisées dans des conditions de pH élevé et peuvent contribuer à la formation de polymères de types mélanoïdines. Kroh *et al.* ont étudié la formation de mélanoïdine à partir de système modèle méthylglyoxal et concluent que le brunissement implique plus des composés de types C2, C3 plutôt que des C5 et C6.¹¹⁵

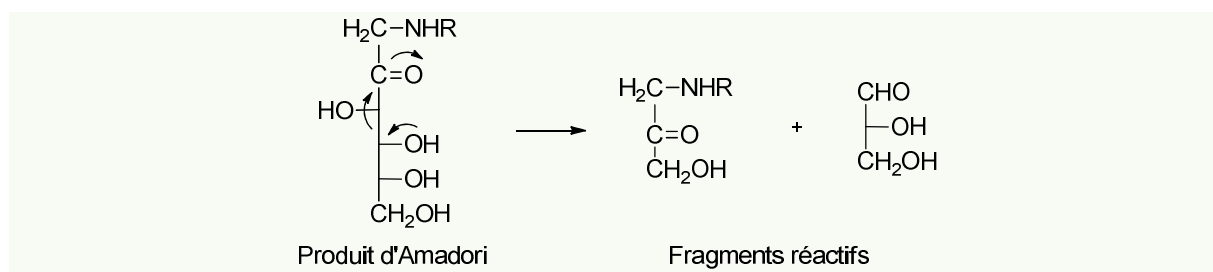


Figure 44 : Rétro-aldolisation du produit d'Amadori

III.A.4) Evolution des composés α -dicarbonylés

a) Le 3-déoxyglucosone (3-DG)

La réactivité du 3-déoxyglucosone, α -dicarbonyle obtenu après dégradation du produit d'Amadori issu du glucose, a été beaucoup étudié.^{113,115} Sa stabilité va dépendre des conditions réactionnelles : selon les travaux de Weenen *et al.*¹¹⁶ une solution de 3-déoxyglucosone est stable entre 30 °C et 70 °C pendant plusieurs heures alors qu'un traitement thermique à 130 °C pendant 2h va totalement le décomposer.¹¹⁵ Cependant, il a tendance à se décomposer naturellement à température ambiante en acide formique et acide 2-déoxyribonique en milieu basique à température ambiante. La différence de stabilité du 3-déoxyglucosone peut venir du fait qu'il existe également sous deux formes cycliques qui, en fonction des conditions de pH, peuvent être favorisées ou défavorisées (Figure 45).

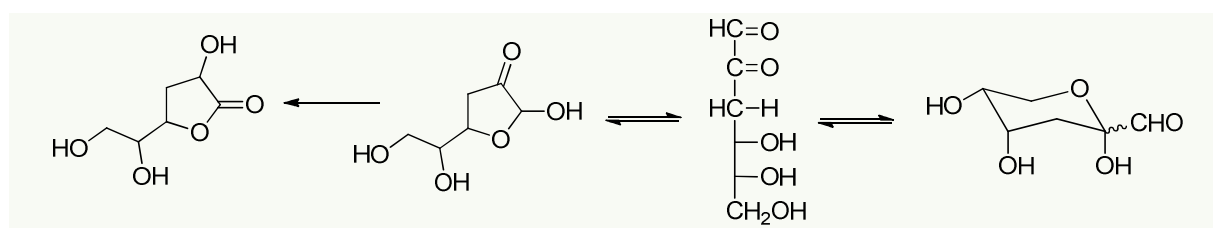


Figure 45 : Formes cycliques du 3-déoxyglucosone

En milieu basique, le 3-déoxyglucosone va majoritairement se décomposer en acide formique et acide 2-déoxyribonique. Ce clivage oxydatif a été observé à température ambiante et semble intrinsèque à ce composé.¹¹⁵ Il forme également des composés C2 et C3 très réactifs comme le méthylglyoxal et pyruvate *via* une rétroaldolisation (Figure 46). Le méthylglyoxal est un aldéhyde qui a été identifié comme un composé impliqué dans la formation des mélanoidines. Il se recondense *via* des réactions d'aldolisation pour former des oligomères ou bien se fragmente en formaldéhyde, ou glyoxal, des aldéhydes tout aussi réactifs. Il faudra noter que la formation du 3-déoxyglucosone est favorisée en milieu acide. Par conséquent, la rétroaldolisation ne sera pas une évolution majoritaire si le pH du milieu reste acide.

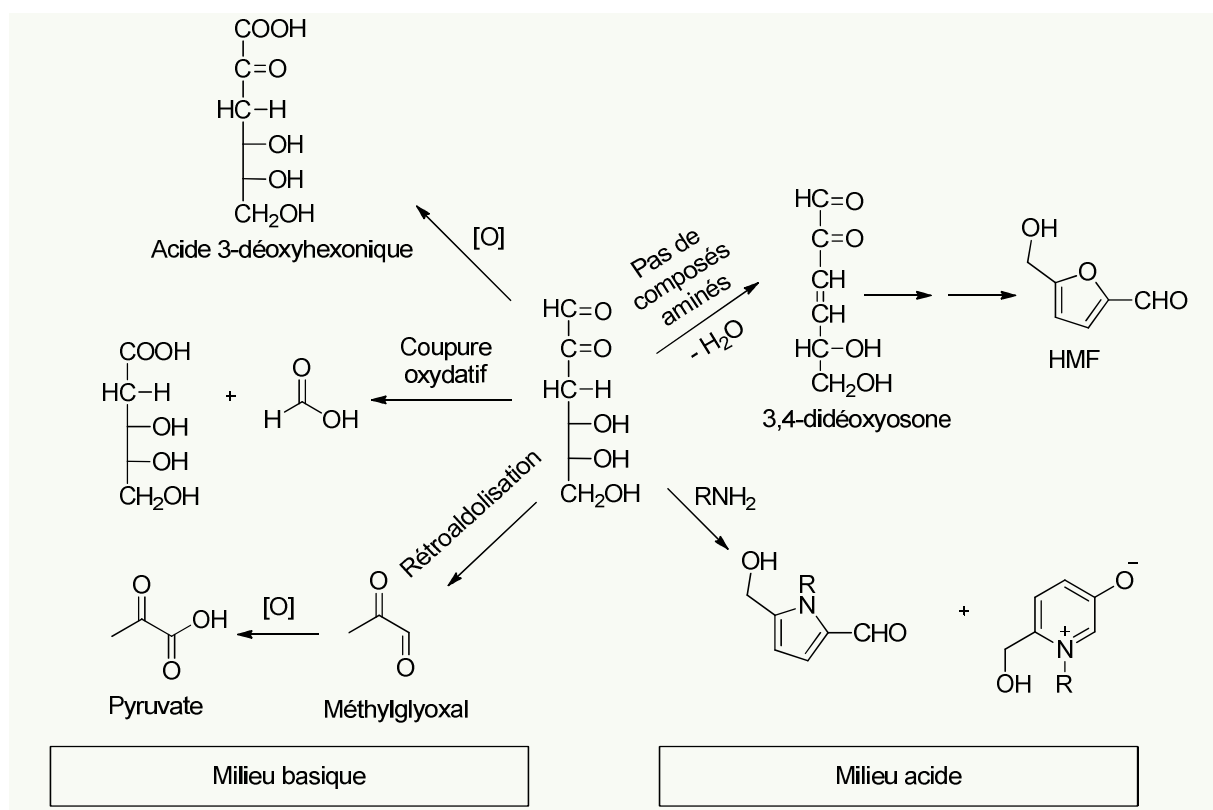


Figure 46 : Décomposition du 3-déoxyglucosone

En milieu acide, sa réactivité est différente. La réaction majoritaire est sa déshydratation en 3,4-didéoxyosone pour ensuite se décomposer en HMF (Figure 47). En présence d'une amine primaire, la formation de HMF n'est pas favorisée et des composés de types pyrroles et pyridiniums sont observés à la place.¹¹⁵ La formation de composés C2 et C3 n'est quasiment pas observée.

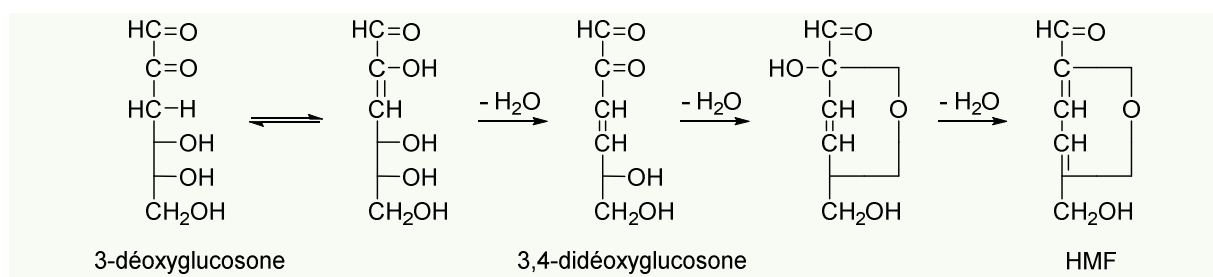


Figure 47 : Formation de HMF par déshydratations successives du 3-déoxyosone en présence de composés aminés

b) Le 1-Déoxy-2,3-hexodiulose (1-DG)

La réactivité du 1-déoxy-2,3-hexodiulose a fait également l'objet de nombreux travaux, notamment sur ces voies de dégradation.^{108,117,118} Glomb et Tschirnich ont montré que cet α -dicarbonyl est beaucoup plus réactif que son homologue 3-déoxyglucosone.¹¹⁹ Tout comme le 3-déoxyglucosone, il existe sous plusieurs formes cycliques qui peuvent donner différents produits de dégradation dont le plus admis est l'acide acétique mais aussi des molécules olfactives comme le maltol et l'isomaltol responsables de la bonne odeur de caramel (Figure 48).

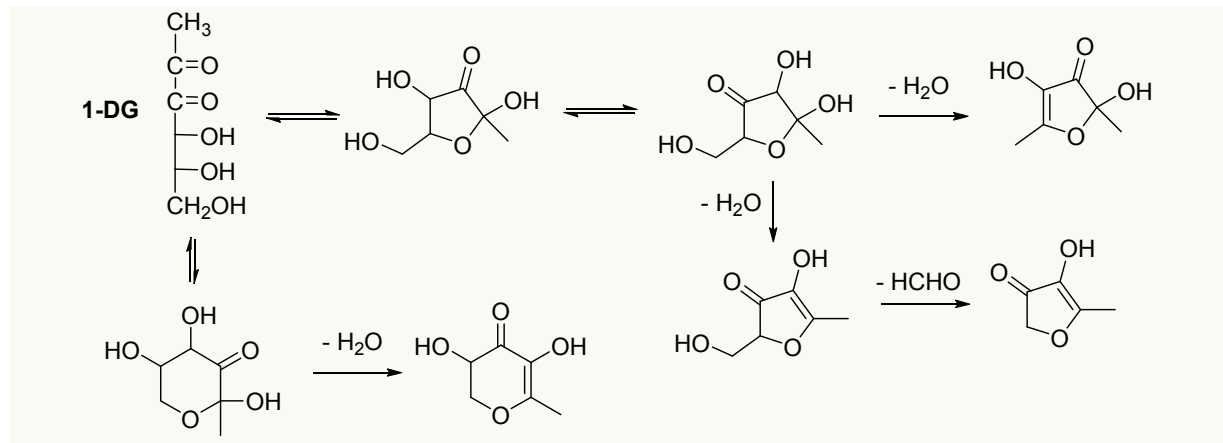


Figure 48 : Dégradation du 1-déoxy-2,3-hexodiulose (1-DG) en produits odorants

Glomb *et al.* montrent que l'obtention de l'acide acétique se fait *via* un mécanisme de fragmentation d'un composé β -dicarbonylé.¹¹⁷ Le deuxième fragment génère un énediol qui est une plateforme pour l'obtention d'autres molécules très réactives sans doute impliquées dans des réactions d'un stade plus avancé de la réaction de Maillard. L'enediol peut se tautomeriser en érythrose, s'oxyder par contact de l'air en thréosone ou bien donner deux autres α -dicarbonyls réactifs (Figure 49). La présence de thréosone est caractéristique du brunissement non enzymatique impliquant l'acide ascorbique.

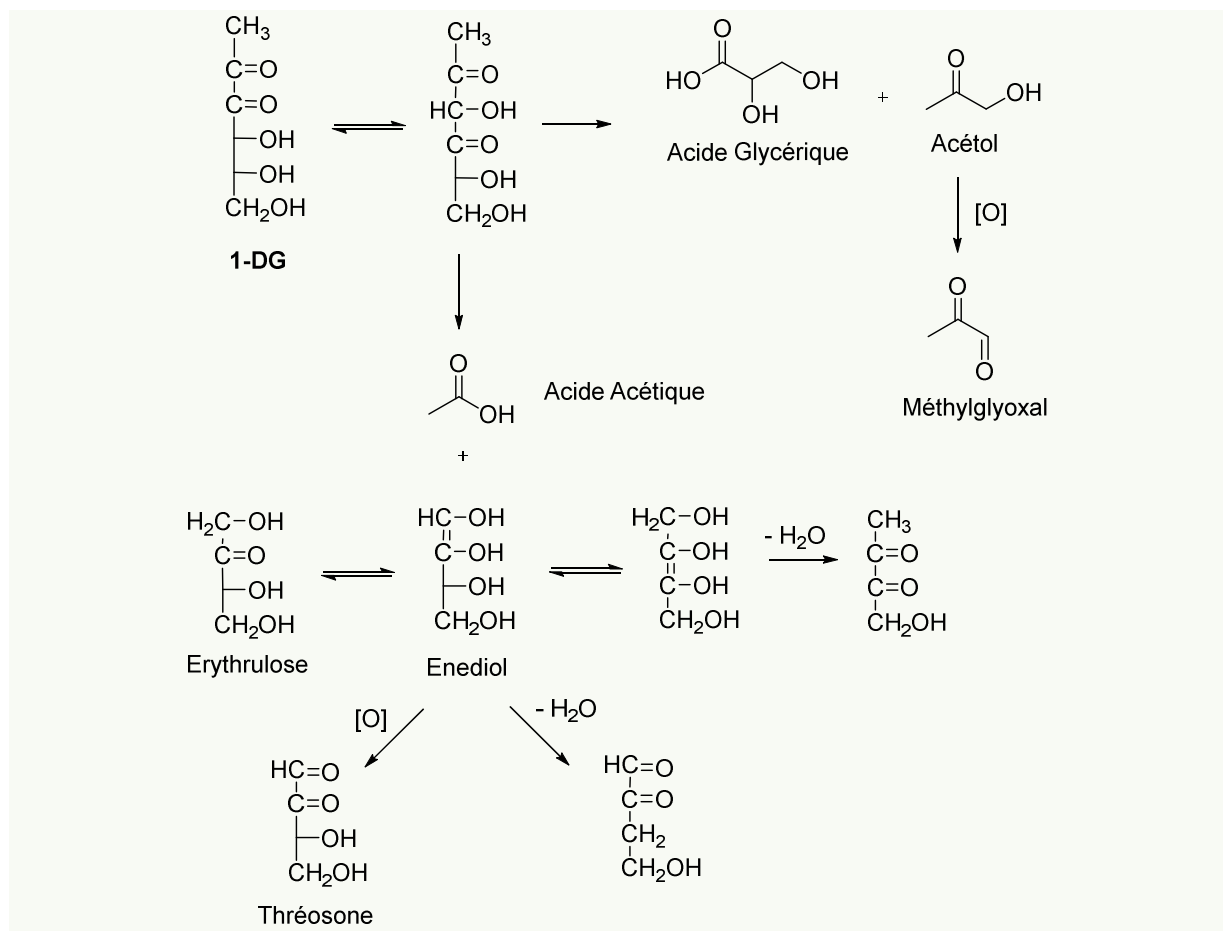


Figure 49 : Dégradation du 1-déoxy-2,3-hexodiulose

III.A.5) La dégradation de Strecker

Tous les intermédiaires α -dicarbonylés peuvent subir une attaque nucléophile par les acides aminés présents dans le milieu. Après addition sur le carbone C1, une décarboxylation se fait et entraîne la formation de l'aldéhyde de Strecker et un énaminol. Dans des conditions acides, ce dernier relargue de l'ammoniac et l'intermédiaire réactif α -hydroxycarbonylé correspondant. L'ammoniac peut continuer à réagir avec des composés dicarbonylés et donner des molécules de types pyrroles.

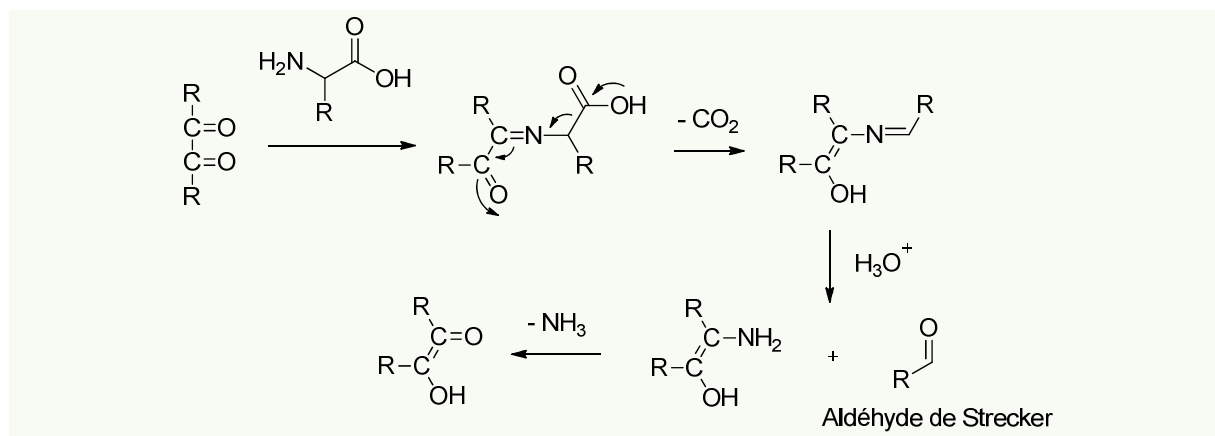


Figure 50 : Mécanisme réactionnel de la dégradation de Strecker

III.A.6) Les mélanoidines

Le terme mélanoidine désigne le matériau polymérique marron infusible obtenu après un stade avancé de la réaction de Maillard. Leur caractérisation, notamment la détermination de leur structure moléculaire reste encore aujourd'hui un défi. Leur haut degré de polymérisation/réticulation les rend insolubles dans la plupart des solvants organiques ce qui rend les techniques analytiques usuelles peu adaptées.

a) Structures

Néanmoins, plusieurs structures de mélanoidines ont été proposées dans la littérature (Figure 51). La première a été proposée par Heyns¹²⁰ et plus tard Tressl *et al.*¹²¹ Ils postulent que les mélanoidines sont formées d'une répétition de structures furaniques et/ou pyrroliques formées lors d'un stade avancé de la réaction de Maillard par des réactions de polycondensations. La deuxième est proposée par Hofmann qui a détecté des substances colorées à faible poids moléculaire capable de réticuler avec des protéines *via* leur groupement amino et donner des polymères colorés de haut poids moléculaires caractéristiques des mélanoidines.¹²² La troisième proposition considère que le squelette des mélanoidines est fait à partir de produits de dégradation des sucres formés au premier stade (α -dicarbonylés) de la réaction de Maillard suite à des réactions d'aldolisation avec potentiellement des liaisons covalentes avec des groupements aminés.¹²³⁻¹²⁵ Les conditions expérimentales conditionnent fortement la nature des liaisons engagées comme nous l'avons vu dans la diversité des produits de dégradation générés. Il est fort probable que les trois types de structures coexistent.

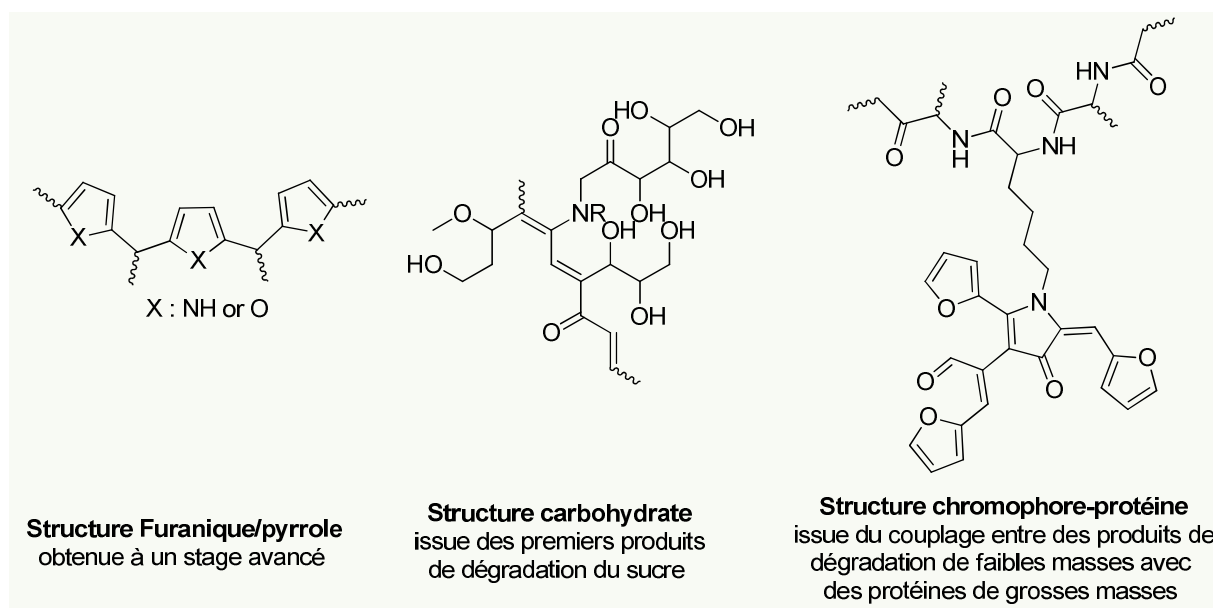


Figure 51 : Les différentes structures de la mélanoïdine décrites dans la littérature

La plupart des études sur la structure des mélanoïdines se base sur l'analyse des résidus de mélanoïdines après hydrolyse acide. Des réarrangements et autres transformations peuvent se passer et fausser la vision structurale initiale. Plus récemment, Mamajanov *et al.* ont utilisé la RMN ^{13}C en phase solide sur des échantillons de mélanoïdines et humines non dégradés obtenus par chauffage de D-fructose en présence d'acide oxalique.¹²⁶ De forts signaux pour des structures furaniques sont présents en RMN (~150 ppm et ~110 ppm). Les pics à 210, 175 et 60-80 ppm montrent que des esters, alcools et méthylènes sont présents dans la structure polymérique (Figure 52). Il postule que l'ajout de composés aminés, qui par l'action de protonation ouvre le cycle furanique, peut remplacer l'oxygène par un azote et donner des structures pyrroles.

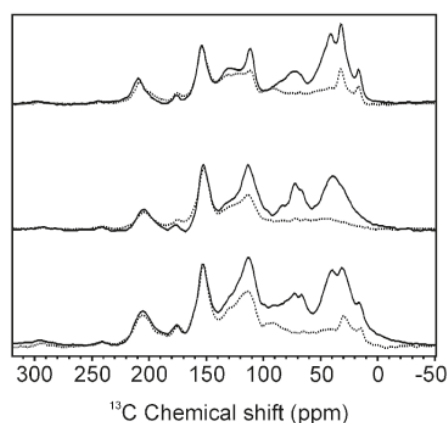


Figure 52 : Spectres RMN ^{13}C en phase solide (pointillé) et ^1H -dephasé (pointillé) de structures polymériques obtenues par chauffage du 2-déoxy-D-ribose (haut), D-ribose (milieu) et D-fructose (bas).¹²⁶

b) Caractéristiques

Les mélanoïdines sont décrites comme des polymères négativement chargés quel que soit leurs conditions d'obtention (nourriture ou modèles).¹²⁷ Il est admis que les mélanoïdines sont des polymères de hauts poids moléculaires, mais qui peuvent contenir également des populations de plus faibles poids moléculaires. Le brunissement observé dans les réactions de Maillard est associé à la

formation des mélanoïdines. Il est possible de mesurer la quantité de mélanoïdines formées par détection UV à 470 nm.¹²⁸ Ainsi, une corrélation entre l'augmentation de l'intensité de la coloration et le poids moléculaire du système a été démontrée.¹²⁹

III.B. Caramélisation

Le chauffage de glucose sans composé aminé est appelé caramélisation. Elle ne permet pas la formation de produit d'Amadori. En revanche, les composés α -dicarbonylés peuvent se former et donner tous les produits de dégradation sans source d'ammonium décrits ci-dessus. La cinétique de formation de ces α -dicarbonylés sera plus lente (voir Figure 41).

La première étape de la caramélisation d'aldos ou du cétose est son isomérisation réversible (aussi appelée transformation de Lobry de Bruyn – Alberda van Eckerstein) *via* sa forme ouverte, pour donner des intermédiaires 1,2-*cis*-enediol. Dans le cas d'une chauffe douce du glucose en milieu alcalin, celui-ci va s'isomériser en mannose et fructose (Figure 53).

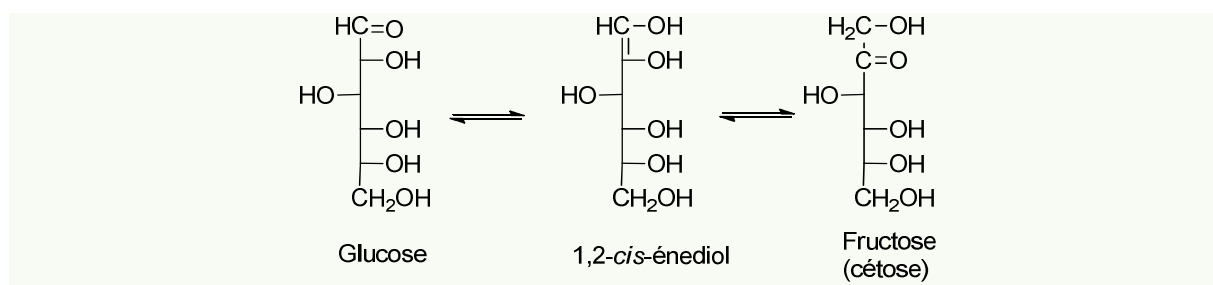


Figure 53 : Isomérisation du glucose en fructose

Antal *et al.* ont montré que le glucose seul peut se dégrader en HMF *via* déshydratation du fructose, un mécanisme clairement admis aujourd'hui (Figure 54).^{130,131}

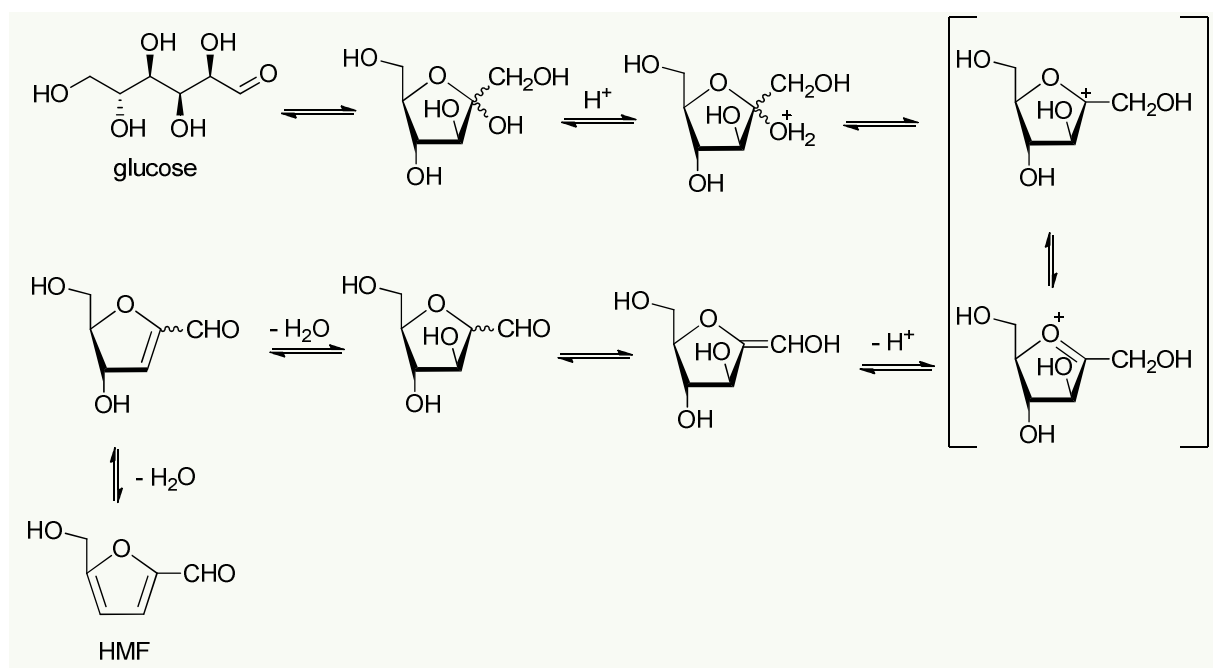


Figure 54 : Mécanisme de décomposition du glucose en HMF

Des composés acides aldoniques et leurs lactones correspondantes ont également été détectés après dégradation thermique du glucose.¹³² Une hypothèse de mécanisme expliquant leur formation est basée sur l'oxydation directe d'aldoses plus petits que le glucose issue de rétroaldolisation. La dégradation ou décomposition de composés radicalaires peut également être une voie pour les former *via* des réarrangements radicalaires. De plus, l'hypothèse basée sur la fragmentation oxydative en α -dicarbonylés du 1-déoxy-2,3-hexodiulose peut aussi expliquer la formation de certain C4-acide aldonique avec la formation d'acide acétique correspondant.

Des composés odorants issus d'une dégradation plus poussée donnent le goût âcre caractéristique du sucre caramélisé dont les plus communs sont l'acroléine, le pyruvaldéhyde, le glyoxal. L'odeur caractéristique du caramel est associée à deux composés cycliques qui sont l'acétylformoine et le 4-hydroxy-2,5-diméthyl-3-furanone.

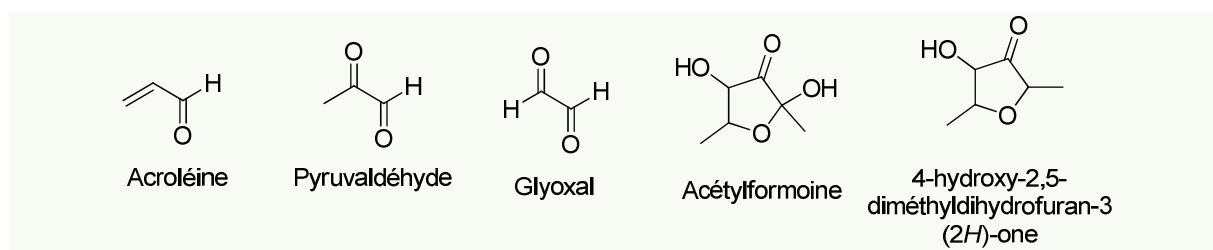
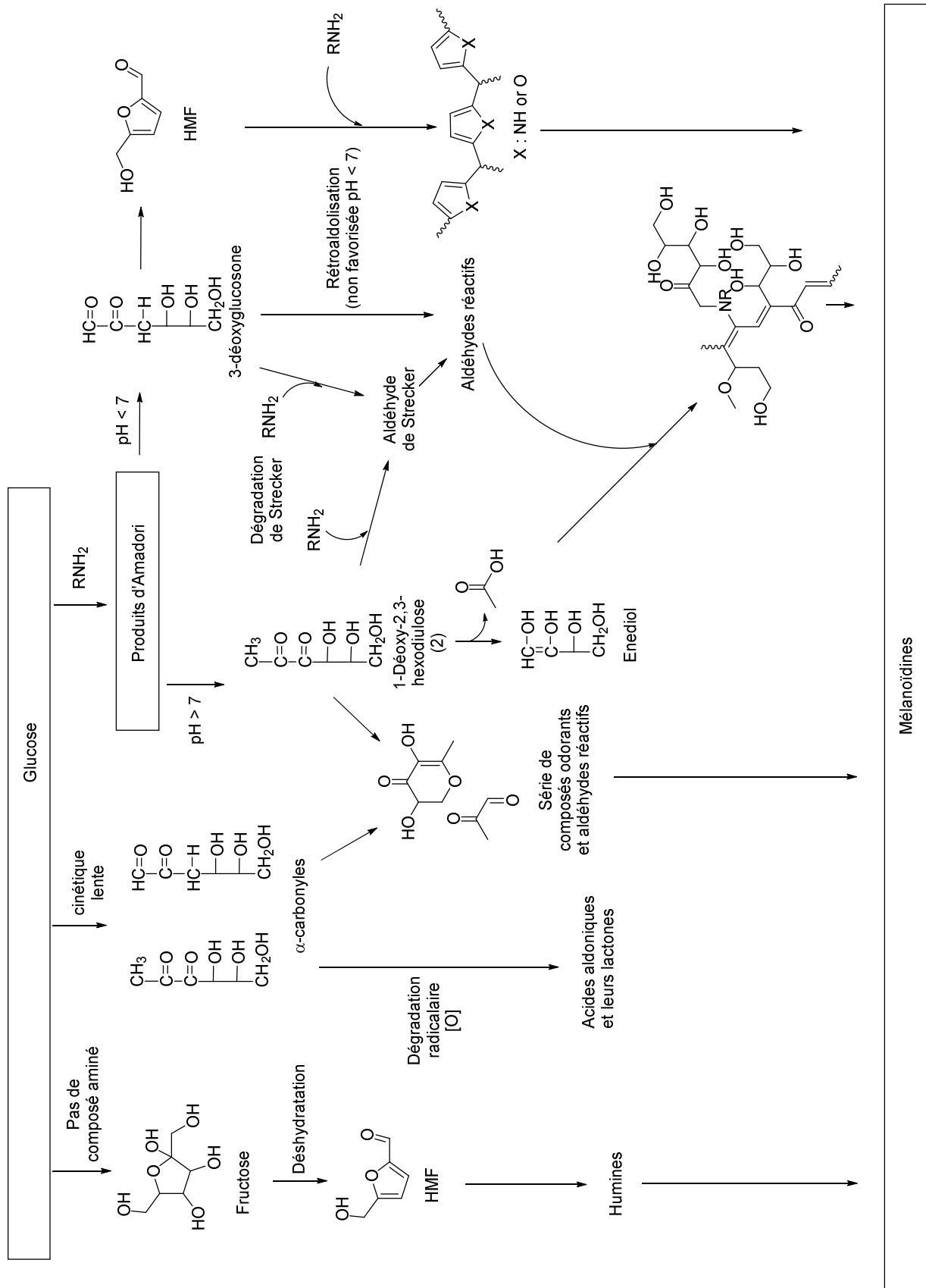


Figure 55 : Quelques composés olfactifs caractéristiques du caramel

A un stade avancé de la caramélisation, des polymères de haut poids moléculaires sont obtenus et sont appelés humines (contrairement aux mélanoïdines pour la réaction de Maillard).

III.C. Schéma récapitulatif des dégradations du glucose



Contexte de l'étude

Saint-Gobain est une entreprise française d'envergure internationale qui développe et fabrique des matériaux de construction de toute sorte (verre, produits d'isolation, céramiques, abrasifs, etc.) pour la fabrication d'habitations humaines. L'étanchéité des constructions est essentielle pour leur durabilité. Or, lorsqu'un matériau est soumis à des cycles répétés de chaud, de froid, de sec et d'humidité celui-ci se déforme, perd ses propriétés et la durabilité de l'objet n'est plus assurée. L'un des défis pour conserver cette étanchéité est donc d'assurer la stabilité dimensionnelle du matériau quelles que soient les contraintes extérieures. Les fibres de verre possèdent une stabilité dimensionnelle exceptionnelle en plus d'être résistantes à la pourriture et aux UV. Cela en fait des parfaits candidats pour renforcer et stabiliser des matériaux destinés à des applications extérieures comme les toitures en bitumes et les matériaux d'isolations.

Pour une utilisation en toiture, les fibres de verre sont utilisées sous forme de voile, un textile technique non tissé, où elles sont distribuées uniformément et liées par un liant organique. La Figure 56 présente le procédé de fabrication utilisé. Les fibres de verre sont entraînées sur un tapis, qui les fait passer sous un rideau de liant. Une fois imprégné du liant, le futur voile est chauffé par un four à une température standard de 210 °C pendant 20 et 30 secondes.

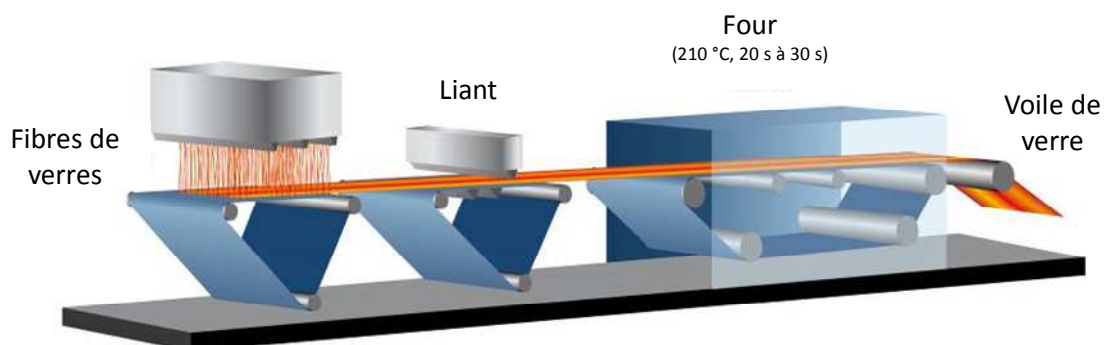


Figure 56 : Procédé de fabrication des voiles de verre

Traditionnellement, le liant utilisé est fait à base de phénol-formaldéhyde (PF), de mélamine-formol (MF) ou d'urée-formol (UF), des polymères thermodurs issus de la chimie du pétrole. Le principal problème de ces formulations de liants est le relargage de petites molécules et principalement du formaldéhyde par les produits finis. En effet, le formaldéhyde qui agit comme agent réticulant n'est pas totalement transformé en polymère et migre en surface pour être éliminé comme COV (composés organiques volatiles) toxique. La réglementation REACH vise à interdire l'utilisation de cette substance et encourage les industriels à limiter son utilisation. De plus, la raréfaction des matières premières fossiles rend les composés chimiques de base, comme le phénol et le formaldéhyde, coûteux et économiquement limitants. C'est pourquoi, dans ce contexte économique et réglementaire difficile, de nombreux industriels se sont orientés vers l'utilisation d'alternatives non fossiles comme la biomasse lignocellulosique pour remplacer à la fois le formaldéhyde et les structures aromatiques issues du pétrole. En effet, la biomasse lignocellulosique représente un stock de carbone considérable et renouvelable qu'il est intéressant d'exploiter pour produire des molécules plateformes.

La première biosource de composés aromatiques pouvant substituer les structures aromatiques issues du pétrole est la lignine, un polymère amorphe naturel présent dans la paroi cellulaire végétale. Grâce à sa structure polyphénolique ramifiée, la lignine, combinée aux fibres de cellulose et aux hémicelluloses, forme un assemblage rigide permettant le port dressé de la plante. La combinaison, des hémicellulose et des lignines forme un liant pour le réseau fibrillaire de la cellulose.

ADFORS Europe, une activité du groupe Saint-Gobain, leader dans la fabrication des voiles de verre, a cherché à développer des liants sans formaldéhyde et ainsi de s'affranchir des problèmes de relargage tout en réduisant ses coûts de production. Ce groupe s'est inspiré du réseau tridimensionnel que constitue la paroi cellulaire pour imaginer un liant à base de lignine et de sucre afin de mimer cette matrice naturelle.

Est-il possible de créer une résine thermodurcissable à base de lignine et cellulose pour mimer le réseau de la paroi cellulaire ?

La cellulose ou ses dérivés sont des matières premières déjà largement utilisées dans l'industrie et sont donc relativement facile à obtenir. En revanche, trouver la source de lignine nécessaire pour mettre au point cette idée constituait un certain défi.

Grâce au développement des procédés de bioraffinerie, il est possible de séparer la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, les trois constituants de la biomasse lignocellulosique. Historiquement, la première bioraffinerie est l'industrie papetière qui fractionne la lignine pour libérer la cellulose du bois et en faire du papier. La lignine modifiée constitue un sous-produit de l'industrie papetière actuellement peu valorisé. Le procédé papetier aux bisulfites produit une lignine sulfonée que l'on appelle les lignosulfonates. Ces sous-produits ont la particularité d'être solubles dans l'eau grâce aux groupements sulfonates greffés par le procédé papetier sur le squelette hydrophobe de la lignine. De plus, les lignosulfonates ont l'avantage d'être disponibles en grande quantité, car contrairement à d'autres procédés papetiers, ces déchets ligneux ne peuvent pas être brûlés sous peine de libérer du dioxyde de soufre. Par conséquent, les lignosulfonates constituent une biosource de composés aromatiques, disponible en grande quantité et peu onéreuse.

Malgré l'essor de la bioraffinerie, il n'existe actuellement pas de filière d'obtention industrielle de lignines *natives* relativement pures. Par conséquent l'équipe d'ADFORS s'est stratégiquement orienté vers l'utilisation des lignosulfonates comme source de lignine car économiquement attractive et

pérenne. ADFORS a fait un screening de formulations à base de lignosulfonates et de sucres et les a testées comme liant pour fabriquer des voiles de verre. Une formulation à base de lignosulfonates d'ammonium et de glucose, en présence d'un catalyseur ammonium, a permis d'obtenir un matériau infusible similaire à une résine PF. Le phosphate d'ammonium a été identifié par ADFORS comme étant le catalyseur le plus efficace. Cependant, son rôle dans la transformation n'est pas bien clair et il a été qualifié de *catalyseur* uniquement du fait de sa faible part dans les formulations.

Une formulation à base de lignosulfonates et de sucre, par l'action de la chaleur et d'un catalyseur, est capable de créer un liant thermodur pouvant se substituer à une résine PF.

Cependant, les propriétés de ce nouveau liant *vert* étaient inférieures à la référence dans les conditions de cuisson standard (210 °C). En revanche, à une température de cuisson supérieure (230 °C), les propriétés du nouveau liant étaient supérieures à celles de la référence. Ces résultats, très prometteurs, ont encouragé Saint-Gobain à s'intéresser plus en détail à la chimie de réticulation des lignosulfonates avec le glucose afin de l'améliorer et de la rendre plus efficace à la température standard.

ADFORS, s'est donc rapproché de l'équipe APSYNTH (*Biopolymère Lignocellulosiques : des Assemblages Pariétaux aux Synthons pour la Chimie Verte*), rattachée à l'unité de recherche IJPB (Institut Jean-Pierre Bourgin), spécialistes de la chimie de la lignine, pour comprendre la réactivité des lignosulfonates. L'étude présentée dans ce manuscrit a donc été menée en collaboration entre l'équipe APSYNTH de l'INRA de Versailles et Saint-Gobain Recherche. Elle a eu pour objectif d'apporter les clés de la compréhension de la réticulation du système lignosulfonates - glucose - catalyseur afin de l'améliorer.

Une formulation prometteuse mais dont la chimie nécessite d'être comprise pour améliorer sa transformation dans des conditions standard.

Le traitement thermique forme un matériau infusible caractéristique d'une réticulation. Lors de cette transformation, une grande diversité de réactions chimiques peut avoir lieu. Face à la diversité des interactions, la réflexion s'est focalisée sur une question :

Les lignosulfonates agissent-ils comme une charge dans le liant à base de sucre ou bien se lient-ils de façon covalente avec les dérivés du glucose ?

Dans un premier temps, l'objectif a été d'identifier les espèces à l'origine de cette réticulation. D'autres questions se sont ensuite posées, notamment : *Quels sont les groupements réactifs impliqués ? Quel est l'impact des conditions expérimentales ? Du pH ? Du contre-ion des lignosulfonates ?* Ces travaux essaient de répondre à ces questions et d'apporter une compréhension sur la réactivité des lignosulfonates mais aussi plus généralement sur celle des lignines.

Pour répondre à cette question, une stratégie a été mise en place (Figure 57). La première étape a été de faire connaissance avec les lignosulfonates. Leur caractérisation a permis de mettre en place les outils pour suivre leur évolution au cours de la transformation. Ceci a été réalisé grâce à l'identification et à la quantification des groupements chimiques potentiellement impliqués dans leur réactivité. Comme toute matière première issue de la biomasse, les lignosulfonates sont complexes, variables et hétérogènes. Par conséquent, pour faciliter l'interprétation de leur comportement, une stratégie de simplification des molécules de lignosulfonates a été mise en place en parallèle de leur

Contexte de l'étude

caractérisation. Des molécules modèles de lignosulfonates ont été développées afin de mimer le système lors de la transformation. L'étude de la réactivité des lignosulfonates et des modèles a permis de concentrer un maximum d'informations sur leurs transformations en présence de glucose et de décrire les mécanismes chimiques mis en jeu. Des points clés ont été identifiés et seront discutés dans ce manuscrit.

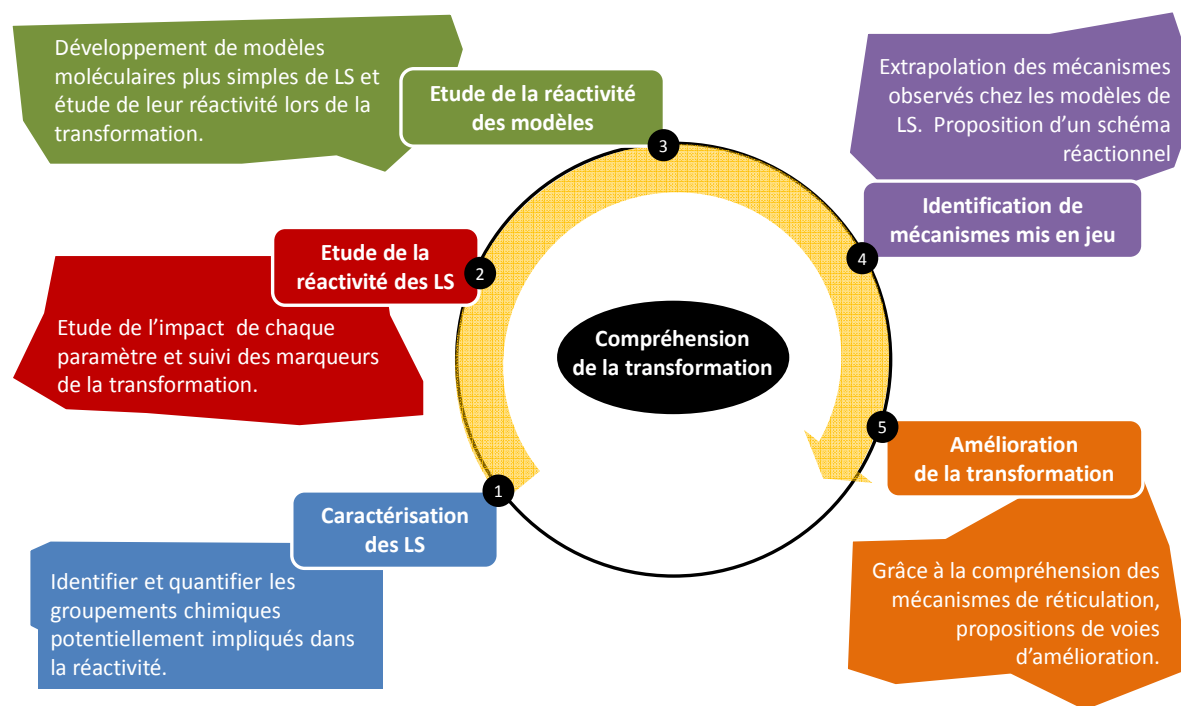


Figure 57 : Stratégie mise en place pour répondre à la problématique de la thèse

Chapitre I

Caractérisation

Sommaire

I. Introduction	65
II. Identification des groupements chimiques d'intérêts	66
III. Analyses structurales des LS : Premières approches.....	66
IV. Distribution moléculaire.....	72
V. Détermination du nombre de groupements méthoxy	73
VI. Quantification des phénols libres	74
VI.A. Méthodes de dosage par acétylation	74
VI.B. Phosphorylation et RMN ³¹P	75
VI.C. Méthode semi-quantitative par le ClO₂.....	76
VI.C.1) Principe.....	76
VI.C.2) Validation de la méthode pour les LS.....	77
VI.C.3) Détermination des phénols libres dans les LSNaT	79
VI.D. Spectroscopie UV	80
VI.D.1) Principe.....	80
VI.D.2) Détermination des coefficients ε des modèles	82
VI.E. Méthode optimisée	84
VI.E.1) Stratégie	84
VI.E.2) Détermination du coefficient ε pour LSNaT.....	85
VII. Sucres résiduels.....	85
VIII. Sels résiduels	86
IX. Groupements sulfonates	87
X. Conclusion.....	89

I. Introduction

Cinq lignosulfonates différents ont été utilisés lors des études qui vont suivre. Leurs caractéristiques ainsi que leur nomenclature sont données dans le Tableau 5. Premièrement, ces cinq LS sont différents par la nature du contre-ion du groupement sulfonate : ammonium (A), sodium (Na) ou calcium (Ca). Deuxièmement, ils diffèrent par leur fournisseur : Tembec (T) ou Borregaard (B), qui sont les deux grands acteurs dans l'industrie papetière. Leur localisation géographique n'est pas la même et donc l'origine botanique de la biomasse qu'ils utilisent varie. Tembec utilise des conifères tandis que Borregaard utilise des feuillus. Ainsi, la structure de la lignine de feuillus riche en unités S dans les LS de Borregaard peut sans doute apporter des propriétés différentes.

La nomenclature des LS mise en place rappelle le contre-ion utilisé et le fournisseur. Les LS diffèrent également par leur pH dû au procédé de fractionnement utilisé. L'impact du pH peut sans doute influencer leur réactivité et devra être étudié.

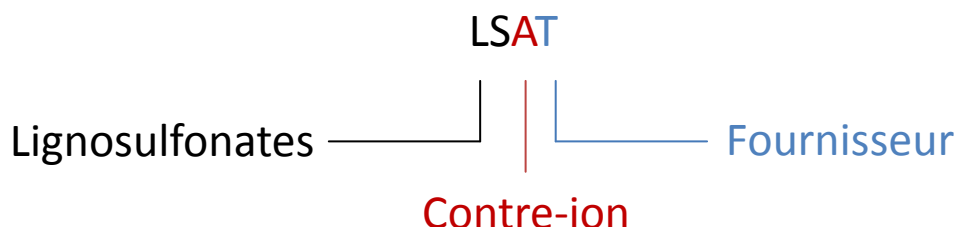


Figure 58 : Nomenclature des différents LS

Tout au long de la discussion, il est important de bien noter pour chaque résultat de quel LS et quel contre-ion il est question.

Tableau 5 : Nomenclature et origines des LS utilisés

Nomenclature	Contre-ion	pH	Code Fournisseur	Fournisseur	Origine Botanique
LSAT	NH ₄ ⁺	4,5	ARBOT5N11	Tembec	Conifère
LSNaT	Na ⁺	7,3	ARBOT5N18	Tembec	Conifère
LSAB	NH ₄ ⁺	---	DP3163	Borregaard	Feuillus
LSCaB	Ca ²⁺	4,4	DP1663	Borregaard	Feuillus
LSNaB	Na ⁺	7,4	DP1664	Borregaard	Feuillus

Le procédé papetier de Tembec utilise du bisulfite d'ammonium pour fractionner la biomasse et éliminer la lignine correspondante sous forme de LS d'ammonium appelés ici LSAT. Ces LS d'ammonium sont ensuite passés sur des résines échangeuses d'ions pour échanger les contres-ions et donner d'autres grades de LS. Il est important de noter que les deux LS de Tembec (LSNaT et LSAT) sont issus du même procédé et que les LSNaT ont été obtenus suite à l'échange de l'ammonium du LSAT en sodium.

Il est primordial de bien caractériser les LS utilisés afin de déterminer des marqueurs favorables ou défavorables à leur réactivité. En suivant l'évolution de ces marqueurs lors de la transformation, il sera ainsi possible d'identifier et montrer des points clés de leur réactivité.

II. Identification des groupements chimiques d'intérêts

Les lignosulfonates possèdent plusieurs groupements chimiques potentiellement impliqués dans leur réactivité : les phénols libres, les sulfonates, les méthoxy (MeO-) et le contre-ion du groupement sulfonates. Des sucres résiduels non isolés par l'industrie papetière et des bisulfites résiduels issus du procédé sont également présents. La Figure 59 schématise une structure de LS.

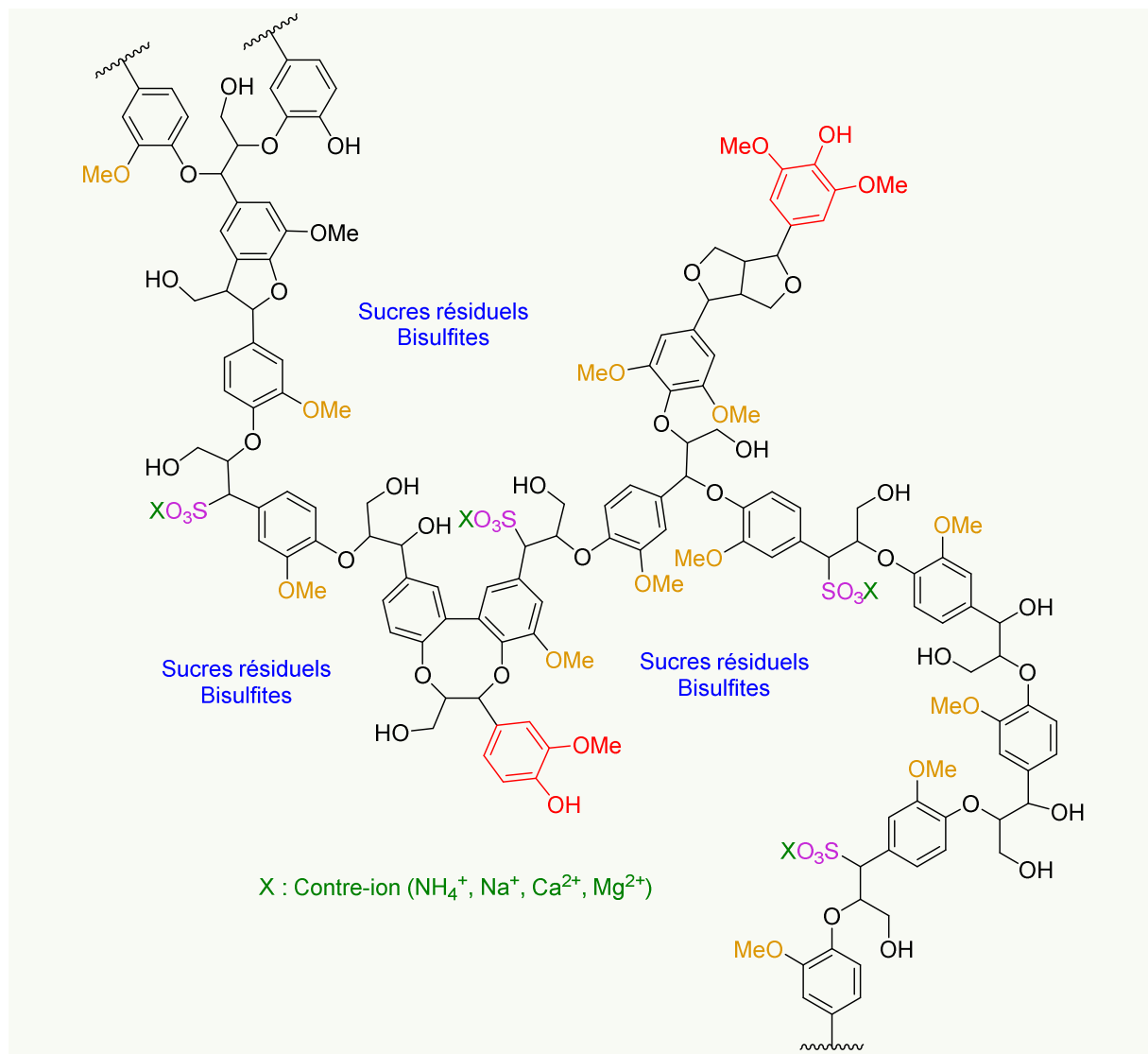


Figure 59 : Représentation schématique des lignosulfonates et leurs groupements chimiques d'intérêt

Ces groupements sont potentiellement impliqués dans la réactivité des lignosulfonates. Pour le confirmer, il est nécessaire de suivre leur évolution/consommation au cours de la transformation. Différentes techniques pour quantifier ces marqueurs ont été mises en place et sont décrites ci-dessous.

III. Analyses structurales des LS : Premières approches

La première stratégie pour analyser les LS a été d'utiliser les techniques disponibles au laboratoire. La première, très simple, est la spectroscopie infrarouge en mode ATR (FT-IR/ATR). Le spectre de LSNaT bruts (Figure 60) est assez simple pour un matériau hétérogène et complexe. Il permet

d'identifier la présence de groupements hydroxyles avec une large bande supérieure à 3500 cm^{-1} . Les bandes entre 3000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} correspondent, quant-à-elles, à des elongations C-H de types méthylène et méthyle. Les quatre bandes entre 1600 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} sont caractéristiques des fréquences de vibrations des C-H aromatiques. Enfin, la bande à 1170 cm^{-1} est associée au groupement sulfonate ce qui permet de rapidement déterminer la présence de LS dans des échantillons. Les alcools phénoliques avec une fréquence d'elongation vers $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$ ne sont pas bien identifiables dans les LS. Ce spectre donne donc des informations limitées d'un point de vue structural.

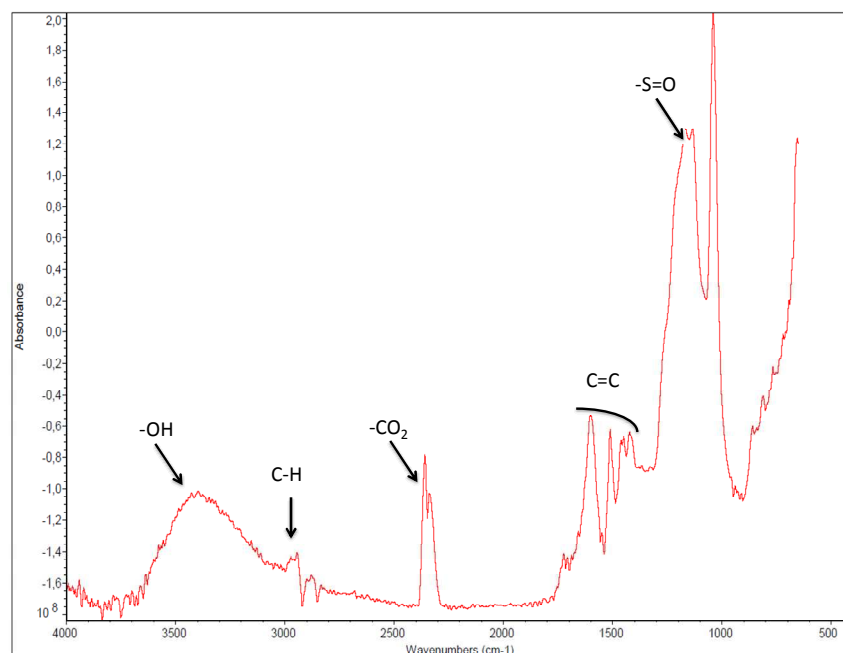


Figure 60 : Spectre FT-IR/ATR de LSNaT bruts

La seconde technique est la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Le spectre ^1H de LSNaT montre un spectre très mal résolu, des pics très larges où il est difficile d'interpréter quoique ce soit, si ce n'est qu'il y a des protons aromatiques et de l'eau. Le spectre ^{13}C est mauvais avec aucune donnée exploitable quelques soient les conditions d'analyses. L'analyse en 1D a donc été très vite abandonnée au profit de l'analyse 2D, notamment en HSQC (Figure 61). Ce type d'analyse permet de corrélérer des signaux de proton ^1H et celui du carbone qui le porte ^{13}C (J'). D'autres expériences (HMBC) seront également utilisées dans le cours de l'étude qui corrèle le signal d'un proton avec les carbones voisins de celui qui le porte (J'') et permet d'avoir des informations sur les carbones quaternaires exclus des analyses HSQC. L'étalement de l'information sur deux dimensions rend les spectres obtenus beaucoup plus exploitables malgré l'absence de résolution des spectres ^1H et ^{13}C .

Les spectres RMN HSQC des LSNaT (bleu) et LSAT (violet) sont superposés et présentés en Figure 61. Le spectre HSQC permet d'identifier les noyaux aromatiques et les groupements méthoxy caractéristiques des lignines. D'après les travaux de Ralph et al, deux signaux vers (5 ppm ; 80 ppm) sont attribués aux liaisons β -O-4, liaisons les plus abondantes dans les LS.²⁹

Des groupes de carbones en α , β et γ du noyau aromatique sont visibles. Les Ca sulfonés ne peuvent pas être discriminés des Ca non sulfonés et leur suivi n'est donc pas possible par cette technique. Une tache à environ (5 ppm ; 100 ppm) pourrait être attribuée à des fonctions acétales. Enfin des

signaux vers (8 ; 140) ppm peuvent être attribués à des cycles pyridinium. Il faut noter que les LS sont obtenus suite à un traitement thermique assez fort (125 °C – 180 °C) et que des réactions de type Maillard peuvent très bien se passer entre les sucres résiduels et les bisulfites d'ammonium conduisant à la formation d'espèces de type pyridinium.

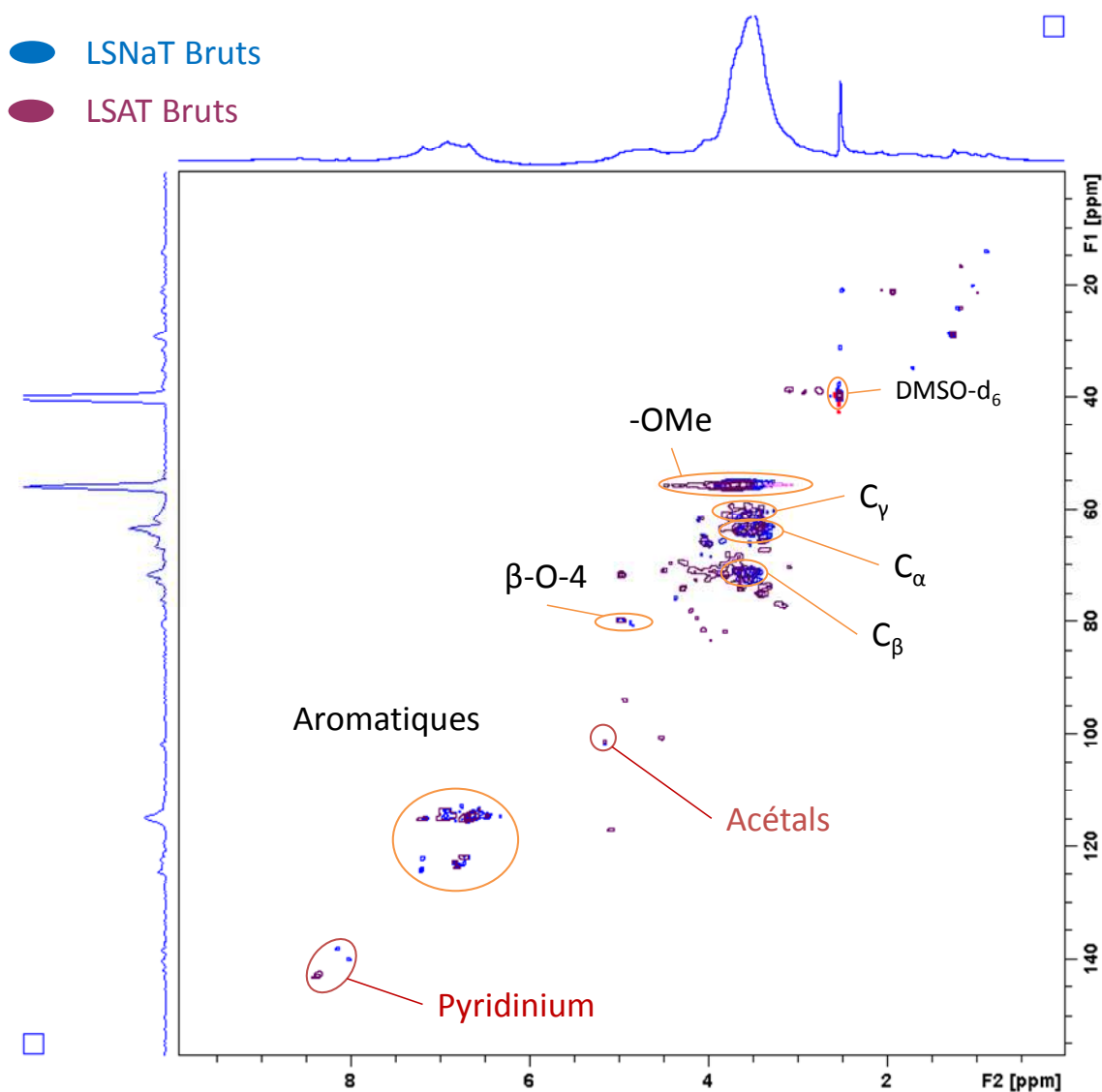


Figure 61 : Superposition des spectres RMN HSQC des LSNaT (bleu) et LSAT (violet) bruts

L'analyse RMN des LS reste cependant très complexe et difficile à interpréter du fait de la diversité des molécules en présence et du manque de sensibilité de la technique. La RMN seule est donc limitée par sa complexité mais reste un bon outil pour le suivi de transformations structurales par comparaison des spectres 2D HSQC et/ou HMBC. C'est pourquoi, pour les interpréter de façon rigoureuse, il est nécessaire de premièrement identifier les espèces d'intérêt grâce à d'autres techniques analytiques comme la spectrométrie de masse. Les LS ont donc été analysés par GC-MS après dérivatisation, afin d'identifier les petites molécules organiques majoritairement présentes.

La Figure 62 montre la superposition des chromatogrammes de GC-MS des LSNaT (bleu) et LSAT (violet). Le couplage avec le spectromètre de masse a permis d'identifier la déoxyfructosazine, un marqueur de la réaction de Maillard, et de nombreux dérivés de sucres présents dans les LS bruts. En effet, l'ammonium issu des bisulfites, pour fragmenter la lignine lors du procédé papetier, peut

également réagir avec des sucres résiduels issus de la dégradation de la cellulose de la plante et entraîner des réactions secondaires *via* des réactions de Maillard. Ces nombreux produits de dégradation, tels que l'acide 5-hydroxyméthylfuranique et la déoxyfructosazine, se retrouvent donc dans les liqueurs de LS. Les signaux RMN caractéristiques de pyridinium sont donc très probablement ceux de la déoxyfructosazine.

Dans les LSNaT bruts, la déoxyfructosazine n'est pas visible. Or, puisque les LSNaT sont obtenus après échange de l'ammonium des LSAT, elle devrait être également visible. Le passage sur des résines échangeuses d'ions semble donc retenir les produits de dégradation des sucres. Cette hypothèse est appuyée par la faible quantité de sucres résiduels observée sur les chromatogrammes GC-MS des LSNaT. De même pour les sulfites qui sont nettement réduits dans les LSNaT.

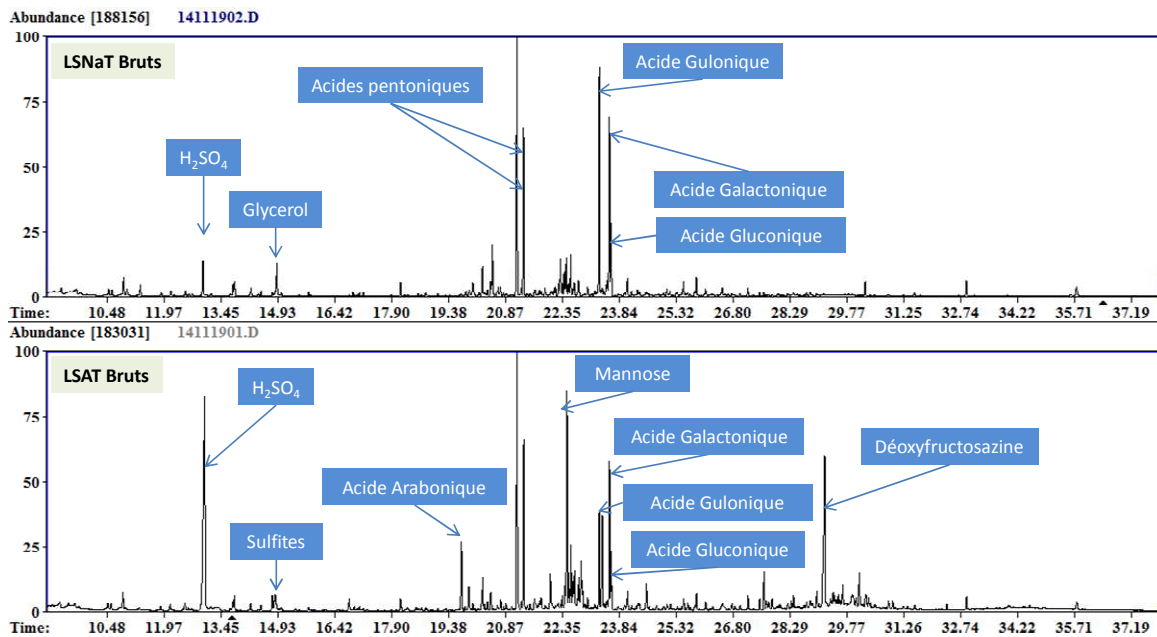


Figure 62 : Chromatogrammes obtenus par GC-MS des LSNaT (haut) et LSAT (bas) bruts

Les LS constituent une matière première hétérogène qu'il est préférable de purifier avant de mieux les caractériser. C'est pourquoi, la deuxième stratégie mise en place a été de développer des techniques de purification pour améliorer leurs analyses. Il existe plusieurs méthodes pour isoler les LS des autres composants de la liqueur noire.

Les lignosulfonates peuvent être partiellement lavés par un procédé d'ultrafiltration.^{56,133-135} Ils sont plus faciles à séparer que les autres lignines de par leurs masses molaires élevées. Une technique d'ultrafiltration tangentielle avec un « cut-off » de 5 000 g.mol⁻¹ a été testée pour éliminer les faibles masses, les éventuels sucres et les sels résiduels des lignosulfonates. Cette technique est basée sur le passage d'un fluide sous pression sur une membrane d'une porosité variable suivant les constructeurs. Elles peuvent séparer des composés de poids moléculaires variant de 5000 à 500 000 g.mol⁻¹.

Les conditions testées ont permis de concentrer des lignosulfonates de hauts poids moléculaires et de les séparer de leurs sels résiduels, sucres et petites molécules organiques.

Caractérisation

Le Tableau 6 montre la répartition de la masse de LS en fonction de la masse molaire. Environ 50 % de la masse de LSNaT représentent des fractions supérieures à 5000 g.mol⁻¹. Les faibles masses représentent donc une importante fraction des LS et sont essentiellement constituées de sels résiduels, sucres et petits oligomères issus du procédé papetier.

Tableau 6 : Répartition de la masse de LSNaT après ultrafiltration

Fraction	Bilan Massique
Rétenant	57 %
Filtrat	39 %
Pertes	4 %

L'analyse de la fraction des hautes masses moléculaires n'a pas donné de spectre RMN interprétable. En revanche, la fraction de faibles masses a pu être analysée par RMN 1D et a donné un spectre relativement clair comparé à un spectre de LS natifs (Figure 63 et Figure 64). Cette différence de résolution en RMN montre l'intérêt de la purification mais également que ce sont les fractions de hauts poids moléculaires qui dégradent la qualité de l'information.

Le spectre ¹H montre un signal d'aldéhyde intense ainsi que la signature d'aromatiques. Les LS peuvent être riches en petits oligomère phénoliques, voir des monomères de type vanilline issus de la dépolymérisation de la lignine. Des protons de types pyridinium sont visibles vers 8,3 ppm. Un signal à 5,2 ppm, très intense, également visible en ¹³C avec un signal à 71 ppm peut être attribué à un -OCH₂- phénolique ou bien à un ester de type -S-O-CH₂-.

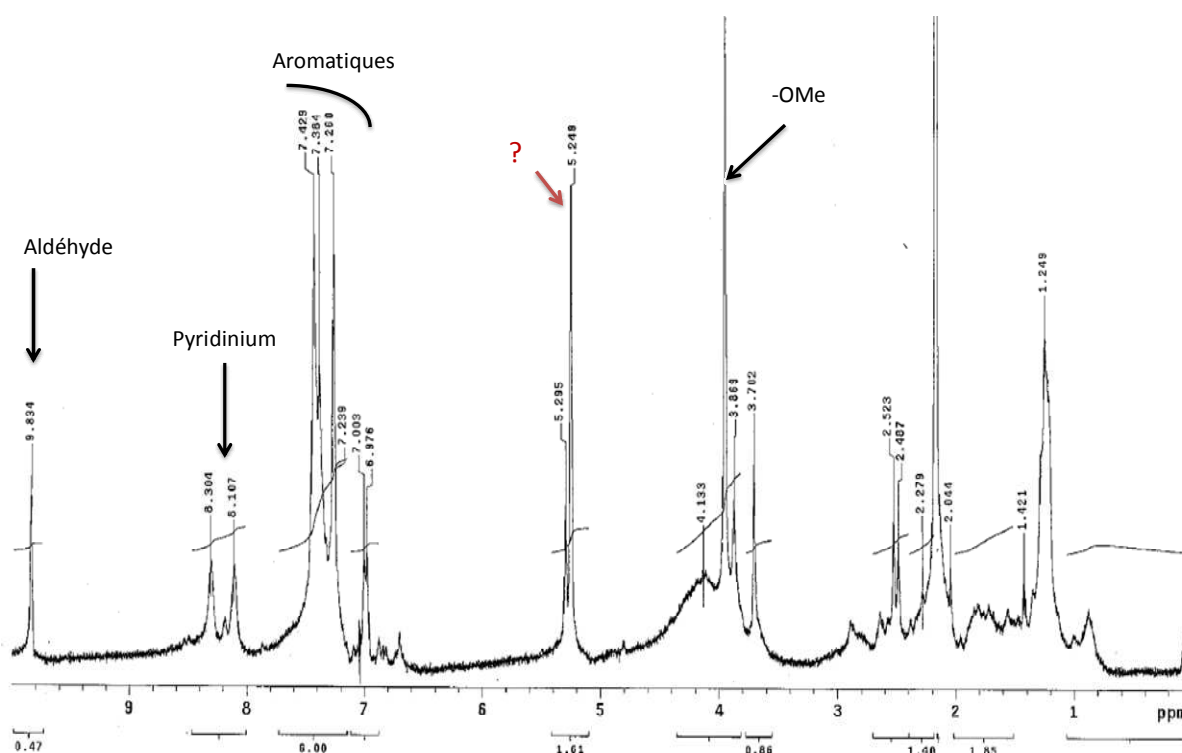


Figure 63 : Spectre RMN ¹H des faibles masses dans les LSNaT.

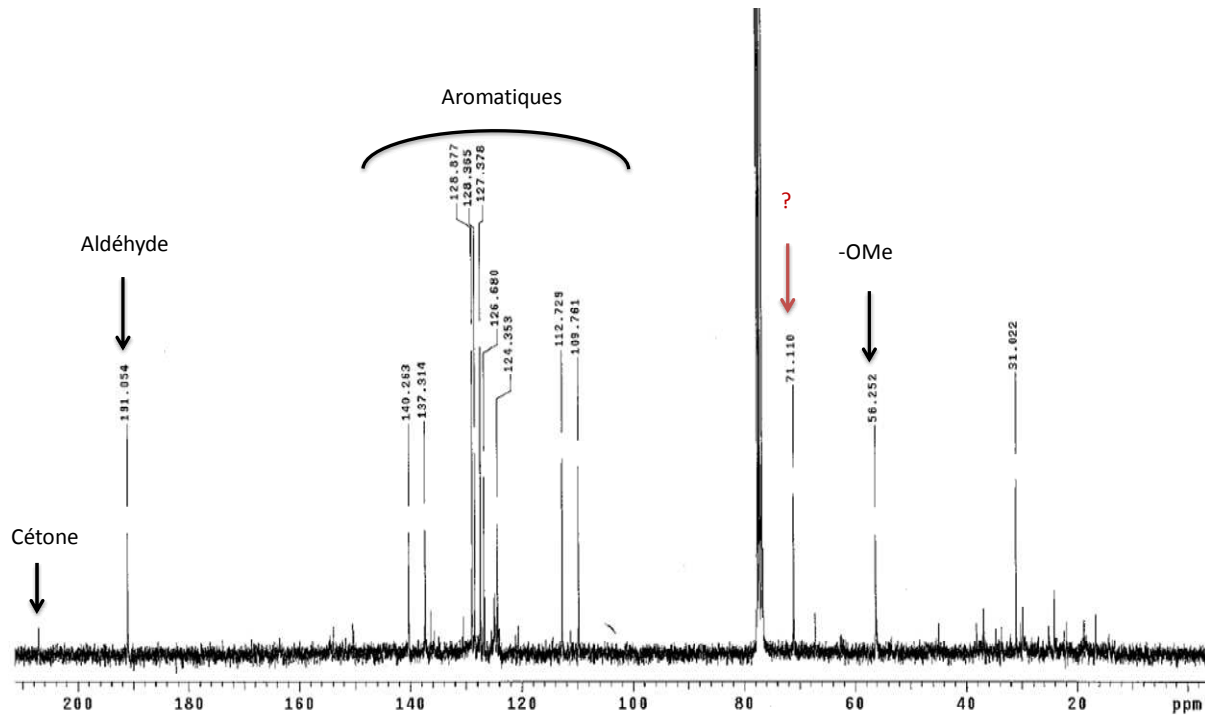


Figure 64 : Spectre RMN ^{13}C des faibles masses de LSNaT.

Une autre technique de purification testée est la technique par précipitation. La lignine Kraft est souvent purifiée par précipitation par ajustement du pH en milieu aqueux. Or les lignosulfonates sont solubles dans l'eau quel que soit la gamme de pH, il est donc difficile de les isoler par simple ajustement du pH. Le procédé Howard consiste à ajouter un excès de chaux à une solution de LS qui les fait précipiter à 95 %. Cette méthode est essentiellement utilisée pour les lignosulfonates de calcium et n'a pas été concluante avec nos LS d'ammonium et de sodium.

Des méthodes de séparations des lignosulfonates par échange d'ion en les complexant avec une amine sont également décrites.¹³⁶⁻¹³⁹ La première étape consiste à former un complexe lignosulfonate-amine insoluble dans l'eau qui est extrait par un solvant organique pour le séparer des autres éléments tels que des sucres, oligosaccharides ou sels inorganiques. Le complexe en milieu organique est extrait dans un milieu alcalin (NaOH, KOH, NH_4OH) pour récupérer le sel voulu de lignosulfonates dans la phase aqueuse. Malheureusement, des problèmes pour éliminer l'amine et récupérer les LS purifiés ont été rencontrés ce qui a finalement généré plus de contamination que de purification. Ces techniques ont donc été écartées. De même pour les techniques utilisant l'ajout de sels à des concentrations importantes.¹⁴⁰ Enfin, la purification par dialyse n'a pas été utilisée pour des raisons de temps de purification trop longs non adaptables à une purification de routine.

La purification des LS n'est donc pas simple et malgré les nombreuses techniques décrites, aucune n'est totalement satisfaisante, excepté la technique d'ultrafiltration qui a été réalisée avec succès au laboratoire. L'inconvénient majeur de cette technique est l'élimination de petits composés phénoliques de type vanilline qui peuvent jouer un rôle important dans la réactivité des LS. La purification des LS ne sera donc pas systématique et les analyses de quantification seront faites sur des lignosulfonates natifs sans purification préalable. Sans purification acceptable, des techniques d'analyses structurales performantes comme la chromatographie en phase liquide ou gazeuse couplée à de la spectroscopie de masse (LC-MS et GC-MS) sont limitées.

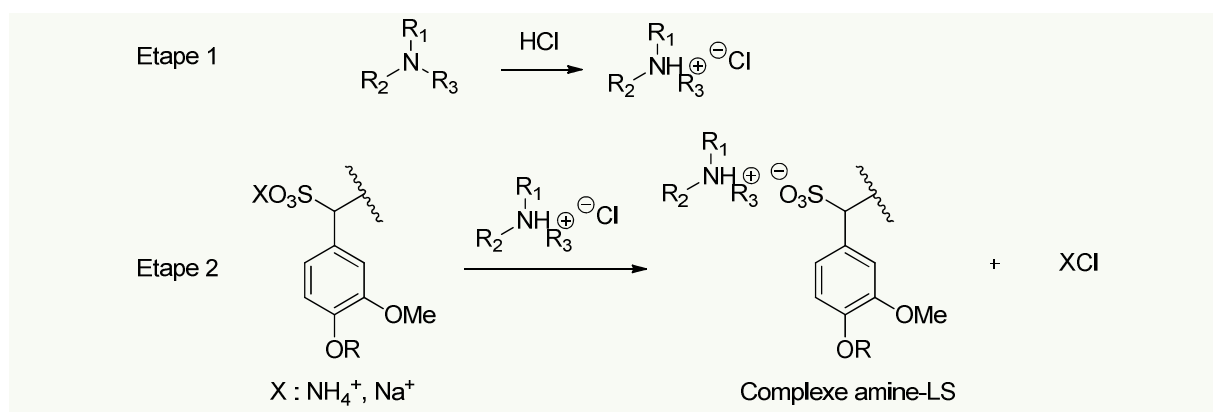


Figure 65 : Séparation des LS par échange d'ions

En conclusion, l'analyse structurale des LS n'est pas une chose facile car peu de techniques sont adaptées et la complexité des données obtenues nécessite d'avoir au préalable une bonne connaissance des transformations mises en jeu. Ces premières informations structurales sont toutefois intéressantes pour identifier des transformations sur des groupements connus (par exemple les groupements méthoxy, les groupements sulfonates, etc.) mais pas suffisantes pour compléter notre connaissance du système et identifier des nouvelles liaisons. Ces informations restent qualitatives et il est nécessaire de pouvoir suivre l'évolution quantitative des marqueurs de la réactivité au cours de la transformation.

IV. Distribution moléculaire

La distribution moléculaire des lignosulfonates a été déterminée après une calibration avec des polystyrènes sulfonés. Les profils ont été détectés par spectroscopie UV à 263 nm et normés sur un axe log₁₀ (Figure 66).

La distribution moléculaire des lignosulfonates est très polydisperse ce qui explique le manque de résolution rencontré en RMN. La Figure 66 montre les masses moléculaires des LS étudiés qui varient de 100 000 g.mol⁻¹ à moins de 1000 g.mol⁻¹, quel que soit le fournisseur. Les procédés papetiers de Borregaard et Tembec semblent équivalents en performance de déconstruction de la lignine puisque les profils des hautes masses (supérieurs à 10 000 g.mol⁻¹) des LS sont équivalents. En ce qui concerne les faibles masses (inférieures à 1000 g.mol⁻¹), les LSAT possèdent une particularité avec une population de faibles masses vers 500 g.mol⁻¹ plus importante.

Cette observation montre, une fois de plus, que le passage sur résine échangeuses d'ions, permettant d'obtenir les LSNaT, élimine une partie des faibles masses des LS en même temps que des dérivés de sucres. L'implication de ces faibles masses sur l'efficacité de la réticulation doit être mesurée.

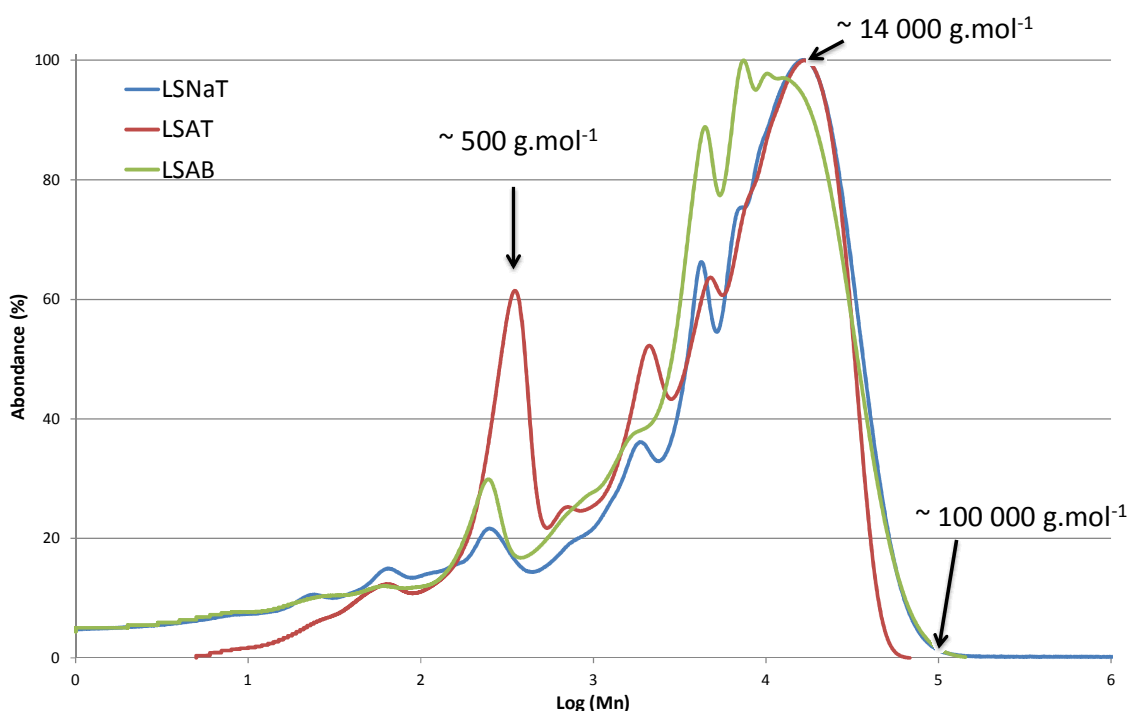


Figure 66 : Distribution moléculaire des LSNaT, LSAT et LSAB bruts

V. Détermination du nombre de groupements méthoxy

En fonction de l'origine botanique des plantes utilisées par l'industrie papetière, la proportion des unités H, G et S (c'est-à-dire le degré de méthylation des noyaux aromatiques) dans les LS varient. La disponibilité des positions 3 et 5 des noyaux aromatiques n'est donc pas la même. Or ces positions peuvent être des points de réticulation potentiels lors du processus de transformation des LS, comme observé lors de la réticulation des résines phénols-formaldéhydes. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à leur quantification afin de déterminer si ces positions ont un intérêt dans la transformation étudiée.

Un traitement de la lignine à reflux avec de l'acide sulfurique concentré pendant 10 min casse la lignine et notamment libère les groupements méthoxy sous forme de méthanol. Après refroidissement de la réaction avec de l'eau distillée, le méthanol produit est distillé sous vide et quantifié par GC.^{141,78} L'inconvénient de cette méthode est la dégradation massive du squelette carboné et des possibles réarrangements qui en suivent. De plus, la mise en œuvre n'est pas évidente puisque pour avoir une quantité suffisante de méthanol à évaporer et à concentrer il faudrait utiliser une quantité très importante de LS.

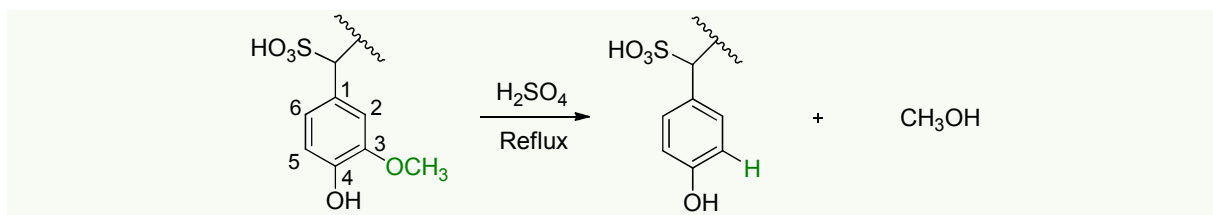


Figure 67 : Quantification des groupements méthoxy par dégradation en méthanol

La quantification du méthanol a été testée avec une technique par micro-extraction en phase solide SPME, (Solid phase microextraction). Cette méthode consiste à absorber les gaz générés pendant la réaction dans un tube scellé sur une fibre en silice fondue enrobée d'un polymère. Les gaz sont ensuite désorbés directement dans une GC-MS. Ainsi, en connaissant le coefficient de partition du méthanol entre sa phase gazeuse et sa phase liquide, il est possible de le quantifier. Des gaz ont bien été détectés avec cette technique, mais pas de méthanol. Si dégagement de méthanol il y a, les concentrations rencontrées n'étaient pas suffisamment élevées pour être détectables par cette méthode.

Il est également possible de déméthyliser par réaction micro-ondes.^{80,142} Cet appareil n'étant pas disponible au laboratoire, je n'ai pas pu tester cette méthode prometteuse.

Les degrés de méthylation des LS utilisés n'ont donc pas pu être déterminés. Cependant, il est important de noter que les LS qui nous intéressent, c'est-à-dire les LSAT sont issus de conifères, et donc qu'ils ne possèdent pas d'unités S mais essentiellement des unités G avec quelques rares unités H. Par conséquent, il sera retenu que dans nos LS de Tembec, les positions 3 sont principalement substituées et que les positions 5 sont libres.

VI. Quantification des phénols libres

Les phénols libres sont des groupements réactifs à fort potentiel dans les LS. Afin de vérifier leur implication dans la transformation des LS, il est essentiel de pouvoir suivre leur évolution au cours de la transformation. La littérature décrit plusieurs techniques dont les avantages et inconvénients sont discutés ci-dessous mais aucune ne permet d'avoir à la fois une sensibilité acceptable et un protocole applicable à de la routine. Par conséquent, une nouvelle méthode de quantification a été mise au point pour répondre aux spécifications des LS et a fait l'objet d'une publication (soumise dans le journal *Holzforschung*).

VI.A. Méthodes de dosage par acétylation

La première méthode décrite utilise la dérivation des groupements hydroxyles par acétylation. Le dosage total des fonctions hydroxyles (-OH) se déroule en deux étapes : acétylation des fonctions alcools par un mélange anhydride acétique – pyridine suivi d'une saponification des acétates qui génèrent de l'acide acétique (Figure 68). La quantification peut ensuite se faire *via* le dosage de l'acide acétique libéré par pHmétrie avec de l'hydroxyde de sodium¹³⁷ ou bien par détection en RMN ¹³C des carbones acétylés avant saponification.¹⁴³

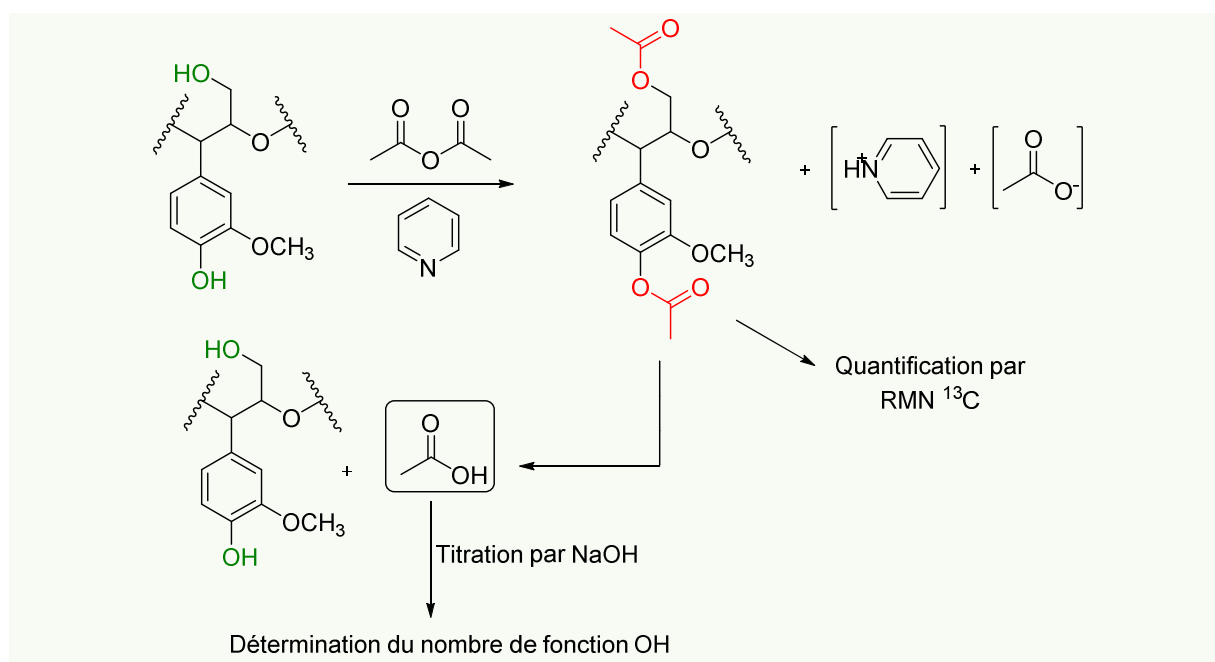


Figure 68 : Acétylation des alcools libres et méthode pour les quantifier

De même, Gärtner et *al.* ont développé une technique de quantification spécifique des phénols libres par acétylation suivie d'une aminolyse sélective des phénols acétylés qui a été largement utilisée sur des lignines Kraft (Figure 69).^{144,145} Ces méthodes par dérivation ont été testées sur nos LS mais des problèmes de solubilité ont été rencontrés notamment dans l'acétique anhydre et la pyridine. Elles ont donc été écartées.

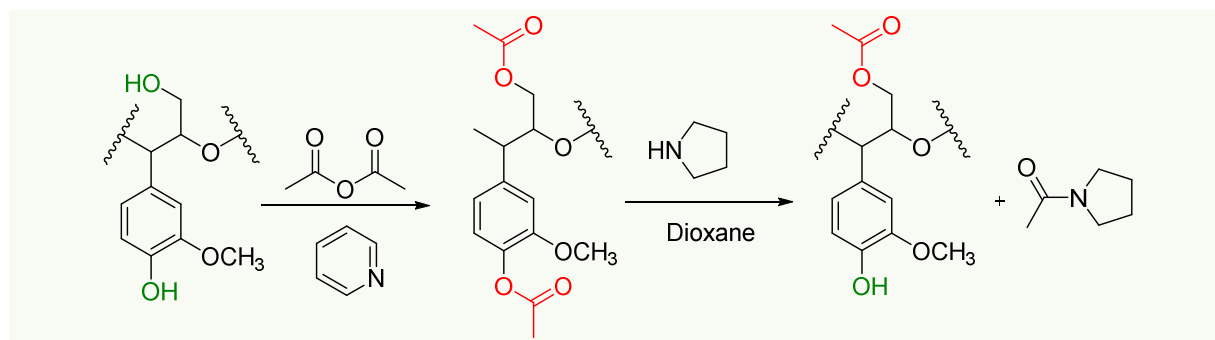


Figure 69 : Méthode par aminolyse sélective des acétates phénoliques

VI.B. Phosphorylation et RMN ^{31}P

Plus récemment, une nouvelle technique de plus en plus utilisée, consiste à greffer des groupements phosphoryles sur les protons labiles et de doser les signaux correspondants en RMN ^{31}P . Tous les phénols phosphorylés, les alcools aliphatiques ou les acides carboxyliques peuvent être détectés et quantifiés grâce à un étalon interne.¹⁴⁶

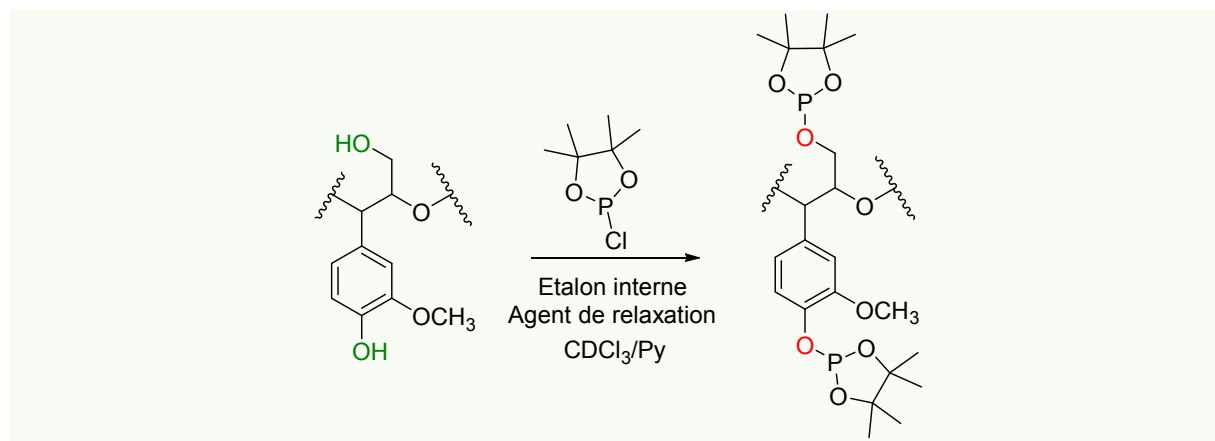


Figure 70 : Méthode par phosphorylation

Cette méthode, décrite par Argyropoulos¹⁴⁷, a montré son efficacité sur des lignines Kraft pour la quantification des phénols libres.¹⁴⁸ Cependant, l'application de cette méthode sur les LS est difficile due à la faible solubilité des LS dans les solvants de phosphorylation, c'est-à-dire un mélange de pyridine/ CDCl_3 . Le meilleur solvant pour solubiliser les LS étant le DMSO, des essais de phosphorylation dans un solvant pyridine/DMSO- d_6 ont été testés en présence de l'agent de phosphorylation 2-chloro-4,4,5,5-tetraméthyl-1,2,3-dioxaphospholane, d'un étalon interne l'acide benzoïque et d'un agent de relaxation le chromium (III) acetylacetonate (Figure 70). Malheureusement, le DMSO- d_6 et l'agent de phosphorylation ne semblent pas compatibles, rendant cette technique non adaptée pour la quantification des phénols libres dans les LS.

VI.C. Méthode semi-quantitative par le ClO_2

VI.C.1) Principe

Une autre méthode décrite est celle utilisant l'oxydation sélective des phénols par le dioxyde de chlore (ClO_2). Le dioxyde de chlore réagit avec des sites riches en électrons comme les noyaux aromatiques ou les doubles liaisons. Cependant, lorsque le ClO_2 est en contact avec des macromolécules comme la lignine, ses cibles privilégiées sont les phénols libres. Ils réagissent pour donner des dérivés d'acides muconiques suite à des réactions d'oxydations.¹⁴⁹ Par un mécanisme oxydatif à un électron, le dioxyde de chlore réagit avec le phénol sous forme d'ion phénate pour donner le radical phénoxy et l'anion chlorite correspondants. Un second équivalent de dioxyde de chlore est nécessaire pour oxyder à nouveau le radical phénoxy et donner un nouvel anion chlorite qui réagit par addition électrophile sur le noyau aromatique. L'addition d'eau suivie de réarrangements et de l'élimination de l'hypochlorite donne les dérivés d'acides muconiques (Figure 71).

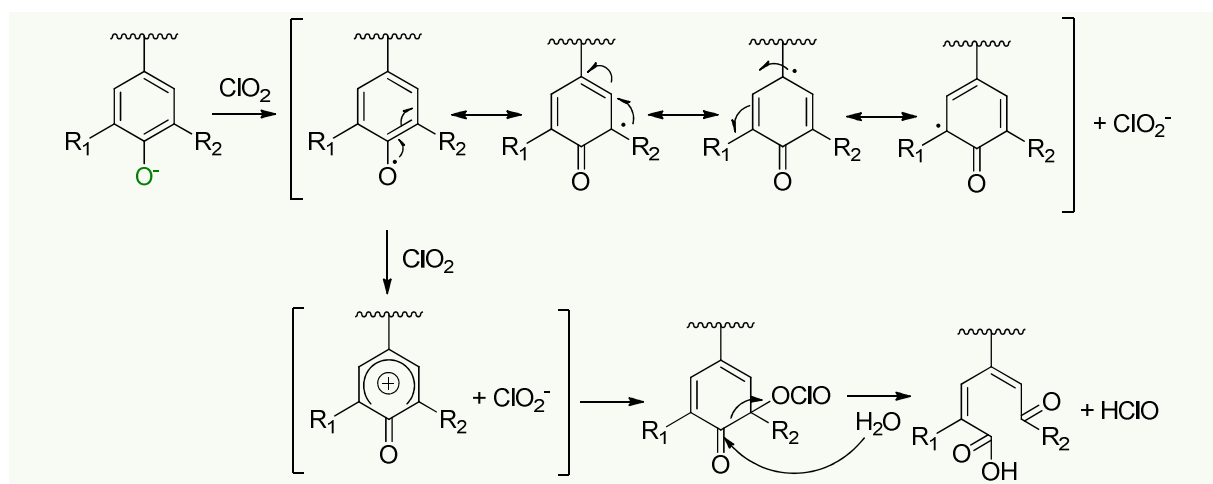


Figure 71 : Réaction du ClO_2 en présence de phénols libres

Cette oxydation du phénol à 4 électrons en composé dicarboxylé donne également deux espèces réduites du dioxyde de chlore : le chlorite ($1e^-$) et l'hypochlorite ($3e^-$). Celles-ci sont piégées *in situ* par réaction avec le DMSO pour donner la diméthylsulfone et l'acide hydrochlorique. La présence du DMSO est essentielle pour éviter des réactions secondaires avec les dérivés chlorés générés qui pourraient fausser le titrage. La quantification par iodométrie du dioxyde de chlore qui n'a pas réagi permet alors de déterminer la quantité des phénols libres dans les LS.¹⁴⁸

$$n(\text{ArOH}) = \frac{n_{\text{ClO}_2 \text{ introduit}} - n_{\text{ClO}_2 \text{ excès}}}{2}$$

$n_{\text{ClO}_2 \text{ excès}}$: ClO_2 qui n'a pas réagi (mmol)

$n_{\text{ClO}_2 \text{ introduit}}$: Quantité de ClO_2 introduit pour réagir avec les phénols (mmol)

$n(\text{ArOH})$: Teneur en phénols libres quantifiés dans l'échantillon de LS (mmol)

Contrairement aux techniques de dérivation, celle-ci se passe en milieu aqueux et s'adapte parfaitement à la solubilité des LS.

VI.C.2) Validation de la méthode pour les LS

La méthode au ClO_2 est prometteuse mais sa sélectivité sur les phénols libres doit être vérifiée à l'aide de modèles.

Dans un premier temps, la méthode a été testée avec la vanilline, un modèle très simple de LS. La vanilline possède un aldéhyde qui est susceptible de réagir avec le ClO_2 et ainsi surestimer les résultats de dosage des phénols libres. Pour vérifier ce point, plusieurs dosages ont été faits en utilisant différents ratio molaires de ClO_2 et de vanilline. Comme prévu, 2 équivalents de ClO_2 sont nécessaires pour oxyder 1 phénol libre. En ajoutant 5 équivalents de ClO_2 , le dosage donne un résultat précis (marge d'erreur $\Delta < 7\%$) ce qui confirme que l'aldéhyde de la vanilline n'est pas oxydé et n'interfère pas le dosage dans ces conditions (Figure 72). Eshkiki et al.¹⁵⁰ ont également observé une oxydation résiduelle de l'aldéhyde de la vanilline par le ClO_2 uniquement lorsque celui-ci est en large excès (ratio supérieur à 6 équivalents). Les conditions testées ici (5 équivalents en ClO_2 par rapport au phénol libre) sont donc retenues pour les autres tests.

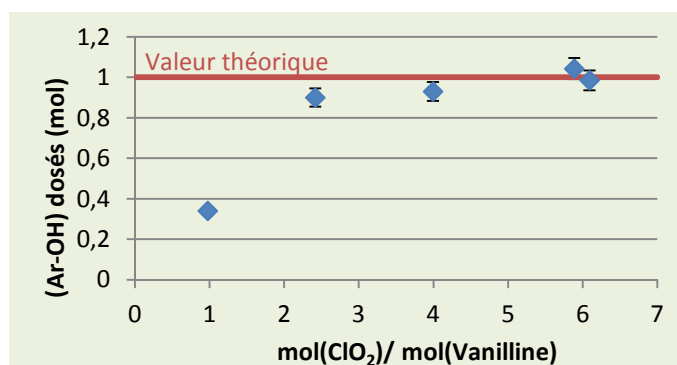


Figure 72 : Evolution de la précision du dosage des phénols libres de la vanilline en fonction de la concentration en ClO₂

Les LS se caractérisent par des groupements sulfonates en position α du noyau aromatique (apporté par le procédé bisulfite) et des groupements hydroxyles abondants. C'est pourquoi, il est nécessaire de développer des modèles plus élaborés possédant ces groupements fonctionnels pour mimer plus précisément les LS. De plus, l'action du ClO₂ n'a pas été testée en présence de groupements sulfonates et son application doit être vérifiée. Des modèles phénoliques de LS plus complexes, possédant un groupement sulfonate en position α du noyau aromatique et des groupements hydroxyles ont été développés (Figure 73). L'impact du degré de méthylation du noyau aromatique a également été étudié en référence à l'origine botanique et la variabilité de la lignine (feuillus et conifères). La synthèse de ces modèles a été adaptée de Lutnaes et *al.*¹⁵¹ et sera décrite dans le Chapitre III sur l'étude de la réactivité des LS *via* des modèles.

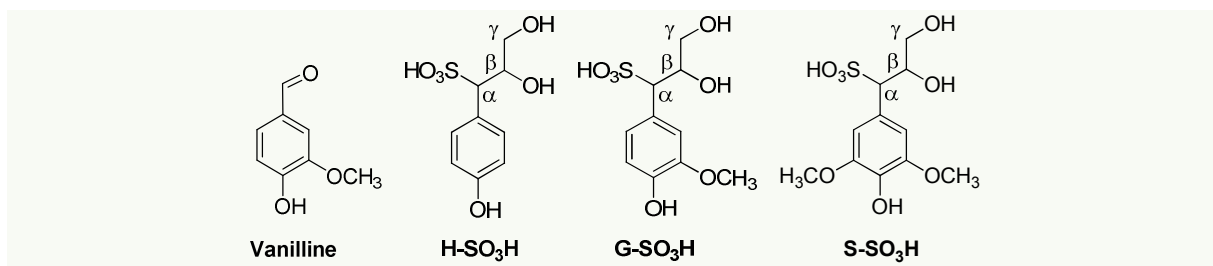


Figure 73 : Structure des modèles de LS utilisés

La Figure 74 montre une bonne quantification des phénols libres du modèle **G-SO₃H** avec une marge d'erreur de 7 % en comparaison à la valeur théorique. La réactivité du ClO₂ n'est pas perturbée par la présence de groupement sulfonate en position α ni par la présence d'un groupement hydroxyle en position β . De plus, contrairement au dosage avec la vanilline, aucune réaction parasite n'a été observée même avec un excès de ClO₂.

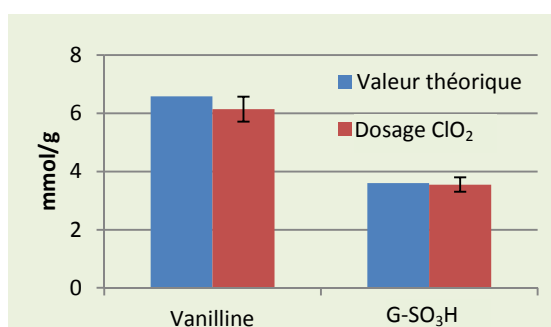


Figure 74 : Quantité de phénols libres des modèles de LS déterminée par dosage du ClO₂

VI.C.3) Détermination des phénols libres dans les LSNaT

La méthode a été testée sur les lignosulfonates de sodium de Tembec LSNaT dont les spécifications ont été présentées dans le Tableau 5 en page 65. La teneur en phénol libre $n(\text{ArOH})$ de ce batch a été déterminée trois fois par la technique du ClO_2 et a révélé une teneur moyenne de $2,39 \pm 0,17$ mmol de phénol pour un gramme de LSNaT (Figure 75). Si l'on considère la masse molaire d'une unité G (non sulfonée car la plus abondante) de $198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce résultat représente 1 groupement phénolique libre pour 2 noyaux aromatiques. Ce résultat semble très élevé car peu compatible avec une structure de LS ramifiée. En effet, pour avoir 1 groupement phénolique pour 2 noyaux aromatiques, cela sous-entend qu'il y a autant de liaison 5-5. Or, cette liaison est décrite comme représentant 10 % des liaisons totales d'une lignine de conifère (voir Etat de l'art page 24).

Le dosage a également été fait sur les fractions de LS obtenues après ultrafiltration (Figure 75). La fraction rétentat a une concentration en phénols libres de $1,33 \pm 0,20$ mmol/g_{rétentat} contre $1,40 \pm 0,20$ mmol/g_{filtrat} pour la fraction filtrat. Lorsque les teneurs sont reportées pour 1 g de LS en tenant compte que le rétentat (rouge) et le filtrat (vert) représente respectivement 57 %wt/wt et 39 %wt/wt de la masse de LS, une quantité total de phénols libres de $1,36$ mmol/g_{LS} est obtenue ce qui représente 1 phénol libre pour 4 noyaux aromatiques. La littérature fait référence à des teneurs similaires, de l'ordre de $1,1$ mmol/g, déterminée par potentiométrie pour des lignosulfonates issus de conifères.¹⁵² Ce résultat semble donc d'avantage probable pour avoir des lignosulfonates ramifiés *via* leurs liaisons β -O-4. Enfin, les phénols libres semblent répartis de façon homogène et sont aussi bien portés par les faibles que les hautes masses. Le dosage par le ClO_2 est donc fiable et reproductible mais surestime peut-être les phénols libres dans les LS.

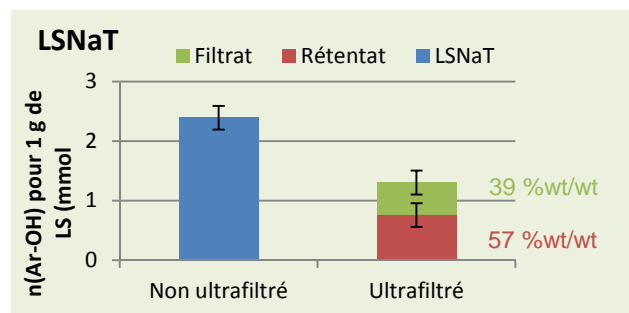


Figure 75 : Teneurs en phénols libres $n(\text{Ar-OH})$ dans les LSNaT avant et après ultrafiltration

Les résultats obtenus avec les LSNaT ultrafiltrés diffèrent de ceux des LSNaT non ultrafiltrés (bleu) avec une différence de 1 mmol/g. Les LS sont très hétérogènes et cette différence peut venir d'une prise d'essai trop faible (de l'ordre de 10 mg), pour représenter le batch. En revanche, l'ultrafiltration utilise environ 100 g de matériel et homogénéise l'échantillon qui permet sans doute de mieux représenter les concentrations en phénols libres.

En conclusion, le dosage par le ClO_2 des phénols libres est une méthode adaptée pour les LS qui donne des résultats reproductibles. Cependant, pour chaque campagne de dosage, une solution titrante de ClO_2 fraîche doit être préparée en faisant réagir du NaClO_2 avec de l'acide sulfurique comme décrit par Delmas.¹⁵³ Ce qui rend cette technique longue à mettre en œuvre et non adaptée à une application de routine. De plus, cette réaction est exothermique et il est difficile d'obtenir des concentrations en ClO_2 reproductibles.

VI.D. Spectroscopie UV

VI.D.1) Principe

La spectroscopie ultraviolette (UV) est une technique simple et rapide de quantification des composés ligniniques en solution.⁵ De par sa nature aromatique, la lignine absorbe fortement la lumière ultraviolette et renvoie une signature caractéristique dans le domaine UV. En fonction des motifs aromatiques de la lignine et du solvant de dilution, la réponse spectroscopique varie. La lignine absorbe aux longueurs d'ondes de 200 nm à 400 nm. L'énergie absorbée par le noyau aromatique dans cette gamme de longueur d'onde provoque des transitions d'énergie chez les électrons de valence. C'est-à-dire que les électrons d'un niveau d'énergie d'orbitale donné, vont monter à un niveau énergétique supérieur. On parle alors d'état excité. Pour revenir à un état plus stable, l'électron va retrouver son niveau d'énergie initial en perdant l'énergie qu'il a reçue sous forme de lumière.

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Avec λ : longueur d'onde (nm)
 $c = 2,99.10^8$ m.s⁻¹ (Vitesse de la lumière)
 $h = 6,62.10^{-34}$ J.s (Constante de Planck)

Grâce à la loi de Beer-Lambert, il est possible de corréler la réponse UV (absorbance) en fonction de la concentration (c) de l'échantillon.

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

Avec ε_{λ} : coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹)
c : concentration molaire de l'échantillon (mol.L⁻¹)
l : trajet optique (cm)

La principale difficulté de cette technique est la détermination du coefficient d'extinction molaire ε_{λ} à une longueur d'onde spécifique, qui dépend de la nature de l'échantillon et doit être déterminé pour chaque longueur d'onde.

Les fonctions phénoliques et les autres structures aromatiques ont toutes une longueur d'onde d'absorbance maximale (λ_{max}) à 280 nm ce qui rend leur distinction par UV difficile. En général, les phénols libres sont attribués à l'absorbance des noyaux aromatiques. Or la lignine étant riche en composés aromatiques qui n'ont pas forcément leurs phénols libres, il est impératif de pouvoir les distinguer pour ne pas surévaluer leur nombre.

En revanche, la longueur d'onde d'absorbance maximale des phénols libres ionisés, dans des conditions alcalines, est significativement déplacée et passe de 280 nm à 300 nm. Grâce à cet effet bathochrome (longueur d'onde plus grande), il est possible de distinguer les noyaux aromatiques avec des phénols libres de ceux qui n'en ont pas et ainsi de déterminer précisément la quantité de phénols libres dans l'échantillon.^{5,78,137} La mesure se fait par soustraction de spectres entre un échantillon qui a ses phénols libres ionisés et un autre que ne les a pas, on parle alors de spectre de différence.

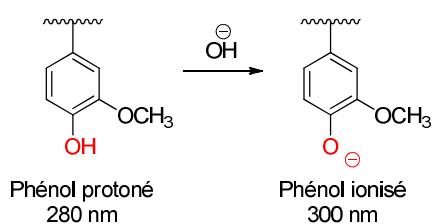


Figure 76 : Ionisation des phénols libres en milieu alcalin

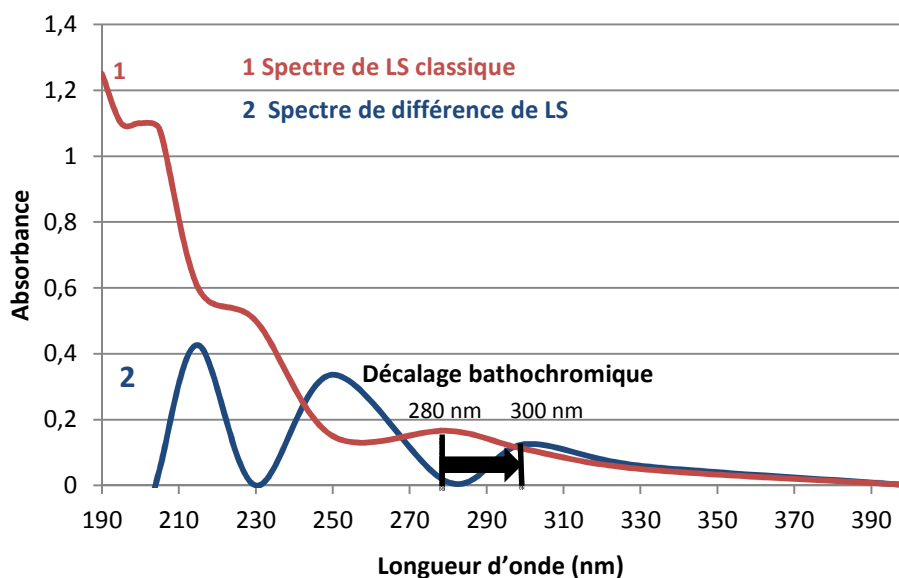
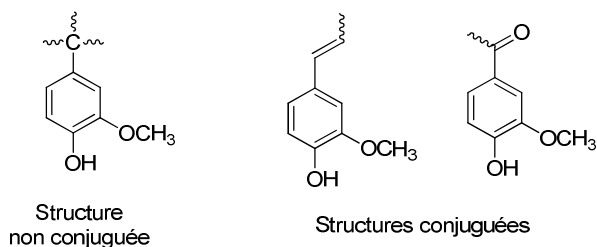


Figure 77 : Effet du déplacement bathochromique d'un spectre de différence de LS comparé à son spectre classique

Le spectre de LS présente deux pics caractéristiques : 300 et 250 nm. Selon Gärtner et *al.*¹⁴⁴, les maximums d'absorbance λ_{max} à 300 nm et 250 nm sont attribués à des ions phénates qui n'ont pas de motifs conjugués en *para* du noyau aromatique, alors que les maximums d'absorbance à 250 nm et 350 nm sont attribués à des structures phénoliques conjuguées de types carbonyles ou stilbènes (Figure 78). Dans le spectre des LS, le maximum d'absorbance à 350 nm n'est pas visible parce qu'il n'y a pas de motifs phénoliques conjugués, premièrement à cause du procédé bisulfite qui favorise l' α -sulfonation et deuxièmement parce que cela nécessiterait des liaisons 5-5 terminales qui sont rares dans la lignine.


 Figure 78 : Les différentes structures phénoliques de la lignine observées par UV selon Gärtner et *al.*

La principale difficulté de cette technique est toujours la détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ_λ à une longueur d'onde spécifique, qui dépend de l'origine botanique des LS et des ratios entre les unités H, G et S. Lin et *al.* ont développé une technique de différence de spectre UV pour la lignine Kraft et l'ont étendu au LS. Les coefficients utilisés ont été déterminés avec des modèles très

simples et non sulfonés.¹³⁷ De nombreux travaux scientifiques ont depuis utilisé la technique de Lin mais sans jamais donner les valeurs des coefficients utilisés ou citer une méthode pour les obtenir.^{68,78,144}

Afin d'utiliser cette technique prometteuse de quantification des phénols libres, les modèles de lignosulfonates ont été utilisés pour déterminer les coefficients d'extinction molaire spécifique des LS.

VI.D.2) Détermination des coefficients ϵ des modèles

Les modèles de LS développés ont été utilisés pour évaluer l'impact du groupement sulfonate sur le maximum d'absorbance λ_{max} en UV des phénols libres, et déterminer le coefficient d'extinction molaire associé. De plus, l'influence du degré de méthylation sur la réponse UV et le maximum d'absorbance a pu être mesuré grâce à ces trois modèles **H-SO₃H**, **G-SO₃H** et **S-SO₃H**.

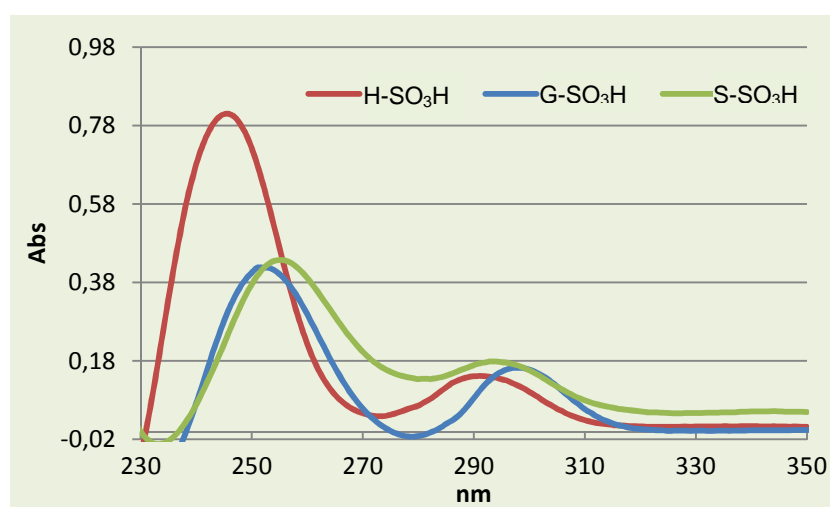


Figure 79 : Spectres de différence des 3 modèles de LS

La Figure 79 montre que le maximum d'absorbance du modèle **G-SO₃H** est de 300 nm, tout comme les LS issus de conifères (qui possèdent une majorité de motifs G). Le groupement sulfonate n'influence donc pas le maximum d'absorbance des phénols libres. En revanche, le degré de méthylation induit un décalage des maxima d'absorbances des modèles **H-SO₃H**, **G-SO₃H** et **S-SO₃H** autour de 300 nm et 250 nm. Il est donc difficile de choisir une longueur d'onde où les trois modèles ont un maximum en commun.

En mesurant l'absorbance de plusieurs solutions de modèles **H-SO₃H**, **G-SO₃H** et **S-SO₃H** de concentrations connues, il est possible de déterminer leurs coefficients d'extinction molaire au longueur d'onde 300 nm et 250 nm (ϵ_{300} et ϵ_{250}). Le Tableau 7 montre que les coefficients sont très différents et que les groupements méthoxyles l'influencent significativement.

Tableau 7 : Coefficients d'extinction molaire ϵ des modèles de LS à 300 nm et 250 nm

Modèles	$\epsilon_{300\text{nm}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\epsilon_{250\text{nm}}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
H-SO₃H	571	4300
G-SO₃H	2626	7368
S-SO₃H	1232	2969

Il y a une relation linéaire entre les coefficients d'extinction molaire (ϵ) des modèles et la longueur d'onde (λ) au maximum d'absorption exprimée par l'équation $\epsilon = 478,34\lambda - 138668$ (Figure 80). L'équation est une expression de la proportionnalité entre la magnitude de l'effet bathochrome et de l'effet hyperchrome (associé à l'augmentation du coefficient d'extinction molaire).¹³⁷ Il est démontré que le degré de méthylation influence significativement la réponse UV et le coefficient d'extinction molaire. Parce que dans les LS, le ratio entre les unités H, G et S varie en fonction de l'origine végétale et du procédé, il n'est pas possible de donner une valeur générale de ϵ qui pourrait être utilisée pour une quantification précise des phénols libres dans n'importe quel LS. La détermination d'une formule universelle pour la détermination des phénols libres utilisant la spectroscopie UV est donc toujours un défi pour les LS.

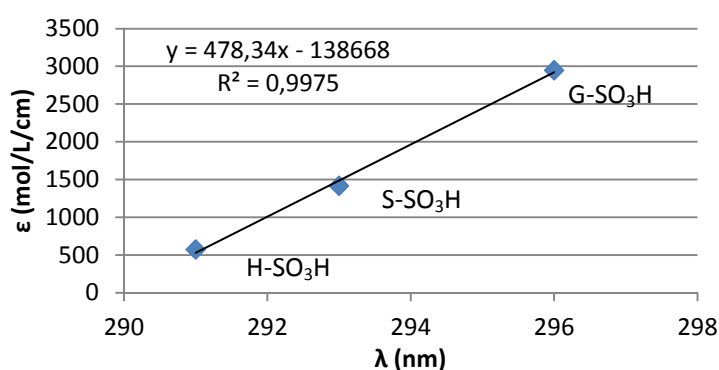


Figure 80 : Relation linéaire entre la longueur d'onde au maximum d'absorbance et le coefficient d'extinction molaire dans les spectres de différence des modèles de LS

L'équation de la Figure 80 a été testée pour prédire les coefficients d'extinction molaire à $\epsilon_{\lambda_{max}}$ de trois solutions de mélanges de modèles H-SO₃H et G-SO₃H, H-SO₃H et S-SO₃H, et G-SO₃H et S-SO₃H (Tableau 8). Grâce à ces coefficients et la mesure de l'absorbance à λ_{max} , il est alors possible de déterminer une quantité de phénols libres et de la comparer par rapport à la valeur théoriquement connue de ces solutions de mélange.

Tableau 8 : Coefficients d'extinction molaire des mélanges de modèles sulfonés calculés à λ_{max} grâce à l'équation $\epsilon = 478,34\lambda - 138668$

Solutions	$\epsilon_{\lambda_{max}}$ calculé à (λ_{max})
H-SO ₃ H et G-SO ₃ H	2442 (295)
H-SO ₃ H et S-SO ₃ H	1963 (294)
G-SO ₃ H et S-SO ₃ H	2920 (296)

La Figure 81 montre qu'il y a entre 30 – 50 % d'erreur entre la mesure des phénols libres obtenues par UV et la valeur théorique. Ces résultats montrent que les coefficients d'extinction molaires des mélanges (obtenus par calcul) ne sont pas adéquats et ne sont pas linéaires à la droite $\epsilon = 478,34\lambda - 138668$ (Figure 80).

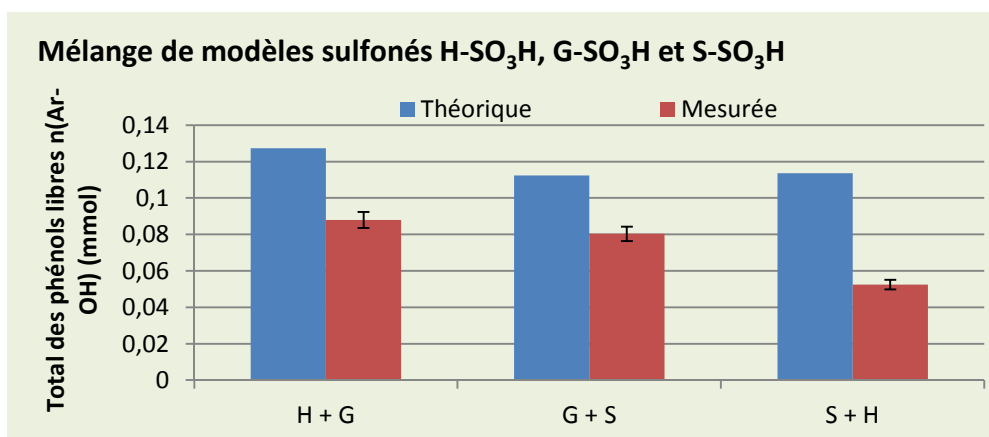


Figure 81 : Teneurs totales en phénols libres déterminées par UV des mélanges de modèles sulfonés comparées à leur teneur théorique.

En conclusion, la réponse UV est significativement influencée par le degré de méthylation des noyaux aromatiques et il n'est pas possible de déterminer un seul coefficient d'extinction molaire universel pour tous les LS. Par conséquent, il est donc nécessaire de le déterminer pour chaque batch de LS afin d'obtenir un résultat fiable et précis.

VI.E. Méthode optimisée

VI.E.1) Stratégie

La quantification des phénols libres dans les LS en utilisant seulement le dosage par le ClO₂ ou la différence de spectre en spectroscopie UV est soit compliquée et longue, soit pas assez précise. En utilisant une seule des deux méthodes, il faut choisir entre sécurité, fiabilité ou efficacité. Par conséquent, combiner les avantages des deux méthodes (c'est-à-dire la facilité de mise en œuvre et la sécurité de l'UV ou la fiabilité du dosage du ClO₂) semble la meilleure des options pour développer une méthode satisfaisante.

La méthode analytique développée est donc basée sur (i) le dosage quantitatif par le ClO₂ d'un batch spécifique de LS natif, (ii) la détermination du coefficient d'extinction molaire ϵ_{300} à 300 nm du batch de LS étudié, suivie par (iii) l'utilisation de la spectroscopie UV par différence de spectre pour le suivi des phénols libres pendant la transformation des LS (Figure 82). Cette stratégie permet de limiter les inconvénients des deux méthodes. Le nombre d'analyses avec le ClO₂ est réduit à la seule détermination des phénols libres initialement présents dans le batch de LS, tandis que la précision de l'UV est améliorée grâce à une calibration fiable par le ClO₂.

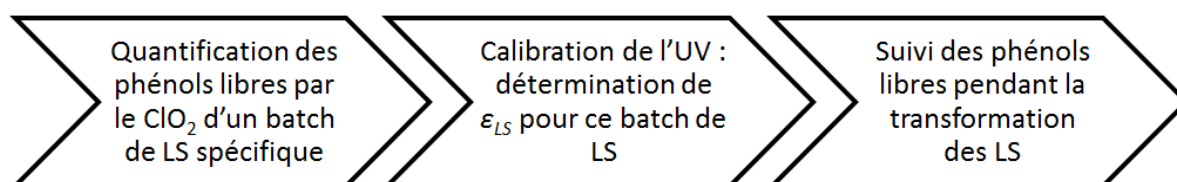


Figure 82 : Stratégie pour la quantification des phénols libres dans les LS

VI.E.2) Détermination du coefficient ϵ pour LSNaT

Sept solutions du batch de LSNaT, précédemment analysé par le ClO_2 , ont été préparées avec une quantité de phénols libres $n(\text{Ar-OH})$ variant de $3,7 \cdot 10^{-2}$ à $1,8 \cdot 10^{-1}$ mmol.L^{-1} , puis analysées par spectroscopie UV utilisant la méthode de différence de spectres. Les absorbances mesurées à 300 nm ont été corrélées aux concentrations en phénols libres calculées avec le ClO_2 pour donner une droite linéaire (Figure 83). En traçant l'absorbance mesurée à 300 nm (A) en fonction des concentrations en phénols libre, une relation linéaire est obtenue ($A_{300 \text{ nm}} = \epsilon_{300 \text{ nm}} \times n(\text{Ar-OH})$) qui montre clairement que la méthode UV par différence de spectre est parfaitement applicable aux LS industriels. En utilisant la loi de Beer-Lambert, le coefficient directeur de la courbe donne directement la valeur apparente du coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{300 \text{ nm}} = 539 \pm 39 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du batch.

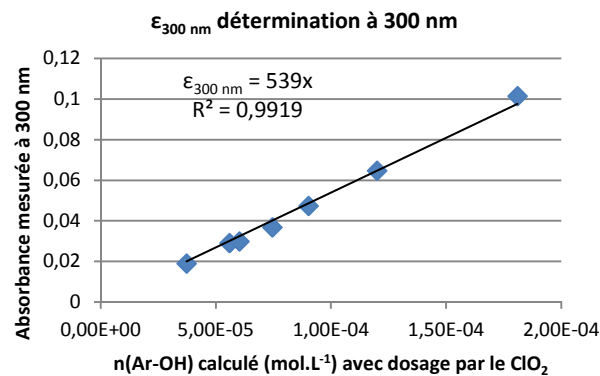


Figure 83 : Détermination graphique du coefficient d'extinction molaire ϵ du batch LSNaT à 300 nm.

Avec la valeur du coefficient d'extinction molaire en main, il est alors facile et rapide de suivre l'évolution de la quantité des phénols libres au cours de la transformation des LSNaT grâce à l'utilisation de la spectroscopie UV. Il est évident que le coefficient d'extinction molaire ci-dessus est uniquement valable pour les échantillons de LSNaT de l'étude. Enfin, cette méthode, comme toute méthode par spectroscopie UV utilisée sur des lignines Kraft/organosolv, suppose que le ratio entre les unités H, G et S n'est pas influencé par la transformation des LSNaT.

Cette méthode optimisée et adaptée aux LS a été utilisée pour suivre l'évolution des phénols libres lors des transformations des LS dont les résultats sont présentés en Chapitre II.

VII. Sucres résiduels

Le procédé papetier n'isole pas totalement les sucres issus de la dégradation de la cellulose, et ceux-ci se retrouvent dans les lignosulfonates comme sucres résiduels. En fonction de l'efficacité du procédé, la quantité de sucres résiduels varie.

La chromatographie anionique à détection ampérométrique est une méthode qualitative et quantitative des sucres neutres (mannose, glucose, xylose, arabinose et galactose). Grâce à la méthode de quantification par étalon interne, il est possible d'obtenir une bonne estimation des sucres présents dans les LS.

Tableau 9 : Sucres résiduels dans les LS

(%wt/wt)	Arabinose	Galactose	Glucose	Mannose	Xylose	Total
LSNaT	> 0,01	0,01	0,04	0,03	> 0,01	0,10
LSAT	0,20	0,11	0,23	0,46	n.a.	1,00

Les teneurs en sucres libres dans deux LS ont été dosées et sont présentées dans le Tableau 9. Globalement, les LS de Tembec sont relativement pauvres en sucres avec une quantité totale maximale de 1,00 % contre une littérature faisant référence jusqu'à des teneurs de 10 %.^{152,154} Les LSAT sont beaucoup plus riches en sucres résiduels que les LSNaT avec des teneurs de 1,00 % contre 0,1 % respectivement. Cette différence majeure vient du fait que les LSNaT sont obtenus après passage des LSAT sur des résines échangeuses d'ions. Ce traitement élimine quasiment les sucres déjà très peu présents dans les LSAT. Le procédé développé par Tembec est donc performant pour isoler la cellulose de la lignine.

VIII. Sels résiduels

Les sels résiduels issus du procédé papetier sont présents en grande quantité dans les LS notamment sous forme de sulfites et bisulfites. En fonction des conditions de fractionnement, la nature des sels peut changer, notamment suivant la gamme de pH dans laquelle l'industrie papetière s'est placée. Il n'est pas évident de quantifier ces sels. Par osmose inverse et lyophilisation des LS, il est possible d'éliminer les sels, mais également d'entraîner des petites fractions de LS solubles dans l'eau. Ces opérations de lavages par osmose seraient très fastidieuses et gourmandes en temps.

Pour se représenter tout de même la quantité de sels résiduels, les quantifications par analyse élémentaire de certains éléments ont été faites et sont présentées en Tableau 10.

Dans les LSAT et LSAB, l'azote est un élément très présent avec une teneur de 4,83 et 3,80 %wt/wt respectivement. Ils viennent essentiellement du contre-ion ammonium des groupements sulfonates. Chaque contre-ion est associé à une fonction sulfonate greffée sur les LS ou à un bisulfite résiduel libre issu du procédé. Si la quantité molaire d'azote est comparée à la quantité de soufre, des ratios N/S de 1,56 et 1,23 sont obtenus respectivement pour les LSAT et LSAB. Il y a donc plus d'azote que de soufre disponible dans les LS d'ammonium. L'excès d'azote est donc porté par d'autres fonctions non déterminées. De même, dans les LSNaT, le sodium constitue le contre-ion et est en excès par rapport au soufre avec un ratio molaire de 1,43.

Tableau 10 : Analyses élémentaire de certains LS

Echantillons	S %	N %	Na %	contre-ion/S (molaire)	Mg %	Ca %
LSAT	7,07	4,83	0,44	(N/S) 1,56	0,04	0,11
LSNaT	7,48	0,99	7,68	(Na/S) 1,43	0,02	0,13
LSAB	7,03	3,80	---	(N/S) 1,23	---	---

Le rôle des sels lors de la transformation pourra tout de même être étudié grâce à la purification par ultrafiltration qui permet de les éliminer facilement. Certes, cette technique élimine également des fragments de faibles masses molaires mais permet d'avoir deux fractions de LS, l'une de hauts poids moléculaires purifiées de ses sels et l'autre de faibles poids moléculaires riche en sels résiduels. L'étude de la réactivité de la fraction de haut poids moléculaire pourra donner des réponses sur l'intérêt des petites fractions et des sels résiduels.

IX. Groupements sulfonates

Les groupements sulfonates en α du noyau aromatiques sont caractéristiques des lignosulfonates et peuvent jouer un rôle dans la réactivité des LS. Ainsi leur suivi au cours de la transformation peut donner des clés dans la compréhension de la réactivité des LS.

La quantité de groupements sulfonates dans les LS a été déterminée par conductimétrie suivant la méthode décrite par l'Institut de Recherche du Papier et de la Fibre (Paper and Fiber Research Institut (PFI)).¹⁵⁵ Cette méthode permet de doser toutes les espèces chargées et de différencier les acides forts ($pK_a \sim 1$), comme les acides sulfoniques, des acides faibles ($pK_a = 3 - 5$), comme les acides carboxyliques. D'après Argyropoulos, les autres groupements acides dans les pulps comme les phénols libres ne sont pas mesurés et n'influencent probablement pas le dosage.¹⁵⁶

Le principe de cette méthode est de convertir toutes les espèces ioniques sous leur forme acide par échange de protons H^+ . Ces espèces acides sont ensuite dosées par de la soude en suivi conductimétrique (Figure 84).

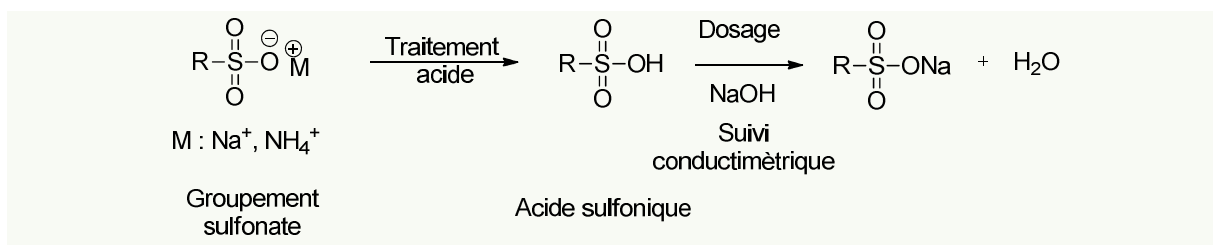


Figure 84 : Acidification des groupements sulfonates pour permettre leur suivi conductimétrique

Le dosage se caractérise par trois phases (Figure 85). Premièrement, la conductivité de la solution baisse lorsque les acides forts sont neutralisés par la soude. Lorsque plus aucun acide fort n'est présent, la baisse de la conductivité ralentie à cause de la neutralisation des protons libérés par la soude. La deuxième phase est la neutralisation des acides faibles de type carboxylique. La conductivité continue à baisser mais très doucement. Les ions Na^+ ajoutés sont captés comme contre-ions par les acides carboxyliques et le proton dissocié est neutralisé par l'ajout de OH^- . Enfin dans la phase 3, tous les protons des acides faibles ont été échangés et la conductimétrie augmente suite à l'accumulation de NaOH dans la solution.

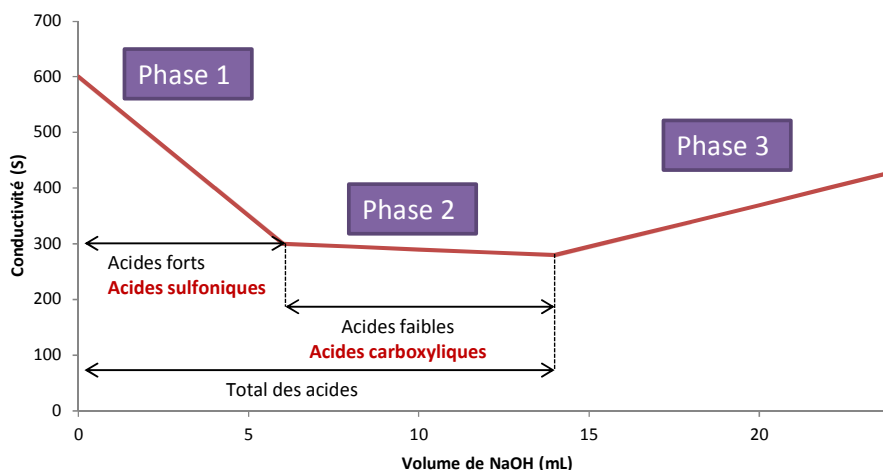


Figure 85 : Profil conductimétrique théorique du dosage des acides dans les lignosulfonates

Caractérisation

Il est essentiel d'acidifier l'échantillon sans ajouter d'acide résiduel qui pourrait fausser le dosage. La méthode mise en place utilise l'Amberlite™ pour acidifier les LS sans ajouter un excès d'acide difficile à éliminer. Elle se présente sous forme d'une résine supportée qui permet d'échanger des protons H^+ et est souvent utilisée comme catalyseur en phase solide. Il est facile de l'éliminer par simple filtration.

Le méthanol a été utilisé comme solvant pour acidifier l'échantillon en présence d'Amberlite™. Il a l'avantage d'être un solvant protique facilement évaporable contrairement à l'eau. En effet, les résidus de solvant ou d'eau seraient dosés par la soude et on surévaluerait le dosage. De plus, l'étape d'évaporation du solvant permet également d'éliminer les acides volatiles éventuellement formés lors de la transformation et qui pourraient être dosés.

La méthode de dosage a été premièrement validée avec le modèle **G-SO₃H**. La Figure 86 montre que la méthode dose 0,425 mmol de d'acide sulfonique sur un échantillon sec de 0,12 g de **G-SO₃H**, ce qui correspond à une erreur de 0,6 % par rapport à la valeur théorique. La méthode de dosage par conductimétrie des groupements sulfonates est donc fiable et applicable.

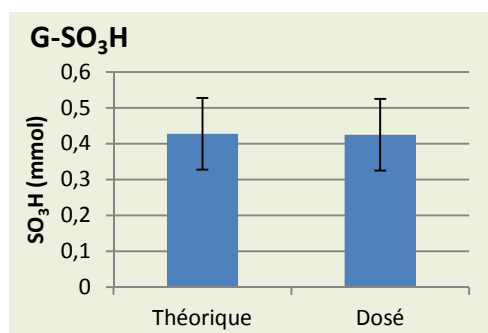


Figure 86 : Dosage par conductimétrie des acides sulfoniques SO₃H dans le modèle G-SO₃H

Cette méthode de dosage a ainsi permis de quantifier $2,07 \pm 0,30$ mmol de groupements sulfonates pour 1 g de LSNaT (Figure 87) soit l'équivalent de 6,62 %wt/wt de soufre élémentaire. Ce résultat est légèrement en dessous de la quantité de soufre élémentaire de 7,48 %wt/wt dosé par analyse élémentaire (Tableau 10). Cette différence peut venir de l'hypothèse qu'une partie des groupements sulfonates ne peuvent pas capter de proton acide et qu'ils sont liés par des liaisons esters sulfonées.

La phase 2 du dosage n'a pas pu être observée, montrant qu'il n'y a pas d'acide faible dans l'échantillon. Le procédé papetier ne favorise pas la formation d'acides carboxyliques.

La méthode a également été appliquée sur les deux fractions de LSNaT ultrafiltrés : la fraction de hauts poids moléculaires (**Rétentat**) et la fraction de faibles masses moléculaires (**Filtrat**). La méthode a dosé des concentrations en groupement sulfonate de 0,960 mmol/g_{rétentat} pour le rétentat et 3,21 mmol/g_{filtrat} pour le filtrat. En respectant la distribution de masse entre **Rétentat** (57 %wt/wt) et **Filtrat** (39 %wt/wt), pour 1 g de LS, on obtient respectivement 0,547 mmol et 1,25 mmol de groupement sulfonate. La Figure 87 montre que les bilans molaires en groupements sulfonates entre un LSNaT non ultrafiltré et la sommes de ses fractions **Rétentat** et **Filtrat** sont équivalentes avec un écart type de 0,135. Ce résultat montre une fois de plus que la méthode de dosage est reproductible et quantitative.

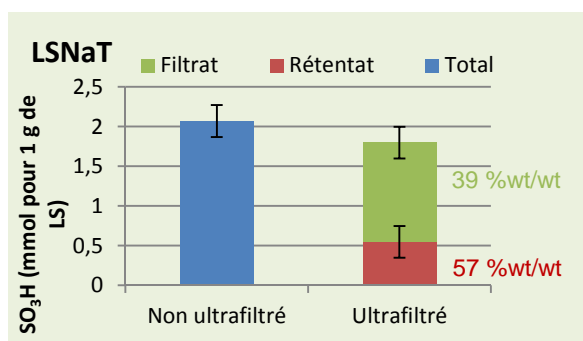


Figure 87 : Répartition des groupements sulfonates dans les fractions après ultrafiltration de LSNaT

La majorité des groupements sulfonates des LSNaT (70 %) sont situés dans la fraction filtrat, c'est-à-dire qu'ils sont soit sur des fractions polymériques de LS inférieures à $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit situés sur des sels résiduels. Seulement 30 % des groupements sulfonates sont situés sur le squelette aromatique dense des LS. Ce résultat représente 1 sulfonate pour 7 noyaux aromatiques.

X. Conclusion

Malgré les difficultés rencontrées pour caractériser les LS, une bonne connaissance structurale a pu être établie. C'est une matière première très polydisperse qui possède des phénols libres quantifiables par une méthode spectroscopique UV combinée au dosage par le ClO_2 , des groupements sulfonates dosable par conductimétrie, des sucres et des sels résiduels. Les groupements sulfonates et les phénols libres ont été identifiés comme des potentiels sites réactifs lors de la transformation des LS.

Grâce aux méthodes de quantification développées, il est possible de suivre ces marqueurs lors de la transformation des LS et de pouvoir prouver leur implication ou non dans la transformation. Le chapitre qui suit étudie la transformation des LS lors d'un processus thermique et utilise les méthodes de caractérisation mises en place pour décrire la réactivité des LS.

Chapitre II

Réactivité des Lignosulfonates

Sommaire

I. Introduction	93
II. Méthodologie et conditions des études de réactivité	93
III. Etude de la formulation et de l'impact de ses composants.....	96
III.A. Etude de la formulation	96
III.B. Impact du contre-ion des lignosulfonates	97
III.C. Effet de la température	98
III.D. Rôle du Glucose	99
III.E. Rôle du DAP	100
III.F. Système Azote/Glucose	101
III.G. Impact du pH.....	102
IV. Analyses des insolubles	104
V. Analyses des solubles	106
V.A. Analyse RMN en phase liquide.....	107
V.B. Interactions phénol-glucose	109
V.B.1) Cas des lignosulfonates de sodium (LSNaT).....	109
V.B.2) Cas des lignosulfonates d'ammonium (LSAT)	110
V.B.3) Transformation des phénols-libres	113
V.C. Interactions avec les groupements sulfonates.....	114
VI. Conclusion.....	116

I. Introduction

Les méthodes de caractérisation ont été mises en place et permettent maintenant de suivre l'évolution structurale des lignosulfonates lors d'une transformation. Cette partie est consacrée à l'étude de la réactivité du système LS+Glucose+DAP, formulation utilisée pour la fabrication des voiles de verre selon le procédé de l'équipe d'ADFORS de Saint-Gobain Recherche. Son objectif est d'accumuler les données sur la transformation du liant afin de répondre à la question suivante :

Les lignosulfonates agissent-ils comme une charge dans le liant à base de sucre ou bien se lient-t-ils de façon covalente avec les dérivés du glucose ?

Dans un premier temps, la méthodologie utilisée au laboratoire est présentée, puis, l'impact de la formulation est étudié et enfin les produits obtenus sont caractérisés. Au cours de la lecture, des états d'avancement de la connaissance du système sont faits pour faciliter la compréhension et les points clés à retenir.

II. Méthodologie et conditions des études de réactivité

Les études de réactivité des lignosulfonates ont été réalisées en laboratoire et ont dû être adaptées pour mimer le comportement de réticulation observé sur la ligne de production. Les études sont focalisées sur le comportement du liant, par conséquent, les formulations testées n'ont pas été faites en présence de fibres de verre.

Les formulations ont été cuites dans des coupelles en aluminium, dans une étuve thermostatée sous ventilation pendant un temps bien défini. Cette technique en coupelle est reproductible et facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire.

Pour déterminer la température de cuisson des formulations, des analyses en thermogravimétrie couplées à de l'infrarouge (FT-IR) de lignosulfonates d'ammonium ont été faites lors d'une chauffe de 25 °C jusqu'à 650 °C à une vitesse de 20 °C / min sous air sec. Sur la Figure 88, montrant le profil ATG de LSAT, on peut observer une première perte de masse de 6 % à 100 °C, suivie d'une deuxième perte de masse de plus de 30 % à 350 °C. Le couplage à l'infrarouge permet d'identifier les pertes de masse sous forme de gaz. Ainsi la perte de 6 % correspond à l'évaporation d'eau et la perte de 30 % à une perte importante de SO₂ gazeux et d'ammoniac (Figure 89). A partir de 200 °C, les lignosulfonates commencent donc à se dégrader.

Pour limiter la dégradation des lignosulfonates dans le système et ainsi s'affranchir des réactions de dégradation, une température de cuisson en coupelle de 190 °C a été choisie. De plus, cette température est proche de celle utilisée sur ligne ce qui permettra de mesurer la performance des nouvelles formulations à une température adaptée.

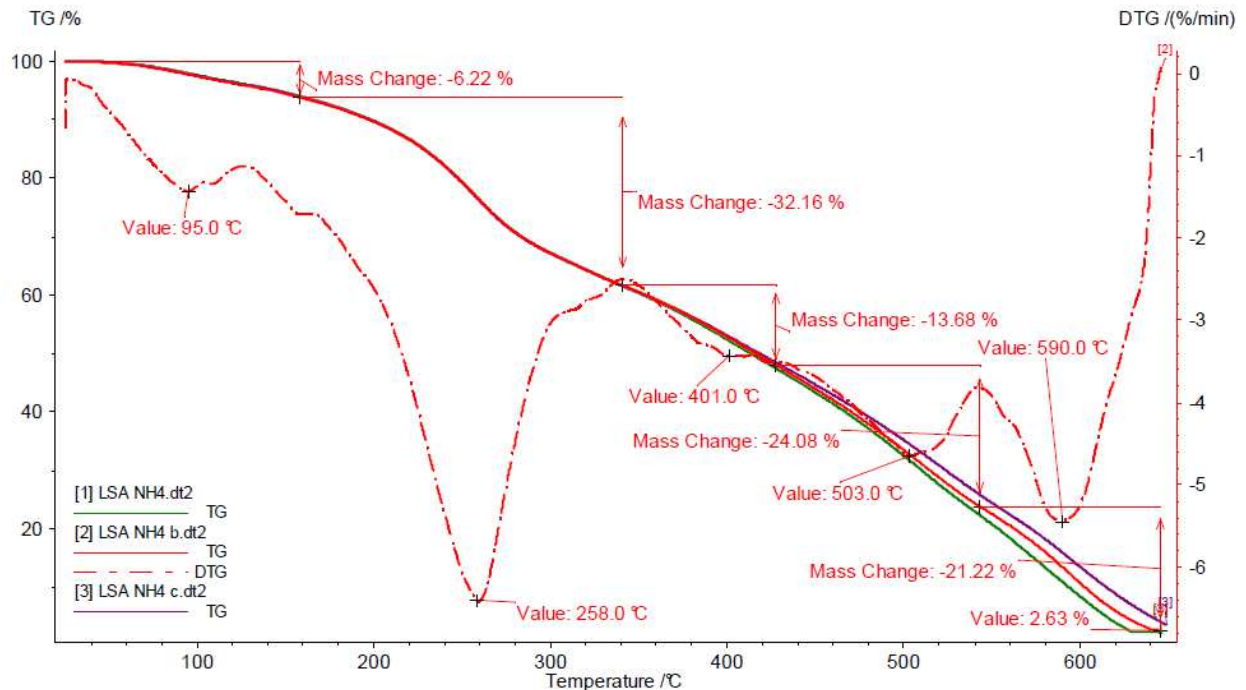


Figure 88 : ATG-IR de lignosulfonates d'ammonium LSAT (trait plein) et sa dérivée (trait pointillé)

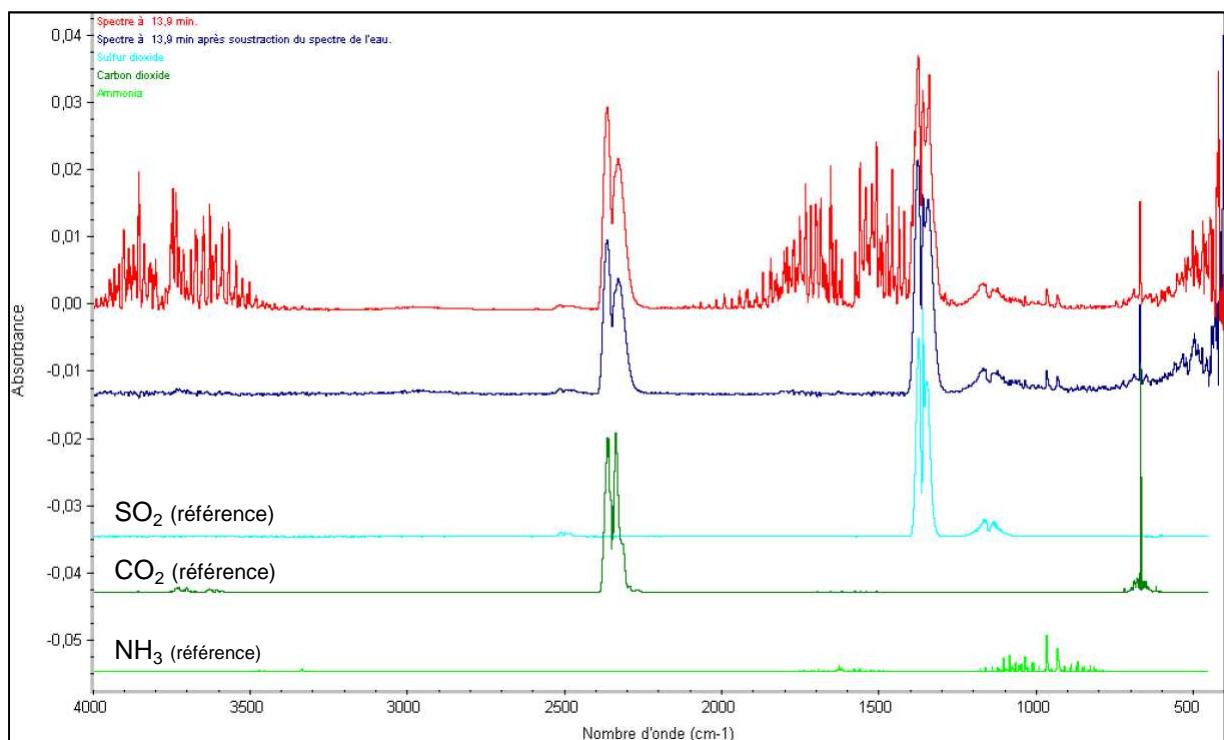


Figure 89 : Analyses par IR des dégagements gazeux issus de la chauffe en ATG de LSAT à 13,9 min soit à 253 °C.

L'épaisseur de liant dans la coupelle étant supérieure à celle d'un voile de verre non cuit, le temps de cuisson nécessaire pour obtenir un matériau infusible doit être supérieur à 30 s. Pour être sûr de bien activer le système, notamment les LS et la déshydratation des sucres, le temps de cuisson standard utilisé en coupelle a été fixé à 20 min pour observer des insolubles conséquents.

La Figure 90 illustre la méthode de cuisson en coupelle. Une fois les cuissons réalisées, la formulation cuite est resolubilisée dans de l'eau distillée afin de quantifier sa performance (non mécanique) à créer un liant. Les insolubles générés sont associés à la formation d'un réseau dense infusible. Un bon liant ne se resolubiliser pas, tandis qu'un mauvais liant se resolubiliser. Afin de mesurer cette performance, des bilans massiques sur la quantité d'insolubles et de solubles sont réalisés pour chaque formulation. Les insolubles sont filtrés et séchés à température ambiante et les solubles sont lyophilisés pour obtenir une poudre plus facile à manipuler et analyser (Figure 90). Une fois ces deux fractions en main, celles-ci sont caractérisées avec les analyses développées dans le Chapitre I.

Les insolubles constituent le produit fini du phénomène de réticulation étudié. Leur analyse permettra donc de caractériser les espèces et les groupements chimiques mis en jeu dans la transformation. Leur caractère insoluble les rend néanmoins difficiles à analyser. En effet, la plupart des techniques analytiques se font en solution et peu de techniques sont disponibles pour caractériser la nature chimique d'échantillons à l'état solide. Parmi celles-ci, il y a la RMN du solide et la FT-IR/ATR, qui permettent d'identifier des groupements chimiques spécifiques sur des échantillons à l'état solide. Par conséquent, afin d'augmenter les informations structurales disponibles, il est supposé que la fraction soluble comprend à la fois des composés non impliqués dans la formation d'insolubles mais aussi des précurseurs d'insolubles. L'analyse de la fraction des solubles permettra d'identifier les types de réactions conduisant à la formation d'insolubles. Ainsi, les solubles sont une photographie des insolubles à un degré de réticulation plus faible.

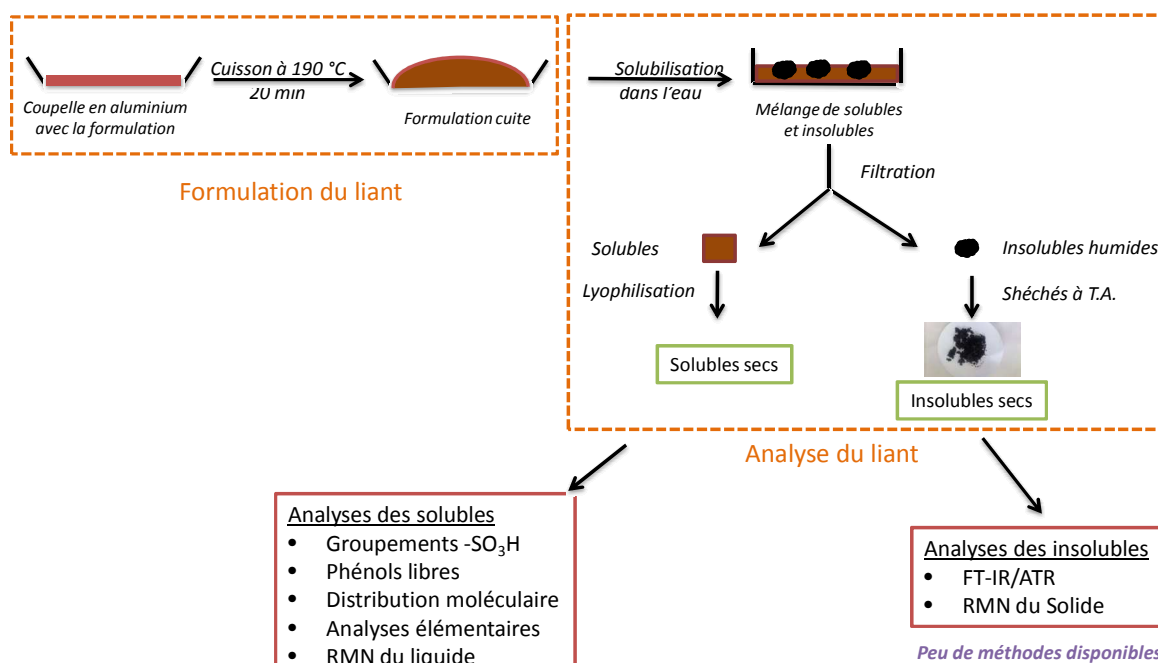


Figure 90 : Méthode de préparation et d'analyse des liants formés en laboratoire

III. Etude de la formulation et de l'impact de ses composants

La composition de la formulation LS+Glucose+DAP est décrite dans le Tableau 11 et constitue la formulation de référence dans nos études avec les LS. Elle est exprimée en parts, c'est-à-dire que chaque composé est exprimé en pourcentage massique. La formulation est diluée dans de l'eau avec un extrait sec d'environ 40 %. A l'échelle d'une coupelle, la formulation représente 2,00 g de LS, 1,50 g de Glucose et 0,15 g de DAP dilués dans 5 mL d'eau distillée.

Tableau 11 : Formulation de référence LS

Constituant	Part	Pour une coupelle
LS	55	2,00 g
Glucose	41	1,50 g
DAP	4	0,15 g

L'objectif est donc de décrire le comportement à la cuisson de ce système. Les impacts du contre-ion des lignosulfonates et de chaque composant sur la formation d'insolubles ont été étudiés. Les résultats des bilans massiques sont présentés dans la Figure 91 sous forme d'histogrammes : la partie rouge représente la masse d'insolubles obtenue après cuisson, la bleue la masse de solubles restant et la verte la perte de masse par rapport à la masse initialement introduite dans la coupelle avant cuisson. Ces pertes viennent essentiellement de l'évaporation d'eau et de SO₂ gazeux lors de la cuisson que l'on a vu importantes en FT-IR/ATR. La température et le temps de cuisson sont précisés pour chaque étude. Tous les tests ont été doublés et les résultats présentés sont la moyenne des deux répétitions.

III.A. Etude de la formulation

Les LSAT ont été cuits en présence de glucose et DAP sous la dénomination LSAT+Glucose+DAP. La cuisson convertit la quasi-totalité de la masse en insolubles. Les conditions de cuisson miment donc bien le phénomène de réticulation observé sur la ligne de fabrication des voiles de verre. Chaque composant de la formulation a été testé pour mesurer son implication dans la formation des insolubles et les bilans massiques sont présentés en Figure 91.

La formulation Glucose+DAP convertit également la quasi-totalité de la masse cuite en insolubles sans LS, démontrant que les LS ne sont donc pas nécessaires pour la formation d'insolubles. La cuisson de LSAT seuls et LSAT+DAP donne la formation de quelques insolubles sans ajout de glucose, ce qui n'est pas le cas lorsque les LSAT sont remplacés par des LSNaT. Il ne faut pas oublier la présence de sucres résiduels dans les LS (1 % pour LSAT et 0,1 % pour LSNaT) qui peuvent jouer en partie le rôle du glucose. Une source de sucre est donc nécessaire pour avoir des insolubles. De plus, lorsque les LS d'ammonium sont remplacés par des LS de sodium, dans la formulation LSNaT+Glucose, celle-ci ne donne pas d'insolubles contrairement à celle de LSAT+Glucose. Ce qui montre qu'une source d'ammonium est nécessaire pour obtenir des insolubles en plus du glucose.

Cette première étude permet de dire que la formation d'insolubles est activée par la présence d'une source d'ammonium et d'un sucre ; la source d'ammonium pouvant être apportée soit par le DAP, soit par les LS.

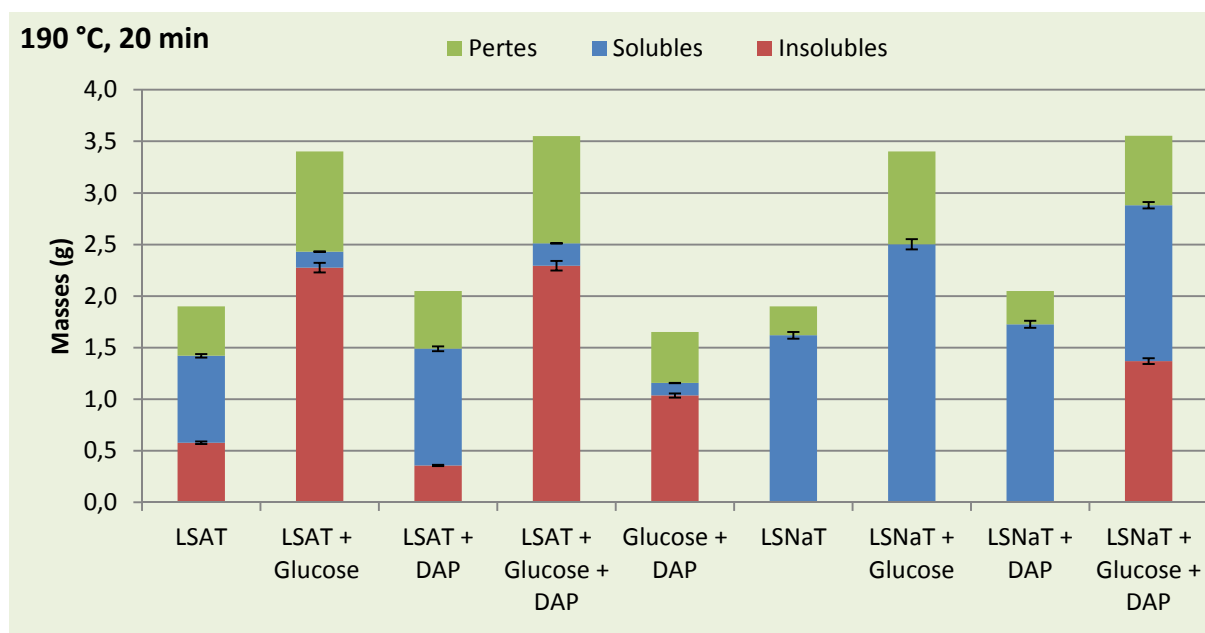


Figure 91 : Impact du Glucose, DAP et du type de LS sur les bilans massiques des formulations

III.B. Impact du contre-ion des lignosulfonates

L'impact du contre-ion des différents grades de LS sur la formation d'insolubles a été testé. Les bilans massiques des différentes formulations sont présentés dans la Figure 92.

Ces bilans massiques montrent, une fois de plus, qu'il est nécessaire d'avoir une source d'ammonium et un sucre pour observer des insolubles. Les différences de masse d'insolubles formés suggèrent que le contre-ion des LS influence grandement la réactivité du système. Les LS avec le contre-ion ammonium sont les plus efficaces dans la formation d'insolubles avec une conversion de masse supérieurs à 95 %. Pour une même quantité d'ammonium et de glucose introduite, la formulation LSCaB+Glucose+DAP convertit 80 % de sa masse en insoluble contre 20 % pour son homologue sodium. Le calcium apparaît donc comme un contre-ion plus efficace que le sodium pour la formation d'insolubles.

Il y a clairement un impact de la nature des LS sur la formation d'insolubles, cependant le rôle du contre-ion n'est pas bien clair et nécessite des études complémentaires. En effet, afin d'attribuer la différence de réactivité uniquement à l'action du contre-ion, il est nécessaire de vérifier que les LS n'ont pas d'autres différences significatives comme leur quantité de sucres résiduels ou leur distribution moléculaire.

Cette étude a néanmoins permis de classer les grades de LS suivant leur efficacité à créer des insolubles. Ainsi, les LS de Borregaard donnent une efficacité décroissante de $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Les LS d'ammonium sont donc à privilégier pour favoriser la formation d'insolubles.

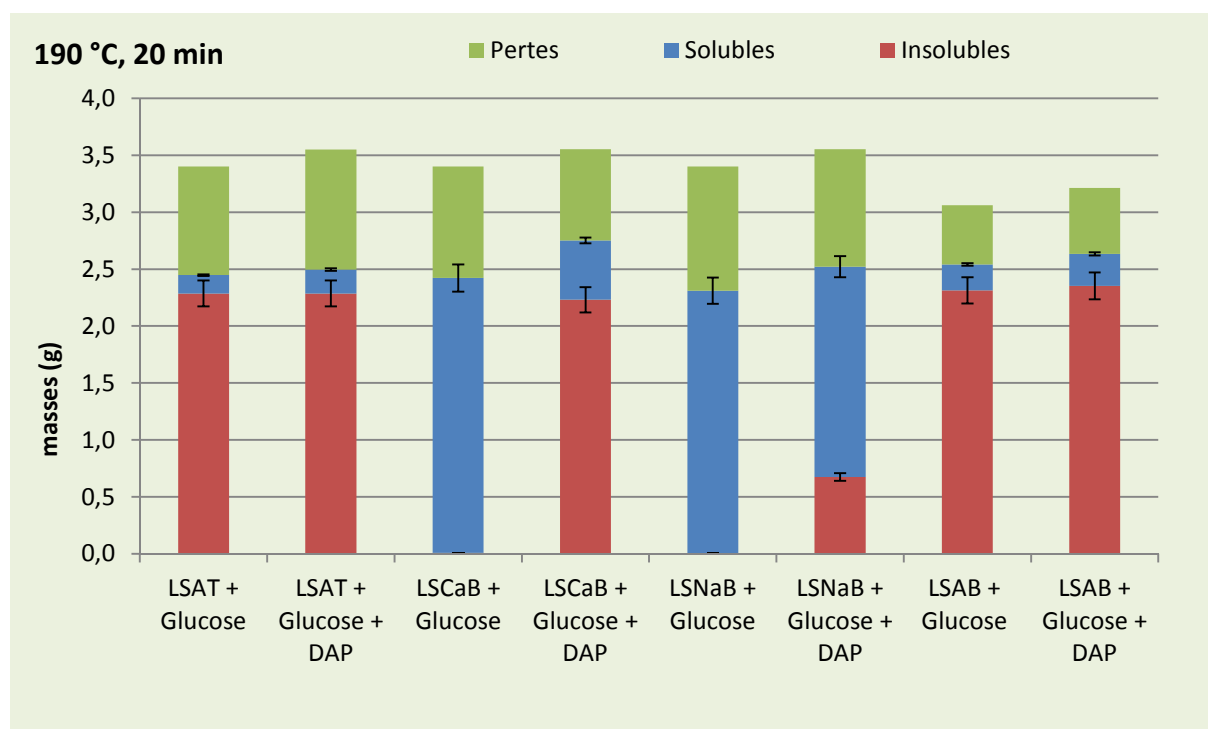


Figure 92 : Impact du contre-ion sur la formation d'insolubles

III.C. Effet de la température

L'efficacité du système à former des insolubles a été testée avec différentes températures de cuisson. La température de 190 °C reste néanmoins la température standard de nos études comme définie précédemment.

La Figure 93 montre l'impact de la température sur les bilans massiques obtenus après cuisson de la formulation LSNaT+Glucose+DAP pendant 20 min à 170 °C, 180 °C, 190 °C et 200 °C. Une température minimale de 190 °C est nécessaire pour avoir une formation d'insolubles significative (45 %). Les températures de 170 °C et 180 °C ne sont pas suffisantes pour générer des insolubles. Il est intéressant de noter qu'à 200 °C la formation en insolubles est plus importante avec une conversion de 55 %.

En conclusion, il y a clairement un effet de la température sur la formation d'insolubles. Plus la température de cuisson sera élevée (étude jusqu'à 200 °C), plus la formation d'insolubles sera favorisée pour un même temps de cuisson.

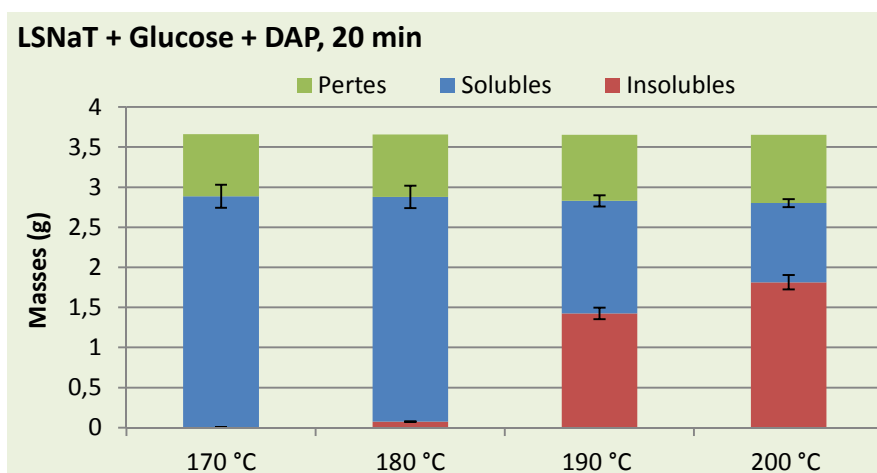


Figure 93 : Impact de la température sur la capacité de la formulation LSNaT+Glucose+DAP à former des insolubles

III.D. Rôle du Glucose

Nous avons vu qu'il est nécessaire d'avoir une source d'ammonium et un sucre pour initier des insolubles dans les conditions de cuisson à 190 °C pendant 20 min. La combinaison de ces deux acteurs est connue pour initier les réactions de Maillard à l'origine de la formation de réseau polymérique dense de type mélanoïdines. Or, il est décrit dans la littérature, que le glucose peut aussi former un réseau polymérique dense seul, sans ammonium, lorsqu'il est dans des conditions de pH favorables (voir Etat de l'art page 54) mais avec une cinétique plus lente.

Par conséquent, une formulation avec des LSNaT et du Glucose sans source d'ammonium a été cuite plus longtemps afin de pousser le système et vérifier si le glucose seul peut initier la formation d'insolubles. Les bilans massiques de cette nouvelle cinétique sont présentés en Figure 94.

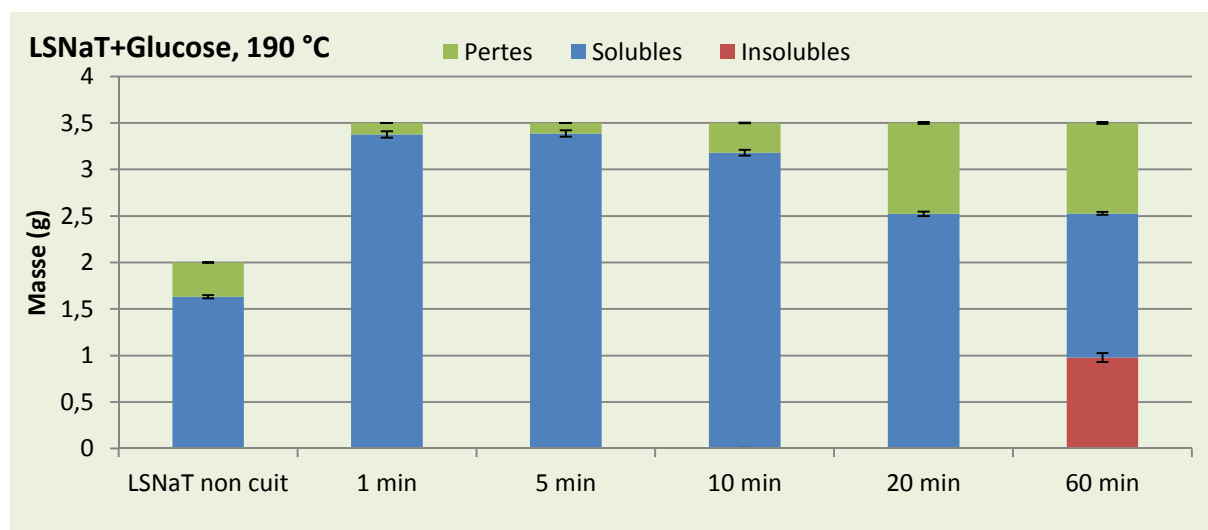


Figure 94 : Bilans massiques de la cinétique de cuisson à 190 °C de LSNaT+Glucose après 1 min, 5 min, 10 min, 20 min et 60 min de cuisson.

Comme observé précédemment, le système LSNaT+Glucose, sans source d'ammonium, ne forme pas d'insolubles après 20 min de cuisson. Lorsque la cuisson est poussée jusqu'à 60 min, 30 % de la masse engagée dans la formulation LSNaT+Glucose est convertie en insolubles. Par conséquent le glucose est capable d'induire une réticulation du système, mais avec une cinétique beaucoup plus lente que lorsqu'il est en présence d'une source d'ammonium.

Pour vérifier qu'il n'y a pas une quantité minimal de glucose nécessaire pour former des insolubles plus rapidement après 20 min, c'est-à-dire un effet de masse, la quantité de glucose a été variée dans des formulations toujours sans ammonium cuites à 190 °C pendant 20 min. Les bilans massiques présentés dans la Figure 95, montrent qu'il n'y a pas de formation d'insolubles. Il n'y a donc pas d'effet de masse dans ces conditions de cuisson. Le Glucose seul a donc besoin de plus de 20 min de cuisson pour initier des insolubles avec les LS.

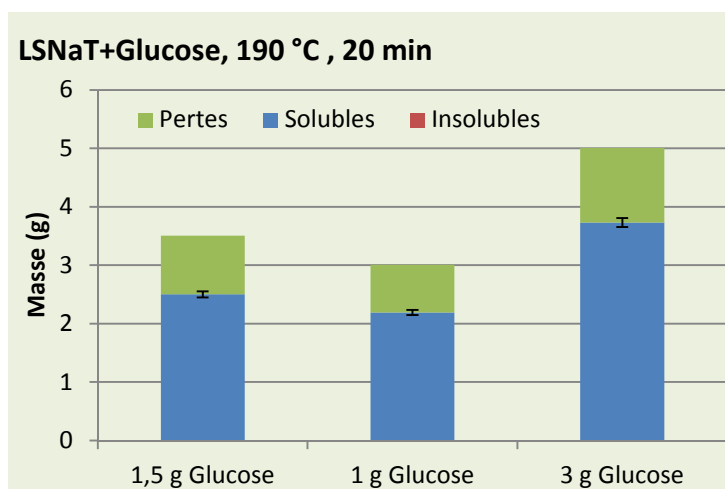


Figure 95 : Impact de la quantité de glucose sur la formation d'insolubles sans source d'ammonium

En conclusion, le glucose seul permet la formation d'un réseau polymérique insoluble suivant une cinétique lente (60 min de cuisson). La présence d'ammonium accélère la transformation du glucose ce qui permet de baisser le temps de cuisson à 20 min en coupelle. Des réactions de Maillard doivent nécessairement entrer en jeu entre le glucose et l'ammonium accélérant la réticulation.

III.E. Rôle du DAP

L'ammonium apporté par le DAP est potentiellement impliqué dans les réactions avec le glucose. Or la partie phosphate du DAP n'a pas été encore considérée. Des échanges de cations entre l'ammonium du phosphate et d'autres sels présents dans le milieu peuvent avoir lieu. De plus, les ions phosphates sont connus pour polymériser entre eux ou former des ponts cationiques. Le suivi des ions phosphates a donc été fait par dosage du phosphore élémentaire par ICP dans les solubles de cuisson dans les formulations LSNaT+DAP et LSNaT+Glucose+DAP afin de déterminer leur rôle dans la formation des insolubles (Figure 96).

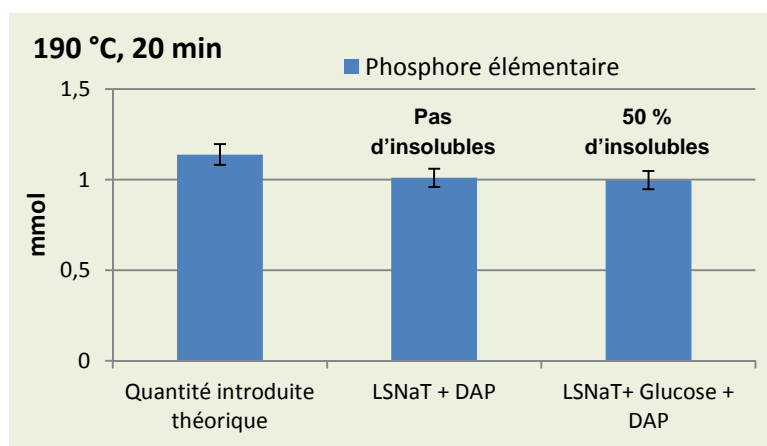


Figure 96 : Quantité de phosphore élémentaire détecté par ICP dans les solubles des cuissons comparée à la quantité théorique apportée.

Les quantités de phosphore élémentaire dosées dans les solubles issus des cuissons LSNaT+DAP et LSNaT+Glucose+DAP correspondent à la quantité de phosphore introduit dans les formulations avant cuisson (les LS possèdent une teneur en phosphore initiale < 0,01 %). Même dans la formulation LSNaT+Glucose+DAP qui forme des insolubles, la teneur en phosphore dans les solubles est identique à celle initialement introduit. Les ions phosphates ne sont donc pas impliqués dans la formation d'insolubles.

Le DAP a donc le seul rôle d'apporter des ions ammonium dans le système et de jouer le rôle de catalyseur dans le cas où il est la seule source d'ammonium. Si des LS d'ammonium sont utilisés, le DAP n'a, à priori, d'utilité limitée.

III.F. Système Azote/Glucose

L'azote est l'élément clé (*via* l'ammonium) qui initie la formation d'insolubles avec les LS. L'influence du ratio molaire Azote/Glucose (*via* l'ajout de quantité croissante de DAP) sur la conversion en insolubles d'une formulation à base LSNaT a été mesurée et les résultats sont présentés en Figure 97.

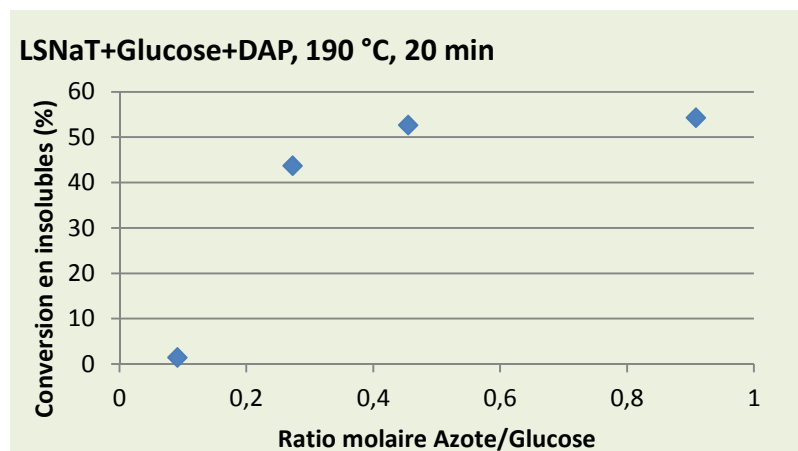


Figure 97 : Influence du ratio molaire Azote/Glucose sur la formation d'insolubles

Un ratio Azote/Glucose supérieur à 0,4 semble donc favoriser la formation d'insolubles avec la formulation LSNaT+Glucose+DAP. Au-delà de 0,6, la conversion en insolubles n'évolue plus et ne semble plus influencée par l'apport d'azote. Un apport quasi stœchiométrique d'azote par rapport au glucose n'améliore pas le système.

Dans le cas des LSAT, ceux-ci sont riches de 4,83 % en azote élémentaire comme vu dans le Chapitre I. La formulation LSAT+Glucose possède donc un ratio molaire Azote/Glucose de 0,83. Or avec les LSAT, la conversion en insoluble est beaucoup plus importante, de l'ordre de 90 % contre 50 % pour les LSNaT. L'azote provenant des LS d'ammonium semble donc plus efficace que l'azote venant des LS pour former des insolubles. L'ammonium des LS semble plus disponible que celui du DAP pour réagir avec le glucose. La nature du donneur d'azote semble donc un paramètre à prendre en compte dans la réactivité du système.

De plus, il est probable que les dérivés de sucres, identifiés en GC-MS dans les LSAT, jouent un rôle dans la cinétique de formation des insolubles. Leur implication reste à être expliquée.

III.G. Impact du pH

Dans des systèmes de type novolaque et résol, le pH est un élément clé pour contrôler et activer les réactions mises en jeu. En effet, il est nécessaire d'activer les phénols et le formaldéhyde pour créer un méthylol actif à l'origine de la formation des résines (voir Etat de l'art page 15). Pour vérifier si le pH influence également la formation d'insolubles *via* un mécanisme novolaque ou résol entre les LS et l'aldéhyde du glucose, des études de cuisson avec un pH acide (pH = 3 - 4) et basique (pH = 10) ont été réalisées. La Figure 98 résume les études menées et leurs résultats.

Les LSNaT possèdent un pH initial neutre. En présence de Glucose, lorsque le pH est ajusté à 3 avec HCl ou à 10 avec NaOH, le système ne forme pas d'insolubles. Pour vérifier si des condensations de type novolaque ou résol entre le glucose et les phénols des LS peuvent avoir lieu, des prétraitements avant la cuisson de la formulation LSNaT+Glucose ont été testés en ajustant le pH à 3 ou 10, à T.A. pendant 12 h. Une fois ces prétraitements faits, les formulations ont été cuites. Quelles que soient les conditions de pH utilisées, les formulations sans source d'ammonium et de glucose n'ont pas donné de d'insolubles. Par conséquent, le pH ne semble pas un paramètre majeur pour la réactivité du système.

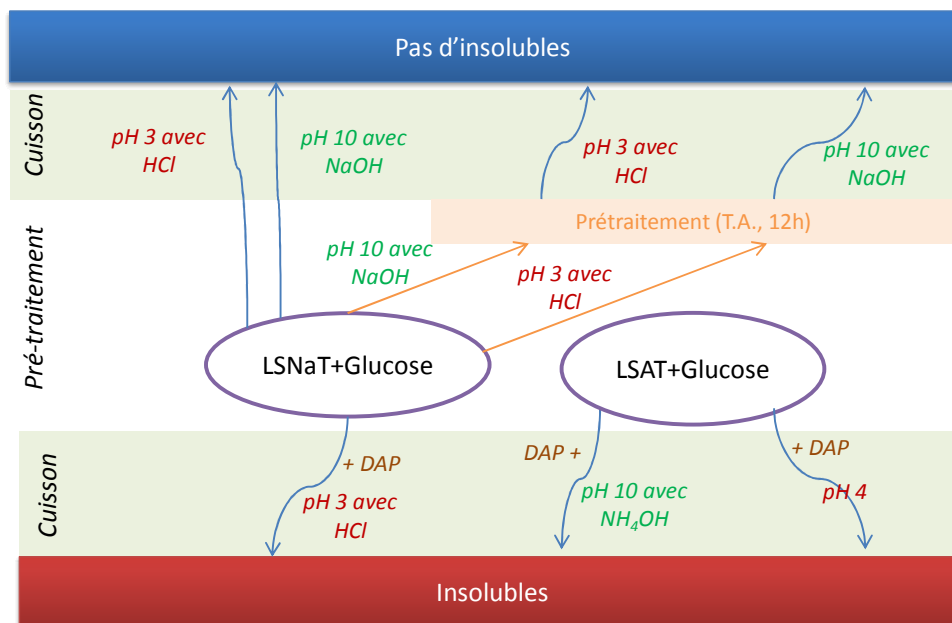


Figure 98 : Influence du pH sur la formation d'insoluble en présence de LS, de Glucose et/ou de DAP

En conclusion, sans source d'ammonium (DAP ou ammonium des LS), les insolubles ne se forment pas, quelles que soient les conditions de pH. Par conséquent, l'hypothèse d'un mécanisme de type novolaque ou résol entre l'aldéhyde du glucose et les phénols des LS ne semble pas être vérifiée dans les conditions de cuisson étudiées (Figure 99).

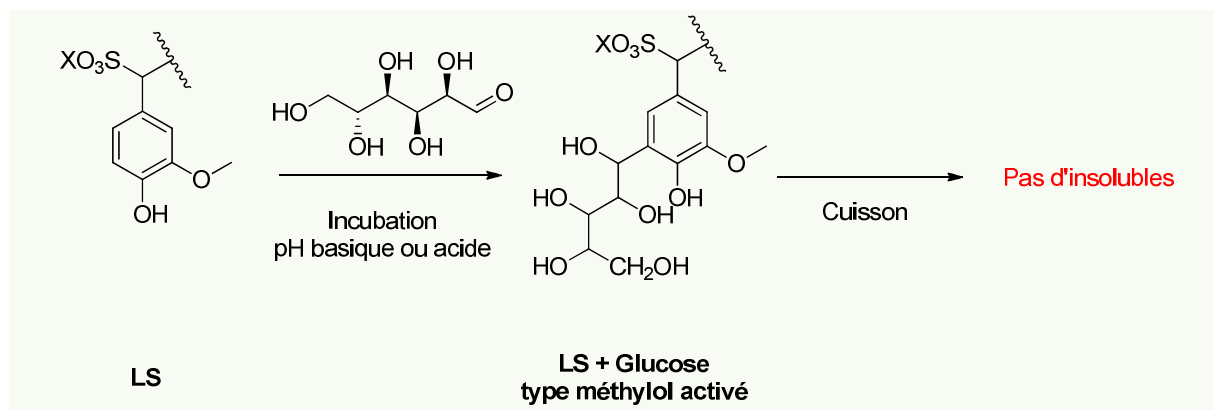


Figure 99 : Hypothèse de mécanisme de type Novolaque et Résol entre les LS et le Glucose

Lorsqu'une source d'ammonium est ajoutée, *via* le DAP ou l'ammonium des LSAT, les formulations LSNaT+Glucose+DAP et LSAT+Glucose+DAP, réticulent et forment des insolubles quel que soit le pH (pH 4 et pH 10). Par conséquent, la formation d'insoluble n'est pas influencée par le pH mais bien par la présence d'une source d'ammonium et du glucose.

Etat d'avancement de la compréhension du système

La formation d'insolubles nécessite la présence d'un sucre et d'une source d'ammonium quelques soient les formulations et les conditions de pH. Ces deux réactifs sont des acteurs majeurs dans les réactions de Maillard, donnant des polymères de couleur marron de haut poids moléculaires appelés mélanoidines. Il y a une forte probabilité que ces mélanoidines constituent une partie des insolubles, comme observés dans la formulation Glucose+DAP.

Les insolubles observés en présence de LS sont-ils uniquement des mélanoidines ?

Cependant, à un ratio Azote/Glucose identique, la nature des LS joue également un rôle qui n'est pas bien clair dans la formation du réseau.

La formulation LSNaT+Glucose+DAP est intéressante d'un point de vue analytique parce qu'elle possède, après 20 min de cuisson, à la fois des fractions de solubles et d'insolubles en quantité suffisantes contrairement aux LSAT qui convertissent la quasi-totalité de leur masse en insolubles. Avec les LSNaT, il est donc plus facile d'extrapoler les informations obtenues de la fraction soluble à la fraction insoluble. L'effort analytique a donc été en priorité fait sur les formulations à base de LSNaT.

IV. Analyses des insolubles

Les insolubles ont été analysés par RMN du solide et par FT-IR/ATR. L'objectif était d'identifier la nature chimique des insolubles et les fonctions chimiques impliquées dans la réticulation.

Les spectres RMN en phase solide des insolubles obtenus par cuisson de Glucose+DAP et LSNaT+Glucose+DAP ont été enregistrés et comparés (Figure 100). Les spectres révèlent la présence de LS dans les insolubles obtenus avec LSNaT+Glucose+DAP. En effet il y a un fort pic à 54 ppm associé aux groupements méthoxy (OMe) spécifiques des lignines et de leurs dérivés. De plus, le spectre FT-IR/ATR montre une bande caractéristique des liaisons S=O à 1200 cm^{-1} associée aux groupements sulfonates des LS (Figure 101). Les insolubles sont également riches en liaisons carbonyles avec des signaux en RMN supérieurs à 200 ppm et des bandes entre 1800 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} en FT-IR/ATR.

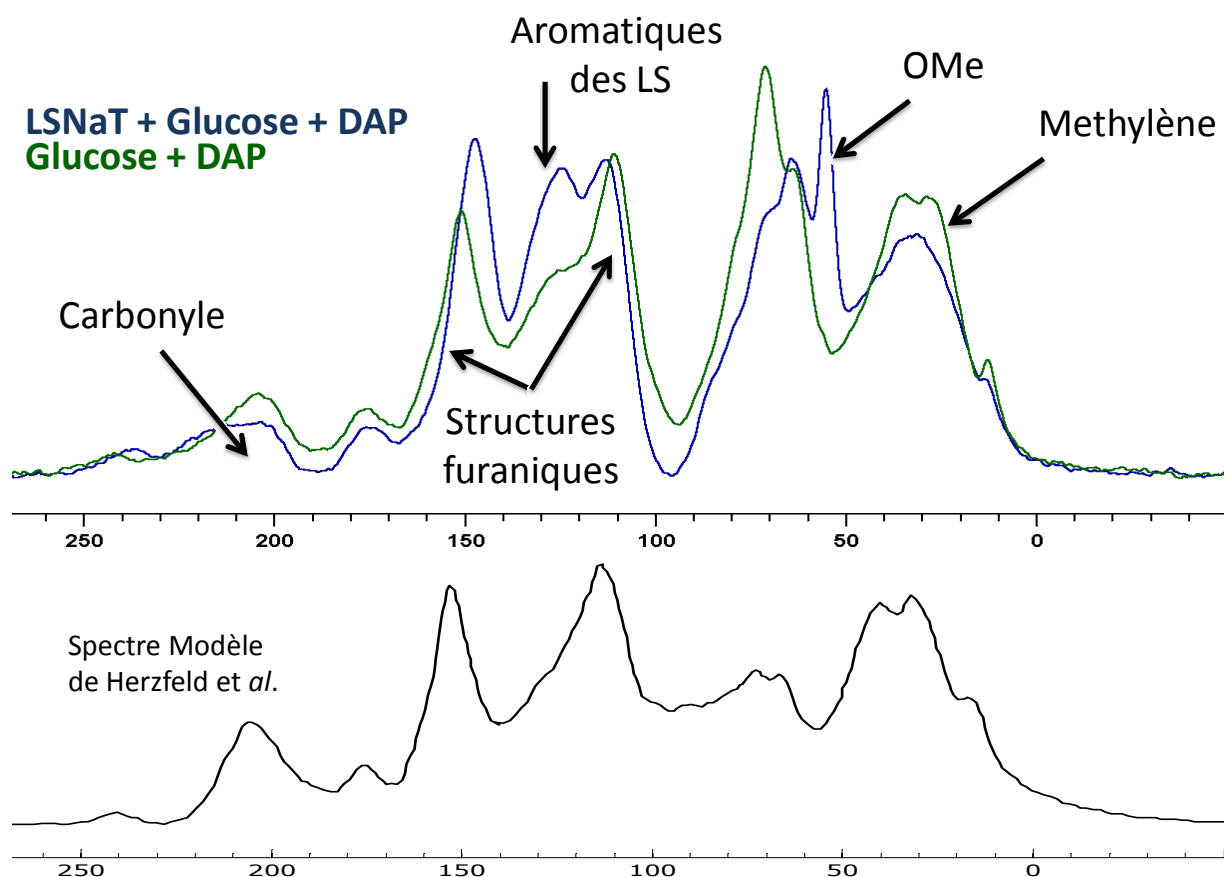


Figure 100 : Spectre RMN du solide des insolubles étudiés (haut) comparés aux humines modèles (bas) de Herzfeld *et al.*¹²⁶

Des signaux de noyaux aromatiques sont visibles à la fois sur le spectre de RMN d'insolubles de Glucose+DAP et LSNaT+Glucose+DAP entre 150 ppm et 110 ppm (Figure 100). Ces signaux ne peuvent donc pas être associés uniquement aux noyaux aromatiques des LS puisqu'ils sont présents dans le spectre de Glucose+DAP. Par conséquent, d'autres structures aromatiques se forment lors de la cuisson par réaction entre le sucre et l'ammonium. Une des structures de mélanoidines décrite dans la littérature propose un squelette de type furanique (voir état de l'art page 53). Herzfeld *et al.* ont étudié le spectre RMN en phase solide d'humines (réaction de sucres sans source d'ammonium) obtenues par chauffage du glucose et fructose en présence d'acide oxalique.¹²⁶ Ils montrent que les structures obtenues sont de types furaniques avec des signatures en RMN du solide très similaires à celles obtenues avec nos LS (Figure 100 bas).

En conclusion, il est prouvé que les LS font partie des insolubles, cependant la nature de leur implication dans la formation des insolubles (charge ou liaison covalente) n'est pas encore démontrée. Les faibles résolutions des spectres RMN du solide et FT-IR/ATR ne permettent pas de décrire précisément la nature des liaisons impliquées dans la réticulation du système. C'est pourquoi, malgré la force de ces techniques, elles restent limitées dans le cas de nos échantillons. Ils sont trop complexes et hétérogènes pour permettre d'identifier les liaisons chimiques permettant la réticulation. La question de liaisons covalentes entre les LS et les dérivés du glucose dans les insolubles reste entière pour le moment.

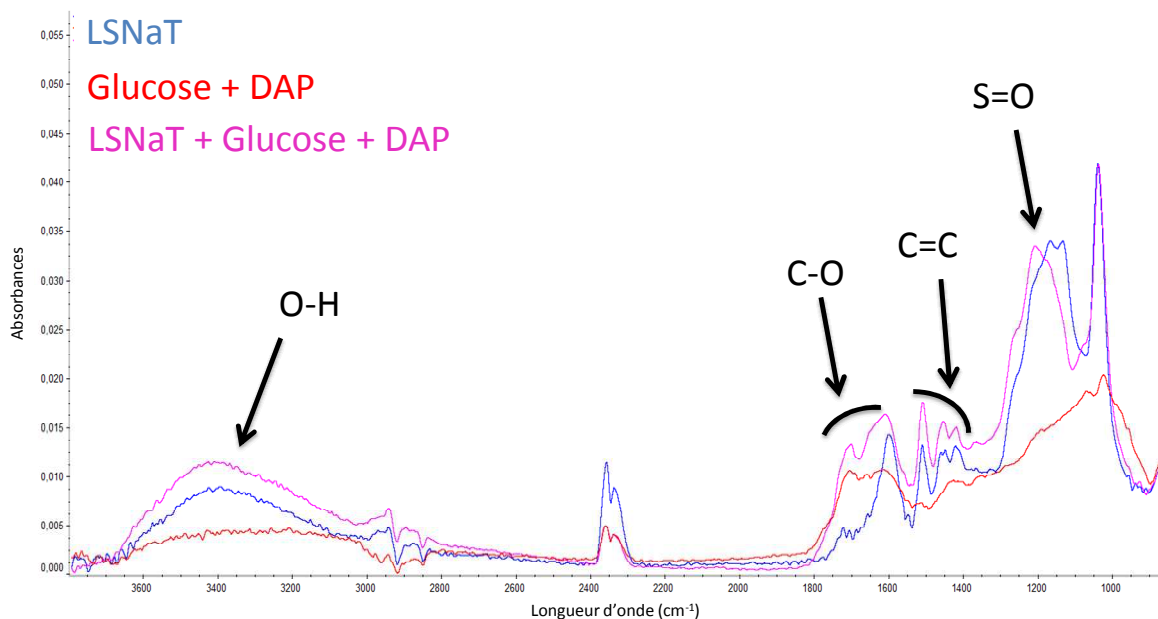


Figure 101 : Spectres FT-IR/ATR des insolubles

V. Analyses des solubles

Pour caractériser les solubles, les techniques analytiques développées pour les LS ont été utilisées, c'est-à-dire le suivi des phénols libres, des groupements sulfonates, ainsi que la RMN en phase liquide, la chromatographie d'exclusion stérique, les techniques chromatographiques couplées à de la masse (GC-MS et LC-MSⁿ) et l'analyse élémentaire.

Il est important de noter que les informations obtenues sur les fractions solubles seront extrapolées aux insolubles, les solubles étant considérés comme des fractions polymériques de même nature que les insolubles mais trop petites pour former des insolubles.

V.A. Analyse RMN en phase liquide

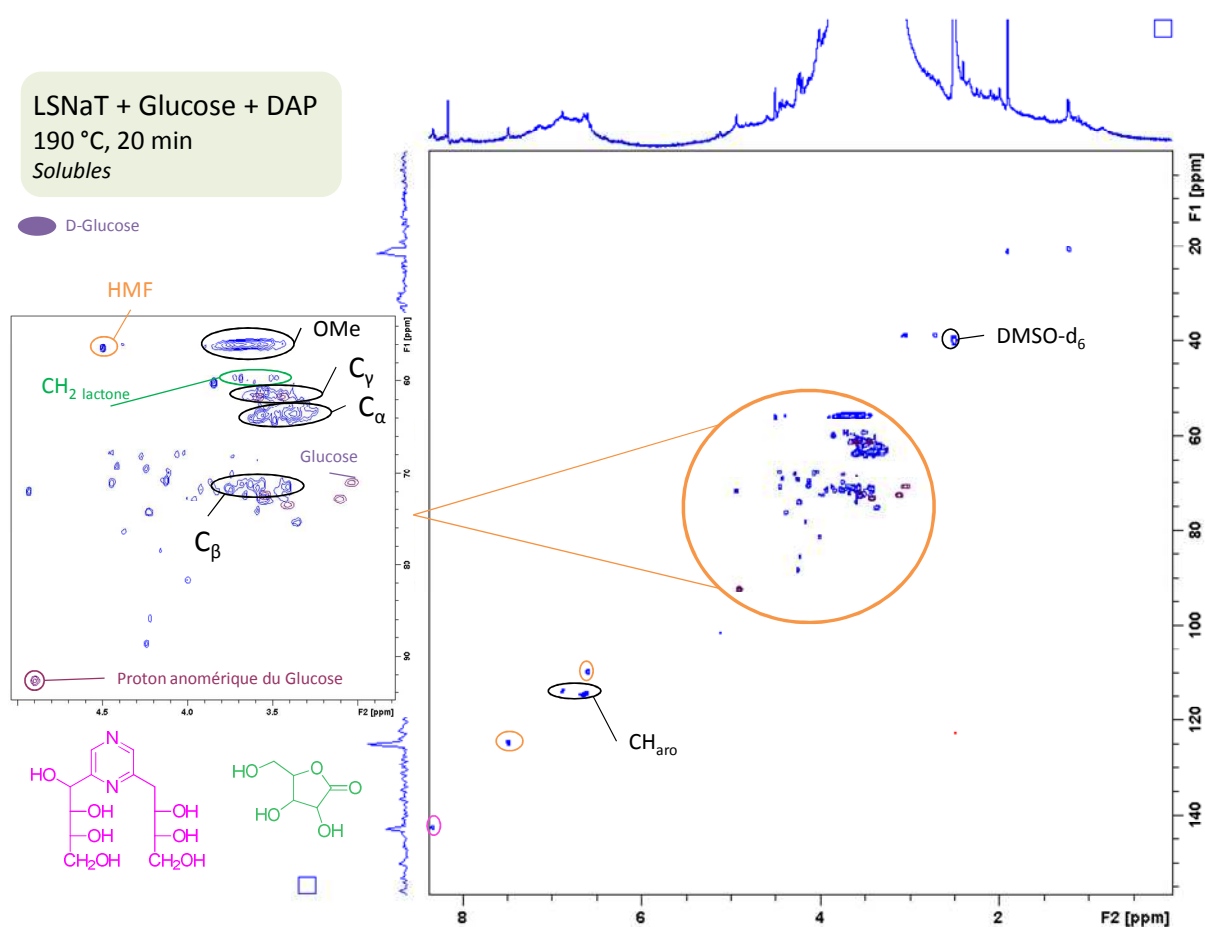


Figure 102 : Spectre RMN HSQC des solubles de la formulation LSNAT+Glucose+DAP

L'analyse de la fraction soluble de la formulation LSNAT+Glucose+DAP (bleu) en RMN 2D HSQC est présentée en Figure 102. Ce spectre est comparé à celui du D-Glucose (violet) utilisé dans la formulation.

Le spectre obtenu est assez complexe et difficile à interpréter du fait de la superposition de beaucoup de signaux. Cependant, il est facile de voir que le glucose a totalement été dégradé ou modifié notamment avec la disparition de son proton anomérique caractéristique vers (5 ; 90) ppm. Ce spectre montre la présence de la déoxyfructosazine (rose) (un marqueur de la réaction de Maillard déjà observé dans les LSAT mais non dans les LSNAT), une lactone (vert) et du HMF (orange). Ces marqueurs de la dégradation du glucose (Figure 103) ont été identifiés grâce à l'étude de la réactivité des modèles en GC-MS (voir Chapitre II sur l'étude de la réactivité des modèles page 128). La présence de la déoxyfructosazine confirme que le glucose et l'ammonium évoluent suivant des réactions de Maillard et que des mélanoidines peuvent potentiellement se former dans le système.

Les signaux des liaisons β -O-4 à environ (5,0 ; 80) ppm ne sont quasiment plus visibles, indiquant que le traitement thermique les casse et libère des carbocations réactifs dans les LS. L'évolution de ces carbocations peut donner des points de réticulation *via* des liaisons C-C ou C-O, des hypothèses qui restent à être confirmées.

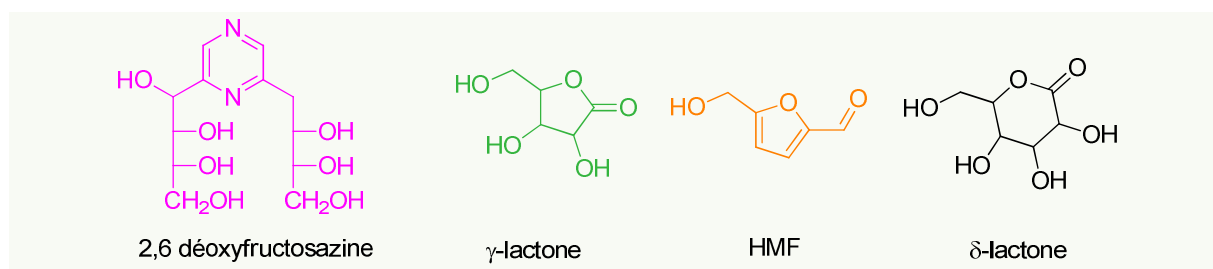


Figure 103 : Produits identifiés en GC-MS et RMN dans les solubles de LSNaT+Glucose+DAP

On notera l'absence d'acide lévulinique, un produit de dégradation du glucose, caractéristique d'un stade avancé. La cuisson n'est visiblement pas suffisamment forte et/ou longue pour pousser la dégradation du glucose jusqu'à l'acide lévulinique. Il reste de nombreux signaux non interprétés, d'où l'intérêt d'utiliser des modèles de LS afin de simplifier l'interprétation des résultats.

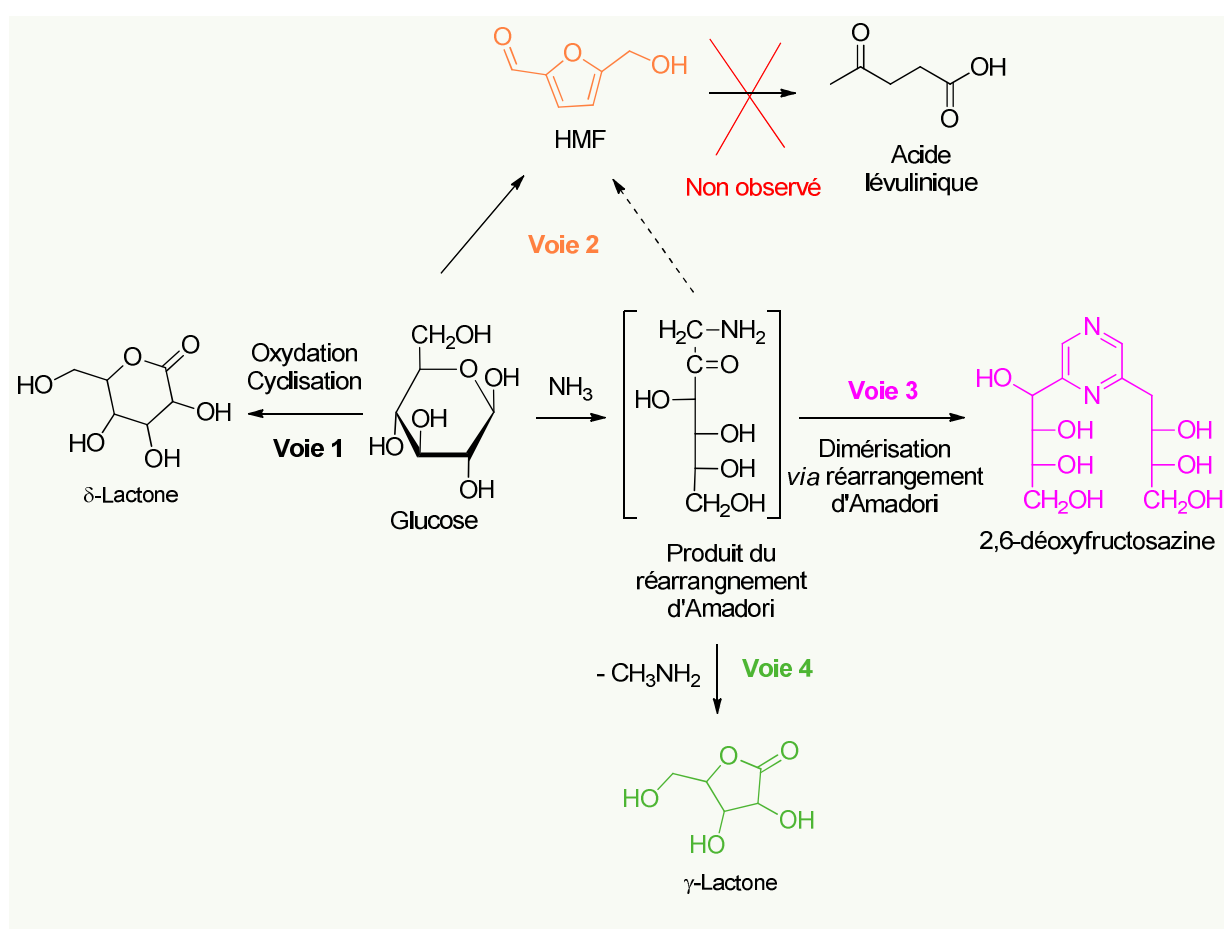


Figure 104 : Voies de dégradation du glucose identifiées en RMN dans les solubles des LS

Quatre voies différentes mènent à la formation de produits de dégradation du glucose (Figure 104). En milieu acide et en présence d'une source d'ammonium, le glucose se dégrade en produit d'Amadori. Ce dernier peut se réarranger en HMF (**voie 2**), en déoxyfructosazine (**voie 3**), ou bien en γ-lactone (**voie 4**). Le HMF est un aldéhyde réactif qui constitue une voie de dégradation intéressante pour permettre une réticulation. Le HMF peut également être obtenu sans formation du produit d'Amadori après déshydratation du glucose sous sa forme fructose (**voie 2**).

La formation de ces produits de dégradation permet de dire que le glucose réagit principalement *via* ses produits de dégradation. La question du devenir de ces espèces lors de la cuisson se pose ainsi

que celle de leurs rôles dans la formation des insolubles. Leurs rôles seront étudiés avec les modèles dans le Chapitre III.

Etat d'avancement de la compréhension du système

Les insolubles sont formés de LS et de dérivés de sucres. Leur formation est activée par la présence d'un sucre et d'une source d'ammonium. La présence de la déoxyfructosazine dans les solubles montre que le glucose et l'ammonium évoluent suivant des réactions de Maillard lors de la cuisson. Dans les conditions réactionnelles, quatre voies de dégradation du glucose ont été identifiées et sont potentiellement impliquées dans la formation des insolubles.

Quels sont les produits de dégradation du glucose qui favorisent la formation des insolubles ?

V.B. Interactions phénol-glucose

V.B.1) Cas des lignosulfonates de sodium (LSNaT)

La cinétique du système LSNaT+Glucose+DAP a été étudiée et les bilans massiques sont présentés en Figure 105. Il est important de noter que la formation d'insolubles n'est visible qu'à partir de 20 min de cuisson et que seulement 50 % de la masse est convertie.

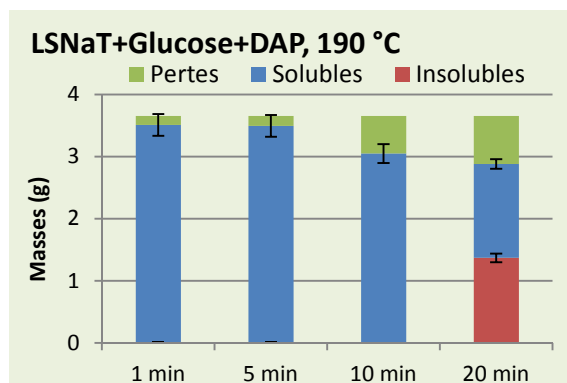


Figure 105 : Bilans massiques de la cinétique de cuisson de LSNaT+Glucose+DAP

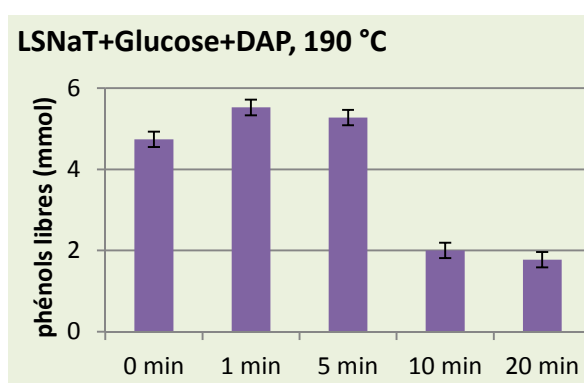


Figure 106 : Evolution des phénols libres dans les solubles lors de la cuisson de LSNaT+Glucose+DAP

Le suivi des phénols libres de cette cinétique a été réalisé à l'aide de la méthode par spectroscopie UV développée dans le Chapitre I (page 74) et les résultats sont présentés en Figure 106. Le suivi montre qu'au bout de 1 min de cuisson, la quantité de phénols libres dans les LS augmente et se stabilise jusqu'à 5 min. Cette augmentation est très probablement due à la rupture des liaisons β -O-4 qui libère des phénols libres. Ceci est corrélé par la disparition des signaux β -O-4 en RMN des solubles (voir Figure 102). Au bout de 10 min de cuisson, on observe une chute de 60 % des phénols libres sans pour autant avoir une formation d'insolubles. Les phénols libres sont donc consommés/transformés dans les solubles. Au bout de 20 min de cuisson, la quantité de phénols libres n'a pas évoluée, en revanche, il y a apparition d'insolubles.

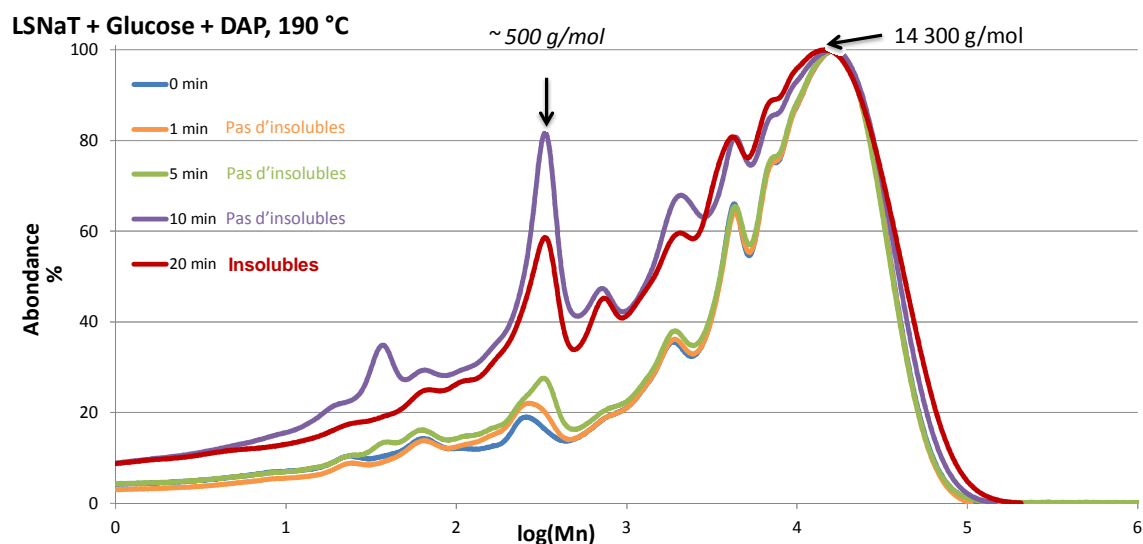


Figure 107 : Distribution moléculaire des solubles de LSNaT+Glucose+DAP à 0 min, 1 min, 5 min, 10 min et 20 min de cuisson

Les profils de distribution moléculaire (GPC) des solubles ont été détectés par UV à 263 nm et normés sur un axe \log_{10} . Les signaux détectés constituent principalement la signature des noyaux aromatiques des lignosulfonates. Ces profils montrent que les LS sont des polymères très ramifiés et très polydisperses. Leurs masses moléculaires varient de $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Jusqu'à 5 min de cuisson, les profils (bleu, orange et vert) sont assez similaires et ne varient pas beaucoup. Une population vers $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ commence à s'accumuler. C'est au bout de 10 min de cuisson (violet) que la population vers $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ devient significative. Il ne faut pas oublier qu'au bout de 10 min de cuisson, les phénols libres diminuent et aucun insoluble n'est formé. Nous avons donc ici une représentation complète du système sans insolubles. Après 20 min de cuisson, la nouvelle population vers $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ diminue et les insolubles se forment. Cette nouvelle population semble impliquée dans la formation des insolubles.

Dans le cas des LSNaT, les phénols libres disparaissent en même temps qu'une nouvelle population de faibles masses apparaît et celle-ci disparaît quand les insolubles apparaissent. Il est donc fort probable que les phénols libres réagissent pour former des oligomères et polymères réactifs qui participent à la formation d'insolubles.

V.B.2) Cas des lignosulfonates d'ammonium (LSAT)

La même étude de cinétique a été faite sur les lignosulfonates d'ammonium de Tembec (LSAT) en présence de glucose et DAP. Les bilans massiques montrent que le système a une cinétique plus rapide puisqu'à 10 min, plus de 60 % de la masse est convertie en insolubles (Figure 108). Un point de cinétique entre 5 min et 10 min a été ajouté pour avoir une vue du système avant sa conversion en insolubles et, comme pour les LSNaT, pouvoir avoir une photo de la totalité du système à l'état soluble.

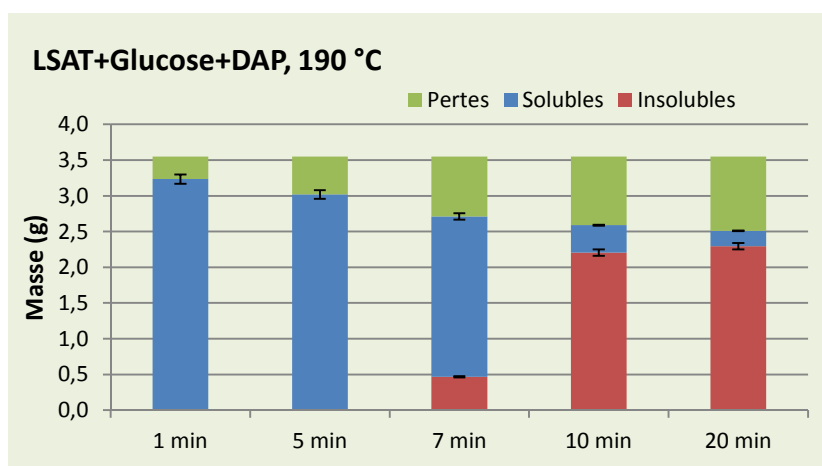


Figure 108 : Bilans massiques de la cinétique de cuisson de LSAT+Glucose+DAP

Après 7 min de cuisson, il y a 13 % de la masse qui est convertie en insolubles. Le système est donc réactif et commence à polymériser. Si l'on regarde l'évolution des phénols libres (déterminées par UV avec un coefficient d'extinction molaire similaire aux LSNaT car même origine botanique) lors de cette cinétique (Figure 109), jusqu'à 7 min ils n'évoluent pas. Il faut attendre 10 min pour voir une quasi-disparition des phénols libres, associée à une forte conversion en insolubles. Ces résultats montrent que le système crée des insolubles avant que les phénols libres des LS ne réagissent significativement.

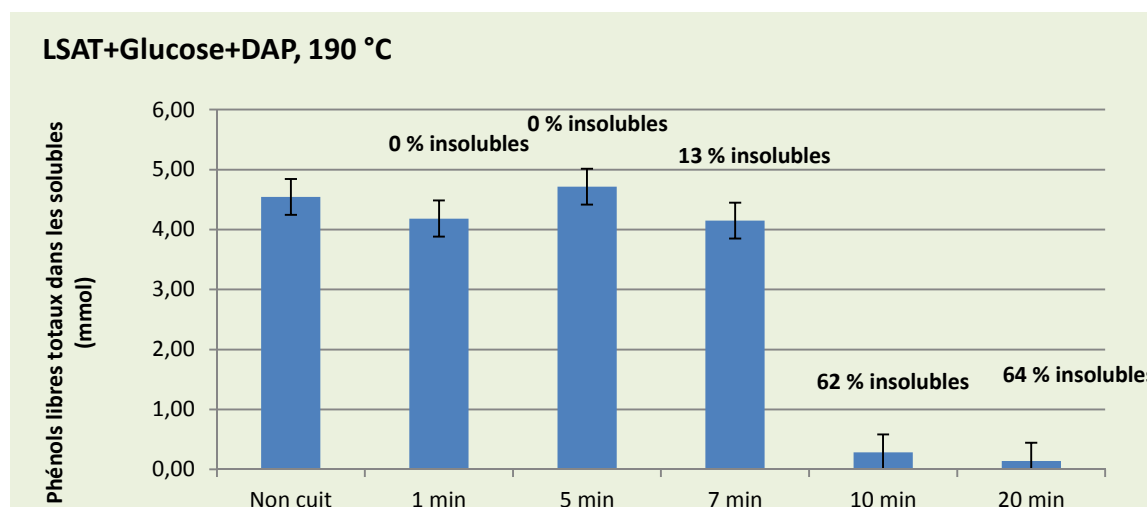


Figure 109 : Evolution de la quantité de phénols libres dans les solubles de LSAT+Glucose+DAP pendant la cuisson.

L'évolution des profils de distributions moléculaires des solubles de LSAT+Glucose+DAP (Figure 110) est très différente de celle des solubles de LSNaT+Glucose+DAP (Figure 107). Il est important de noter que la population vers $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, qui se forme lors de la cuisson de LSNaT+Glucose+DAP, est déjà présente dans les LSAT non cuits. Elle représente probablement des faibles masses, éliminées des LSNaT lors du passage sur résines échangeuses d'ions.

Au bout de 5 min de cuisson, (Figure 110), il n'y a pas d'insolubles ni disparition des phénols libres, mais la population vers $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ grossit, comme observée dans la formulation LSNaT+Glucose+DAP. Etant donné qu'elle est déjà présente dans les LSAT non cuits, au bout de 5 min de cuisson, elle est beaucoup plus importante que dans les LSNaT+Glucose+DAP.

Au bout de 10 min, la quasi-totalité de la masse est transformée en insolubles et les solubles se sont de nouveau transformés. Les fractions de masse élevées ont disparu et la population d'environ 500 g.mol⁻¹, majoritaire à 7 min, ne l'est plus avec l'apparition d'une polydispersité importante de fractions de masses intermédiaires. Au bout de 20 min, les insolubles continuent à augmenter et les fractions des solubles sont encore réduites avec une fraction majoritaire de solubles de 250 g.mol⁻¹.

Dans la formulation LSNaT, la formation d'insolubles ne discrimine aucune fraction massique spécifique c'est-à-dire que toutes les fractions nourrissent les insolubles. En revanche, dans la formulation à base de LSAT, il semble que les hautes masses soient d'abord converties en insolubles avant les plus petites masses. Cette différence est difficile à expliquer. Elle montre que les systèmes ne réagissent pas du tout de la même manière et que la nature des LS influence le comportement de réticulation.

La population vers 500 g.mol⁻¹ semble significativement impliquée dans la cinétique de formation des insolubles. En effet, quel que soit les LS utilisés, elle se forme, grossit et les insolubles apparaissent. Si elle traduit des faibles masses réactives issues des condensations entre les LS et les produits de dégradation des sucres, il semble que, plus elle sera favorisée avant la cuisson, plus la cinétique de formation des insoluble sera rapide. Cette hypothèse reste à être vérifiée.

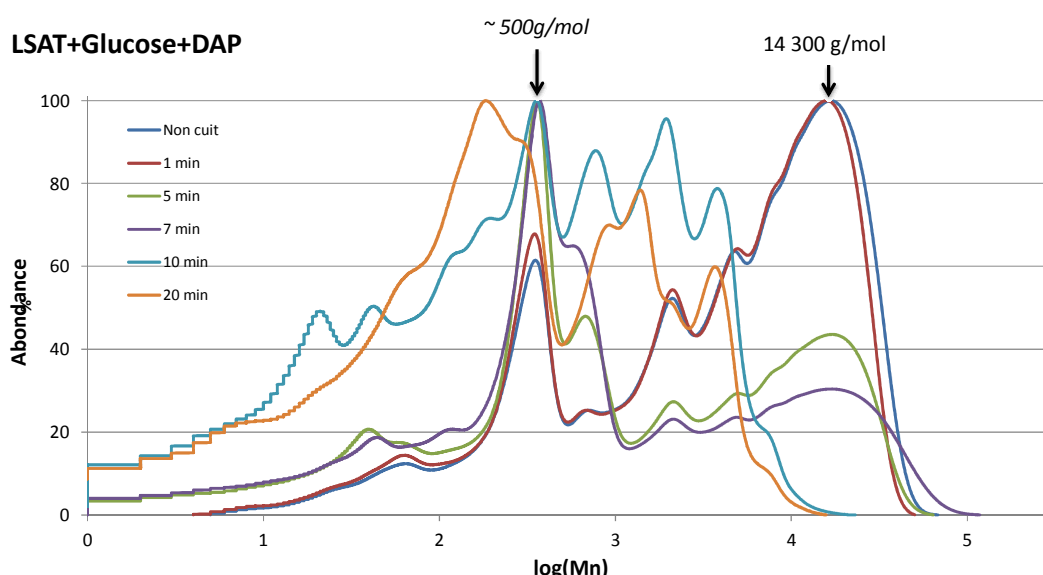


Figure 110 : Distribution moléculaire des solubles de cuisson LSAT+Glucose+DAP lors de la cuisson

Il est possible que le glucose crée un réseau dense indépendant des LS dans les premières étapes de la réaction, puis à 10 min les phénols libres réagissent avec le glucose ou ses dérivés et les LS viennent grossir les insolubles. Pour vérifier cette hypothèse, la composition des insolubles obtenus après 7 min de cuisson de la formulation LSAT+Glucose+DAP a été analysée par FT-IR/ATR (Figure 111). La bande caractéristique des groupements sulfonates à 1 200 cm⁻¹ montre que des LS sont présents dans les insolubles et donc que le glucose ne réagit pas seul pour former des mélanoidines mais que les LS sont impliqués dès le début de la formation des insolubles.

En conclusion, les phénols libres sont très probablement impliqués dans la formation des insolubles. Ils sont consommés en même temps qu'une augmentation de la masse molaire est observée. La cinétique de cuisson est influencée par la nature des lignosulfonates mais leur rôle n'est pas bien clair.

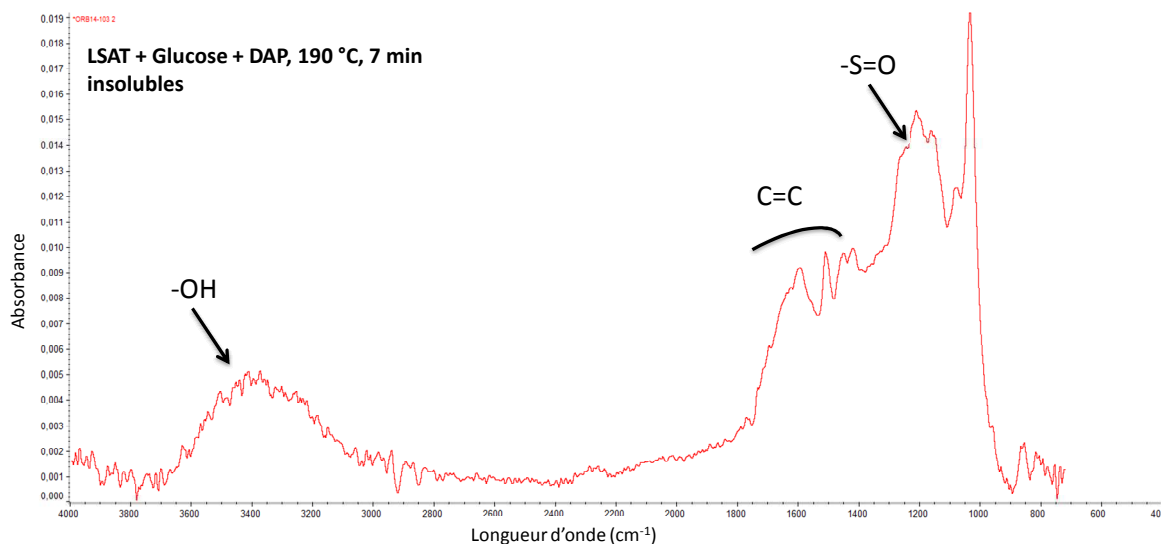


Figure 111 : FT-IR/ATR des insolubles obtenus après 7 min de la formulation LSAT+Glucose+DAP

V.B.3) Transformation des phénols-libres

Plusieurs transformations des phénols libres peuvent avoir lieu menant à différentes liaisons chimiques. La première hypothèse est la formation d'acétal entre deux alcools (phénol libre ou alcool aliphatique) et un aldéhyde réactif issu de la dégradation du glucose. La deuxième hypothèse est la formation d'ester *via* la réaction d'un alcool (phénol ou hydroxyle aliphatique) avec un acide carboxylique en milieu acide. La troisième hypothèse est la formation de méthylène quinone qui peut ensuite réagir avec des nucléophiles carbonés ou oxygénés présents dans le milieu.

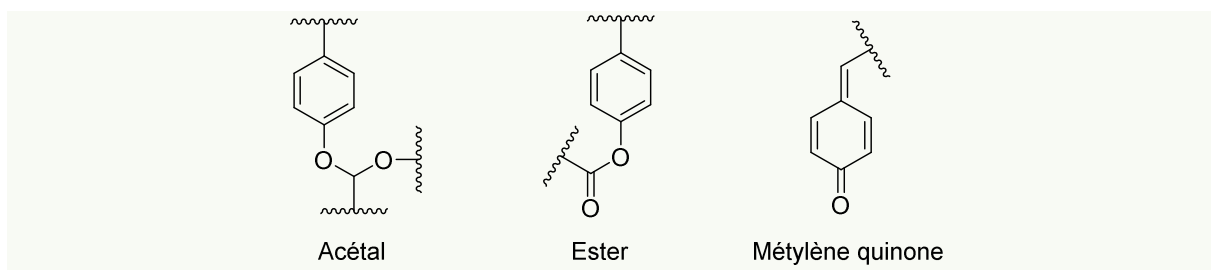


Figure 112 : Possibles transformations des phénols libres dans les LS

Si l'on cherche les signaux caractéristiques de ces espèces chimiques dans les spectres RMN et FT-IR/ATR des insolubles, des signaux de carbonyles pouvant être attribués à des esters sont visibles (voir Figure 100 et Figure 101). Mais ces signaux sont également très fréquents dans des dérivés de sucres. Il est donc difficile de discriminer s'ils appartiennent aux dérivés de glucose ou aux LS transformés.

Etat d'avancement de la compréhension du système

Les insolubles sont formés de LS et de dérivés de sucres. Leur formation est activée par la présence d'un sucre et d'une source d'ammonium qui provoquent la formation de mélanoidines *via* des réactions de Maillard. L'hypothèse d'une liaison covalente entre les phénols libres des LS et les dérivés de glucose est très probable mais pas encore vérifiée. Il est nécessaire de passer par des modèles de LS plus simples et de les faire réagir en présence de glucose ou de ses dérivés pour prouver par RMN ou par spectrométrie de masse la formation d'une liaison covalente.

V.C. Interactions avec les groupements sulfonates

Le dosage par conductimétrie, décrit et mis en place dans le Chapitre I (page 87), a permis de suivre l'évolution des groupements sulfonates lors de la cuisson.

Le dosage peut être surestimé par la présence d'autres espèces acides, notamment issues de la dégradation des sucres et par la présence de DAP. Ce dernier ne peut être éliminé lors de la préparation de l'échantillon, contrairement aux autres petits acides de type acide acétique potentiellement générés par la dégradation du Glucose (pour rappel, l'acidification de l'échantillon dans le méthanol suivie de son évaporation permet d'éliminer tous les volatiles). L'acidification de l'échantillon de solubles avant le dosage, échange néanmoins les ammoniums des phosphates par des protons pour donner de l'acide phosphorique. Ainsi cette nouvelle espèce peut échanger des protons et être détectée par conductimétrie et ainsi surestimer le dosage. Il a été montré que les ions phosphates ne sont pas impliqués dans la formation des insolubles et qu'ils se concentrent dans les solubles (voir paragraphes III.E Rôle du DAP). Ainsi, en soustrayant la quantité d'ions phosphates introduits, il est possible de s'affranchir de cette surestimation. Les résultats de quantification des groupements sulfonates sont présentés en Figure 113 et sont comparés à la quantité de soufre dosé par analyse élémentaire.

La Figure 113 montre l'évolution des groupements sulfonates lors de la cuisson de la formulation LSNaT+Glucose+DAP. Ce graphique montre que la quantité de groupements sulfonates de la formulation non cuite (LSNaT+Glucose+DAP) est du même ordre de grandeur que celle des LSNaT natifs analysés en Chapitre I avec respectivement 1,73 et $2,07 \pm 0,30$ mmol / g de solubles. La méthode de dosage semble donc adaptée même en présence de DAP et de glucose.

La Figure 113 montre également la quantité de soufre élémentaire présente dans les solubles des formulations et compare les teneurs aux quantités de sulfonates. Une adéquation entre ces deux dosages montrerait que les espèces soufrées sont exclusivement des groupements sulfonates.

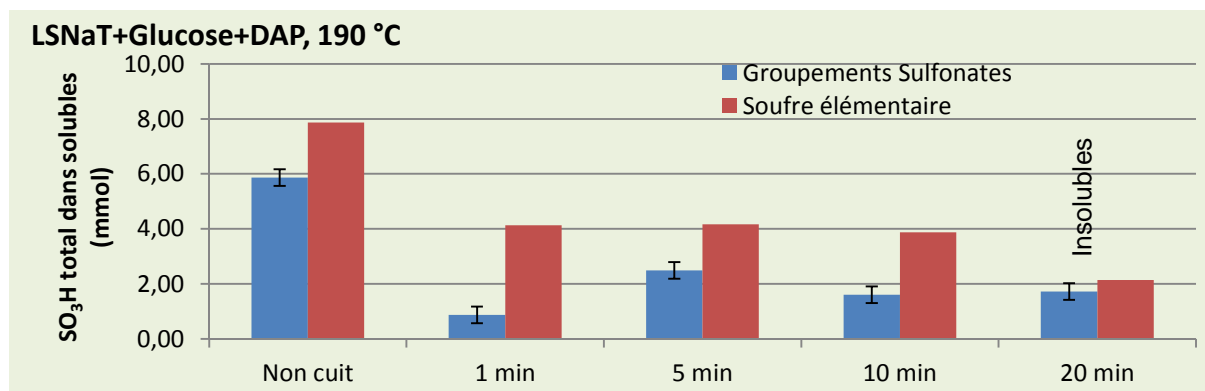


Figure 113 : Evolution des groupements sulfonates et soufre élémentaire dans les solubles de la formulation LSNaT+Glucose+DAP lors de la cuisson

Après seulement 1 min de cuisson, la quantité de groupements sulfonates (**bleu**) chute de 75 % alors que la quantité de soufre élémentaire (**rouge**) diminue seulement de 50 %. Ce résultat signifie deux choses. Premièrement que 50 % des espèces soufrées sont éliminées par dégagement gazeux au bout de 1 min de cuisson. Malgré les conditions douces (190 °C) pour prévenir la dégradation des LS (observée en ATG-IR à partir de 200 °C), le dégagement observé de SO₂ ne peut être évité. Deuxièmement, la nature des groupements sulfonates change après 1 min de cuisson. En effet, la baisse de 75 % des groupements sulfonates alors que la quantité de soufre élémentaire ne diminue que de 50 % montre que 25 % des espèces soufrées, initialement sous forme de groupements sulfonates, sont transformées en d'autres espèces non gazeuses.

La méthode conductimétrique ne permet donc pas de doser toutes les espèces soufrées mais seulement celles possédant un proton échangeable. En effet, si toutes les espèces soufrées étaient sous forme d'acides sulfoniques (après acidification de l'échantillon), il y aurait une égalité entre la quantité de soufre et les acides sulfoniques dosés. La transformation des groupements sulfonates en esters sulfoniques permettrait d'expliquer ces observations (Figure 114). Ils pourraient ainsi constituer des points de réticulation dans les LS. Cette hypothèse est à vérifier avec les modèles.

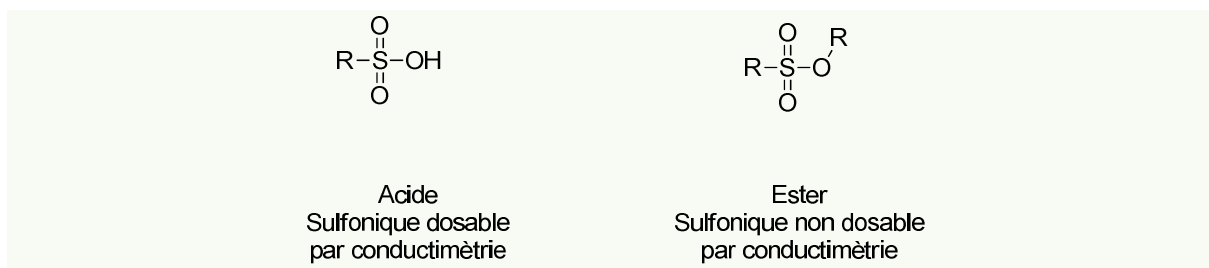


Figure 114 : Possibles structures impliquant le groupement sulfonate dans les LS

A 5 et 10 min de cuisson (Figure 113), les teneurs n'évoluent pas significativement. A 20 min de cuisson, il y a formation d'insolubles (50 % de la masse est convertie) et la quantité de soufre élémentaire diminue encore de 50 % alors que les groupements sulfonates sont stables. Ce résultat montre que les espèces sulfonées dosées par conductimétrie ne semblent pas impliquées dans la formation des insolubles dans le cas des LSNaT+Glucose+DAP.

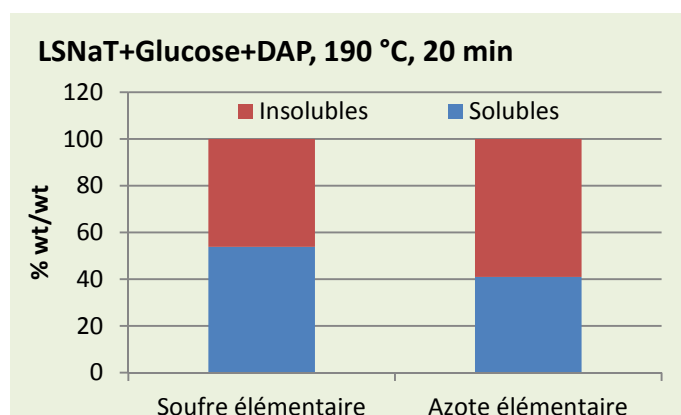


Figure 115 : Répartition de la quantité de soufre et azote élémentaire entre la partie soluble et insolubles de la formulation LSNaT+Glucose+DAP

La Figure 115 montre la répartition du soufre et de l'azote élémentaire entre les solubles et les insolubles après cuisson de la formulation LSNaT+Glucose+DAP. Les concentrations en soufre et azote sont équivalentes dans les solubles et insolubles.

Sachant que cette formulation convertie 50 % de la masse en insolubles, seulement 50 % de l'azote, majoritairement apporté par le DAP, est impliqué dans la formation des insolubles. L'ammonium du DAP, piégé dans les insolubles, montre qu'il est impliqué dans des réactions de Maillard. Or 50 % des ions ammonium ne semblent pas réagir puisqu'ils sont toujours dans les solubles. Par conséquent, il est probable que l'ammonium du DAP soit moins disponible pour réagir avec le glucose que l'ammonium apporté par les LSAT.

De même, 50 % du soufre est piégé dans les insolubles alors que 50 % de la formulation est piégée dans les insolubles. Ce résultat suggère que, la conversion des chaînes de LS en insolubles, n'est pas influencée par la richesse des espèces soufrées qu'elles portent.

Etat d'avancement de la compréhension du système

La répartition des groupements sulfonates sur les chaînes de LS ne semblent pas influencer l'implication des LS dans les insolubles. L'intérêt des groupements sulfonates semble se limiter à donner la propriété de solubilité dans l'eau au squelette carboné de la lignine. La formation de liaisons esters sulfoniques lors de la cuisson est une hypothèse qui doit être vérifiée, notamment à l'aide des modèles.

VI. Conclusion

Les études de réactivité des différentes formulations ont permis de montrer que la formation d'insolubles est activée par la présence de glucose et d'ammonium *via* des réactions de Maillard. Ces réactions mènent probablement à la formation de mélanoidines, des polymères infusibles de hauts poids moléculaire issus des produits de dégradation du glucose. Ce dernier ne réagit pas sous sa forme initiale mais *via* ses produits de dégradation. La prochaine étape de ce travail sera d'identifier quel(s) est (sont) le(s) produit(s) de dégradation qui va (vont) favoriser la formation d'insolubles.

Il a été montré que les phénols libres de LS sont impliqués dans la formation de structures polymériques et sont très probablement impliqués dans la formation des insolubles. Le contre-ion influence la cinétique de réticulation mais son mode d'action n'est pas bien clair. Enfin, les groupements sulfonates n'influencent pas la formation d'insolubles et se répartissent de façon équitable entre les solubles et les insolubles. Leur intérêt reste donc de donner la propriété de solubilité dans l'eau au squelette carboné de la lignine. La formation de liaisons esters sulfoniques lors de la cuisson est une hypothèse intéressante expliquant la disparition des groupements sulfonates et doit être vérifiée.

Afin de valider et compléter les observations déjà faites, il est nécessaire d'étudier la réactivité des LS en simplifiant le système. L'utilisation de molécules modèles simples et faciles à caractériser est une stratégie pour simplifier les études de systèmes complexes tels que les nôtres. En effet, la preuve irréfutable d'une liaison covalente *via* les phénols libres des LS n'a pas encore été établie, les analyses structurales (RMN ou MSⁿ) étant trop complexes et ne s'adaptant pas aux LS natifs. Grâce à des modèles plus simples, ces techniques devraient être plus résolutive et ainsi permettre d'infirmer ou confirmer de manière irréfutable la formation de nouvelles liaisons.

Le prochain Chapitre présente la méthodologie mise en place pour l'étude des modèles de LS et les résultats très prometteurs obtenus.

Chapitre III

Réactivité des Modèles

Sommaire

I. Mise en place des modèles de LS	121
I.A. Introduction.....	121
I.B. Design et choix des modèles.....	121
I.C. Méthodologie	122
II. Etude de la réactivité du <i>p</i>-créosol.....	123
II.A. Comportement à la cuisson	123
II.B. Rôle des dérivés du glucose.....	128
III. Etude de la réactivité du monolignol dihydroxylé.....	130
III.A. Synthèse	130
III.B. Etude du modèle GD	131
III.B.1) Comportement à la cuisson.....	131
III.B.2) Rôle des dérivés du glucose	132
III.B.3) Structure de l'ion m/z 737.....	138
III.C. Cas du modèle GDBn	140
III.C.1) Comportement à la cuisson.....	140
III.C.2) Rôle des dérivés du glucose	141
III.C.3) Structure de l'ion m/z 651.....	146
III.D. Mécanisme de déshydratation des modèles GD et GDBn	148
IV. Etude de la réactivité des monolignols sulfonés	150
IV.A. Synthèse	150
IV.B. Réactivité.....	152
V. Etude de la réactivité du dimère β-O-4.....	155
V.A. Synthèse	155
V.B. Cas du modèle BO4.....	156
V.B.1) Comportement à la cuisson.....	156
V.B.2) Rôle des dérivés du glucose	158
V.C. Cas du modèle BO4Bn	160
V.C.1) Comportement à la cuisson.....	160
V.C.2) Rôle des dérivés du glucose	162
VI. Conclusion.....	167

I. Mise en place des modèles de LS

I.A. Introduction

Les données accumulées grâce aux études de réactivités des LS donnent une vue d'ensemble sur le comportement à la cuisson des LS et du glucose. Il est clair que le glucose et l'ammonium jouent un rôle initiateur dans la formation des insolubles et qu'ils entraînent les LS à partir d'un certain stade de cuisson. Cependant, la question de la formation de liaisons covalentes entre le glucose ou ses dérivés et les LS reste entière. En effet, la complexité des LS n'a pas permis d'identifier des liaisons covalentes impliquées dans leur réticulation. Des hypothèses de réticulation ont tout de même été posées et il est nécessaire de les vérifier. C'est pourquoi, une stratégie par l'étude de molécules modèles a été mise en place, c'est-à-dire le design et la synthèse de molécules simples en laboratoire pouvant mimer la réactivité des LS.

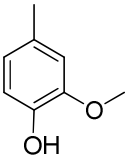
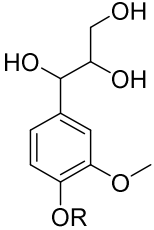
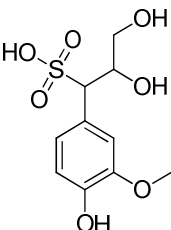
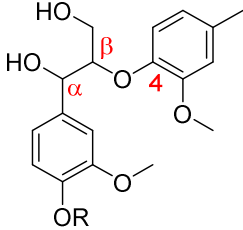
L'avantage de l'étude *via* un système modèle réside dans le contrôle des acteurs mis en jeu dans la réactivité. Par exemple, le modèle permet de s'affranchir des impuretés présentes dans les LS et de n'avoir que le système réactif, par exemple les phénols libres qui ont été identifiés comme potentiellement impliqués dans la réticulation. Ainsi, l'analyse et l'interprétation des résultats seront simplifiées. L'important est de bien *designer* les modèles pour qu'ils soient ensuite extrapolables aux LS natifs.

I.B. Design et choix des modèles

Pour mimer au mieux les LS, six modèles moléculaires ont été conçus avec une complexité structurale croissante (Tableau 12). La réactivité des groupements chimiques spécifiques des LS, c'est-à-dire phénol libre, groupements méthoxy, groupements sulfonates mais aussi la chaîne aliphatique en *para* du phénol a été étudiée séparément.

Le premier modèle étudié est le *p*-créosol et présente uniquement un phénol libre. Ses positions *ortho* et *para* sont substituées respectivement par un groupement méthoxy et méthyle. Ce modèle permet de mimer uniquement le comportement du phénol libre du guaiacol de la lignine, l'unité la plus abondante dans les LS de Tembec. Le deuxième modèle est un monolignol G dihydroxylé (**GD**) mimant l'unité primaire non sulfonée des LS permettant d'étudier l'action de la chaîne aliphatique en *para* sur la réactivité du phénol. Ce modèle a également été développé en présence de son phénol protégé (**GDBn**) afin de mesurer l'implication du phénol libre dans la réactivité. Ainsi, l'action de la chaîne seule, pourra être étudiée. Le troisième modèle est un modèle de monolignol G sulfoné en position α (**G-SO₃H**). Ce modèle, qui représente l'unité G sulfonée la plus abondante dans les LS, est sans doute le modèle le plus proche de la réalité des LS. Enfin, le quatrième modèle représente la liaison la plus abondante dans la lignine et les LS, la liaison β -O-4 (**BO4**). Lors de la cuisson des LS, il est suspecté que ces liaisons puissent se rompre et générer des carbocations réactifs susceptibles d'évoluer et de réticuler. Ce modèle comprend une unité *p*-créosol reliée par une liaison β -O-4 à une unité de type **GD**. Par conséquent, si cette liaison se rompt, comme observée dans les LS, l'évolution des deux modèles, déjà étudiés séparément, devrait être similaire et faciliter l'interprétation des résultats. De même, ce modèle a également été développé en présence de son phénol protégé (**BO4Bn**) afin de mesurer l'implication du phénol libre dans la réactivité.

Tableau 12 : Structures et intérêts des six modèles de LS

<i>p</i> -Créosol	Monolignol dihydroxylé	Monolignol sulfoné	Dimère β -O-4
	 <p>GD R : H GDBn R : Bn</p>	 <p>G-SO₃H</p>	 <p>BO4 R : H BO4Bn R : Bn</p>
<p>Etude de l'action du phénol libre.</p> <p>Noyau aromatique uniquement substitué en position <i>ortho</i> et <i>para</i> pour mimer les noyaux guaiacyles de la lignine</p>	<p>Etude de la réactivité du noyau aromatique possédant en <i>para</i> une chaîne polyhydroxylée avec un phénol libre ou protégé par un groupement benzyle.</p>	<p>Etude d'un modèle sulfoné en α sur la chaîne latérale mimant une unité des LS.</p> <p>L'influence d'un groupement sulfonate sur la réactivité pourra être évaluée</p>	<p>Dimère β-O-4 représentant la liaison la plus abondante dans les LS avec son phénol libre ou protégé.</p> <p>Cette liaison a été identifiée comme se cassant lors de la cuisson des LS.</p>

I.C. Méthodologie

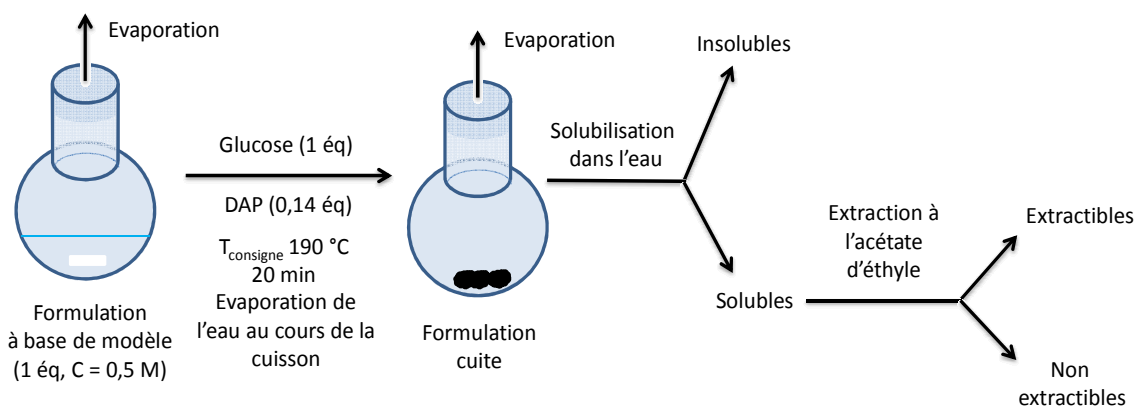


Figure 116 : Méthodologie pour les études de réactivité des modèles

Les études de réactivité des modèles ont été faites dans des ballons sous agitation. Les premiers tests, réalisés à reflux d'eau, n'ont pas permis la formation d'insolubles et donc une reproduction acceptable des conditions en coupelle. Par conséquent, les réactions ont été réalisées en milieu ouvert, permettant l'évaporation de l'eau et la formation d'insolubles. En effet, le fait de garder de l'eau dans le système perturbe sa réactivité et limite, en particulier, les réactions de déshydratation des sucres équivalentes à celles observées lors des études en coupelle avec les LS.

Pour se placer dans des conditions favorables à la formation de liaisons covalentes, les modèles ont été mis en quantité stœchiométrique par rapport au glucose ou à ses dérivés. Le DAP a été utilisé en

quantité catalytique de la même manière qu'en coupelle. Enfin, les milieux réactionnels ont été placés en milieu acide (pH = 4,1 avec HCl) pour se mettre dans les conditions de pH proches de celles des formulations à base de LSAT.

Les modèles ont été cuits à une température de consigne de 190 °C pendant 20 min. La montée en température de l'appareillage a été comptée dans les 20 min de cuisson. De l'eau distillée a été utilisée comme solvant pour solubiliser les réactifs, mais dans certains cas, le modèle n'étant pas soluble, un mélange eau / éthanol l'a remplacée.

Une fois la solution refroidie, l'échantillon est repris dans l'eau et des fractions de solubles et d'insolubles sont obtenues. Les bilans massiques n'ont pas été faits pour des raisons pratiques. En effet, la séparation des solubles et insolubles n'était pas simple et la manipulation de faibles quantités aurait entraîné des marges d'erreurs importantes sur les bilans massiques. Ces études ont donc un but uniquement analytique et la quantification des espèces générées lors des cuissons n'a pas été faite, mais seulement appréciée de façon qualitative.

Enfin, pour simplifier l'analyse des solubles, la phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle pour obtenir une fraction organique extractible (phase organique) et une fraction non extractible (phase aqueuse).

II. Etude de la réactivité du *p*-créosol

II.A. Comportement à la cuisson

La première étude concerne la cuisson du *p*-créosol et du glucose en présence de DAP. Cette réaction génère des insolubles mais également une fraction soluble extractible en milieu organique.

La totalité des solubles a été analysée par GC-MS après silylation. Le chromatogramme (Figure 117) permet d'identifier certaines espèces formées lors de la cuisson. Cette technique a permis de mettre en évidence la formation de certains produits de dégradation du glucose tel que du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), plusieurs lactones dont la majoritaire est une γ -lactone, des traces de δ -lactone, de glucose résiduel et de déoxyfructosazine. De nombreux autres pics non identifiés sont également présents.

Les produits de dégradation dans les solubles, identifiés en GC-MS, ont ensuite été cherchés dans les spectres RMN HSQC afin d'apprendre à les reconnaître dans toutes les autres études de réactivité (modèles et LS). Il faut noter que, dans ces conditions, le glucose ne se transforme pas totalement contrairement aux études faites avec les LS. Il est fréquent d'observer du stéarate et du palmitate, deux contaminants, en GC-MS.

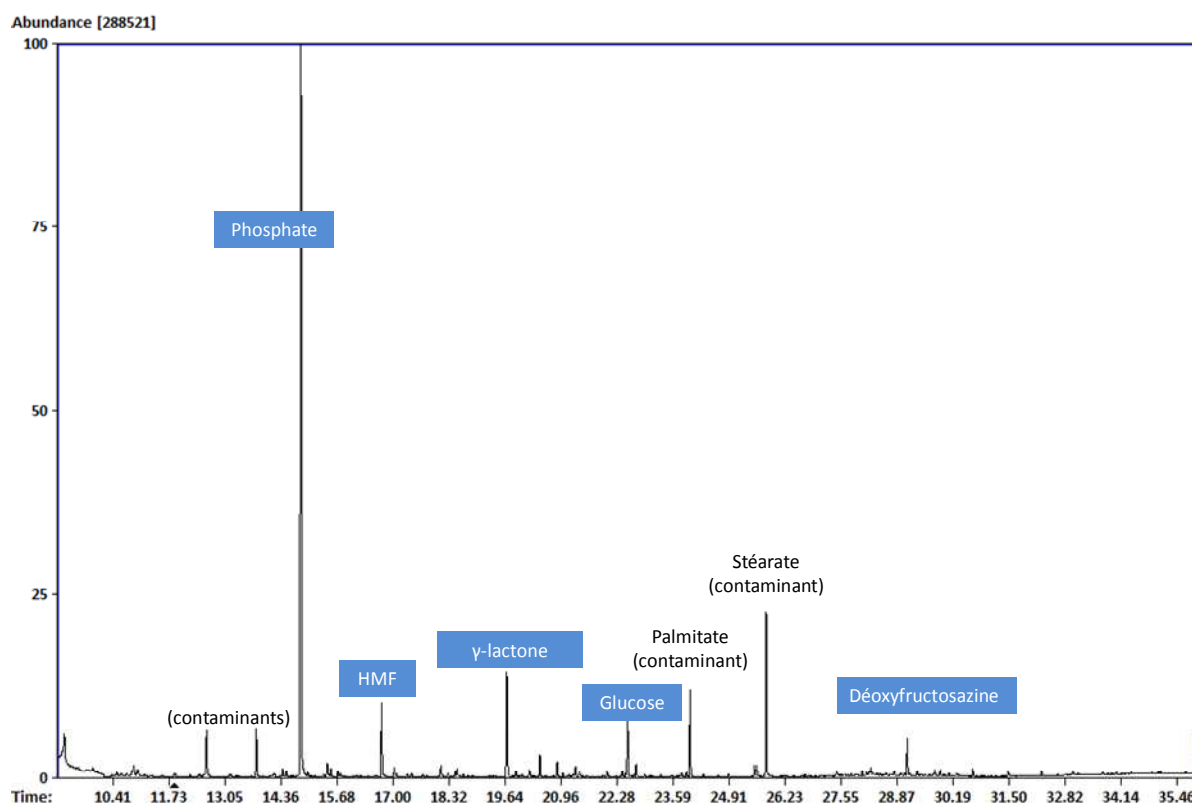


Figure 117 : Analyse GC-MS des solubles silylés après cuisson du système Créosol+Glucose+DAP

Sur le spectre RMN HSQC de la fraction soluble non extractible (phase aqueuse) (Figure 119), il est possible de détecter le HMF (**orange**), la γ -lactone sous forme de deux isomères (**vert**), ainsi que la déoxyfructosazine (**rose**). Cette dernière est caractéristique de la réaction de Maillard et est la preuve que le produit d'Amadori, se forme entre l'ammonium du DAP et le glucose. Le glucose résiduel est visible grâce au signal caractéristique de son proton anomérique. On notera également la présence de deux protons anomériques (un vers (5 ; 90) ppm et l'autre vers (4,3 ; 100) ppm), traduisant la mutarotation du D-glucose, utilisé dans les formulations, en L-glucose suite au traitement thermique. Les conditions de cuisson des modèles reproduisent donc bien la cuisson en coupelle.

Une hypothèse de formation de la γ -lactone *via* la cyclisation du produit d'Amadori est proposée en Figure 118. La lactone peut être obtenue après cyclisation du produit d'Amadori sous forme furanose suivie d'une élimination de méthylamine.

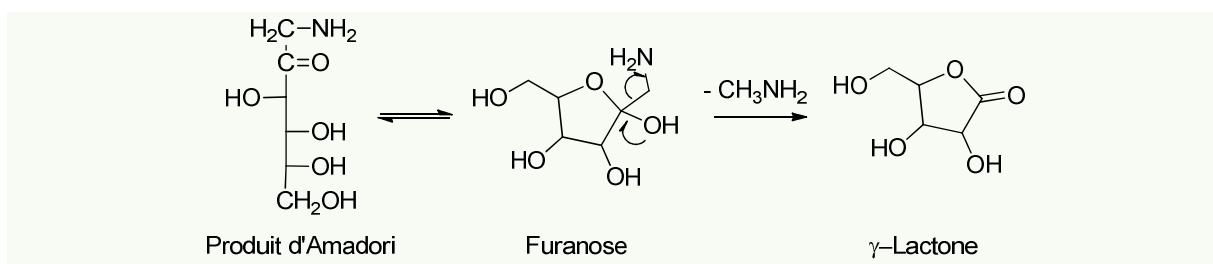


Figure 118 : Hypothèse de formation d'une γ -lactone

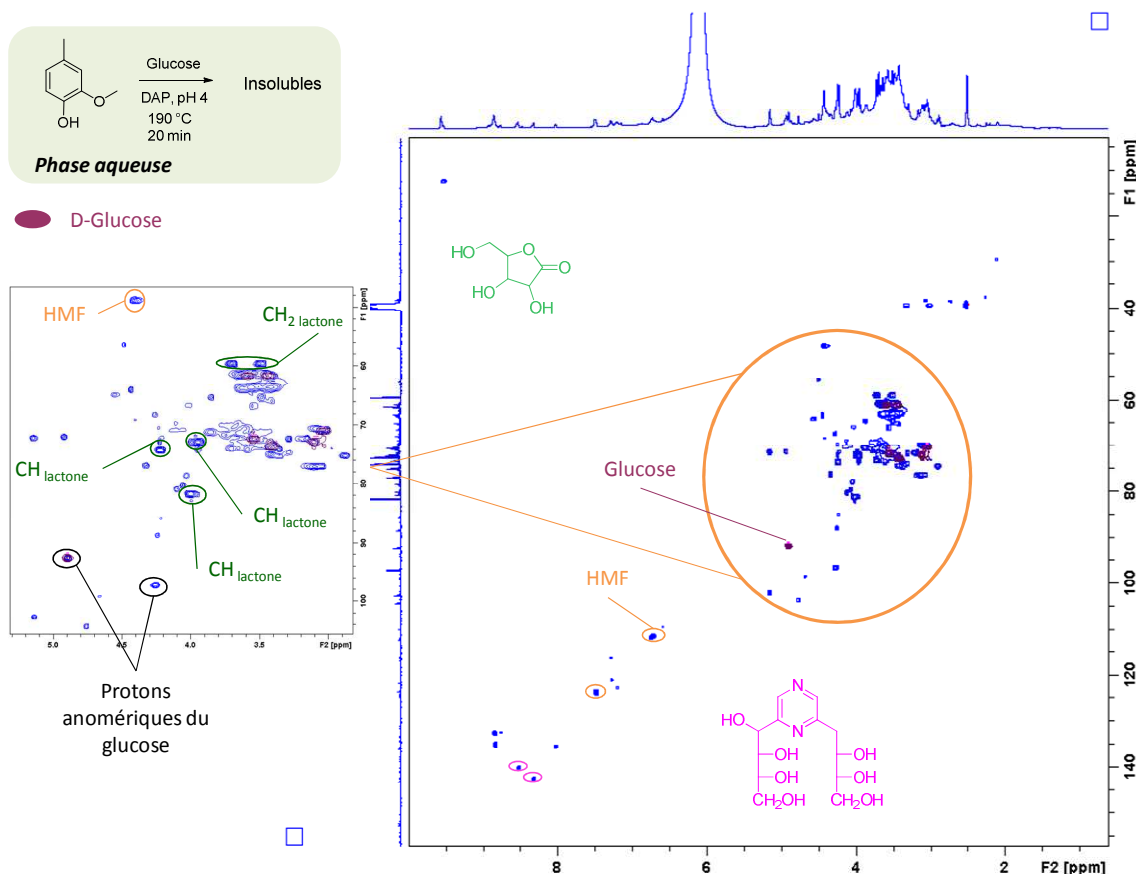


Figure 119 : Superposition des spectres RMN HSQC des solubles non-extractibles du système Créosol+Glucose+DAP (bleu) et celui du D-Glucose (violet)

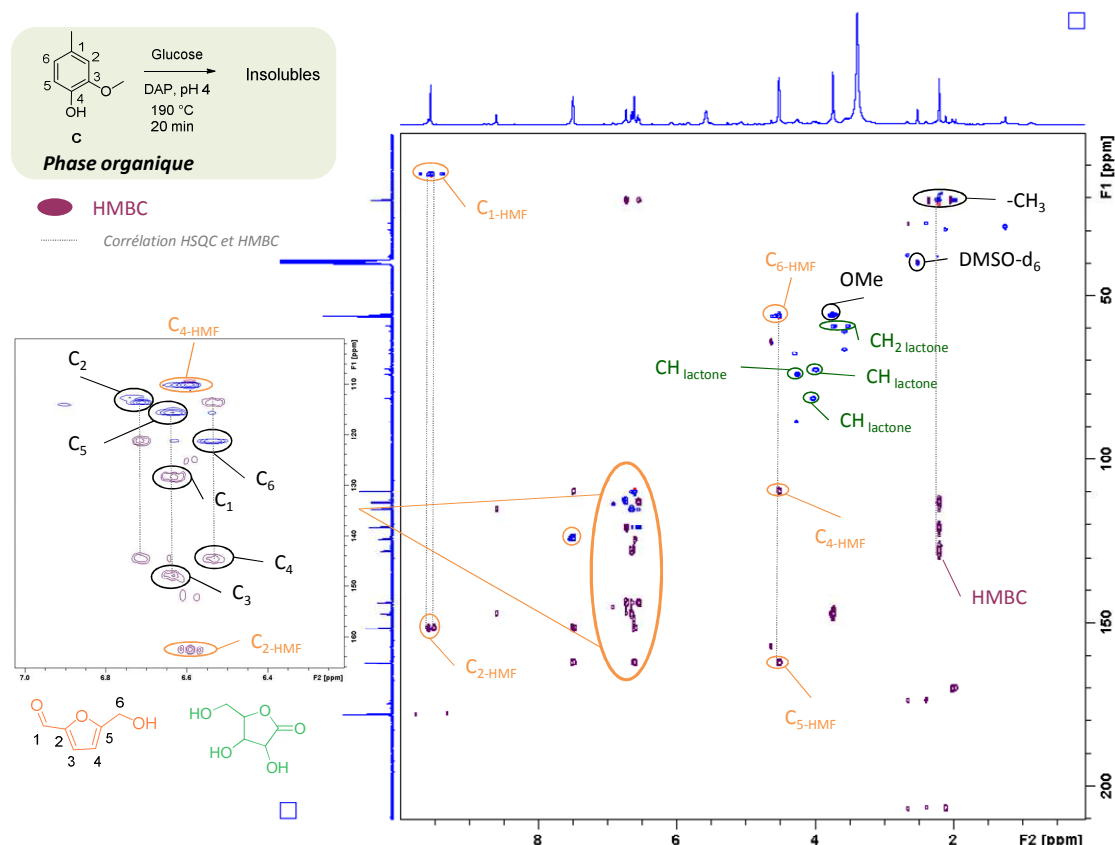


Figure 120 : Superposition des spectres RMN HSQC (bleu) et HMBC (violet) des solubles extractibles du système Créosol+Glucose+DAP

Dans les solubles extractibles (phase organique), le spectre HSQC (Figure 120) révèle la présence de *p*-créosol (**noir**), de HMF (**orange**) et de γ -lactone (**vert**). Toujours sur la Figure 120, la HMBC (**violet**) a été superposée sur la HSQC (**bleu**) et permet d'identifier l'environnement chimique des signaux C-H observés en HSQC *via* des corrélations $^2J_{CH}$ et $^3J_{CH}$. La HMBC permet ainsi d'observer les carbones quaternaires du HMF et du *p*-créosol et leur environnement chimique.

La HMBC (**violet**) du HMF permet de révéler deux carbones en position 2 (**C₂-HMF**) qui corrélerent avec deux aldéhydes non équivalents. Ceci montre que lors de la cuisson, le HMF est capable de se dimériser en formant une liaison éther entre ces deux hydroxyles laissant deux aldéhydes libres pour réagir (Figure 121).

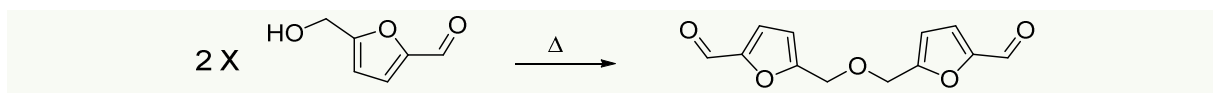


Figure 121 : Réaction de dimérisation du HMF

La HMBC ne révèle pas de nouveaux carbones aromatiques quaternaires du *p*-créosol (Figure 122) qui traduiraient un nouveau couplage aryle. De plus, ils corrélerent parfaitement en HSQC, ce qui prouve que les carbones aromatiques du *p*-créosol ne réagissent pas pendant la réaction et qu'il n'y a pas de réactions de couplage en position C₂, C₅ ou C₆.

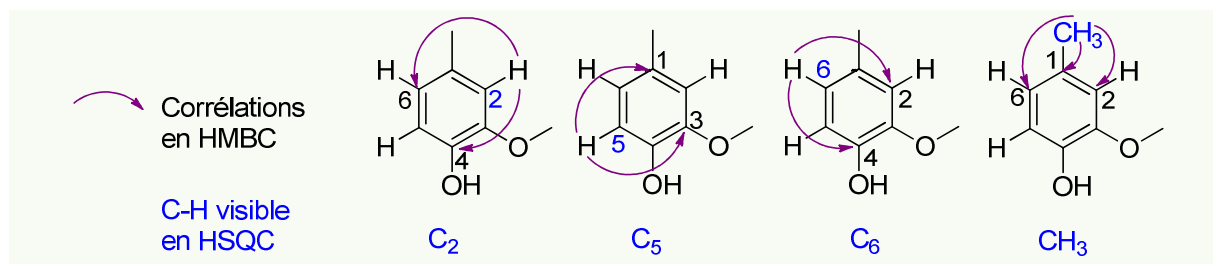


Figure 122 : Corrélations HSQC et HMBC observées sur le *p*-créosol dans les solubles extractibles Créosol+Glucose+DAP

Afin de confirmer que ce couplage ne peut pas avoir lieu, une réaction prolongée du *p*-créosol et du glucose a été faite dans des conditions de réaction de type résol, c'est-à-dire, à pH 10, à reflux dans l'eau pendant 3 h. Le spectre RMN ^{13}C (Figure 123) montre le *p*-créosol inchangé.

Le phénol du *p*-créosol ne réagit donc pas comme une molécule de phénol classique pour initier des réactions de type novolaque ou résol. Les positions C_3 et C_1 substituées ne permettent pas au *p*-créosol d'avoir la réactivité d'une molécule de phénol.

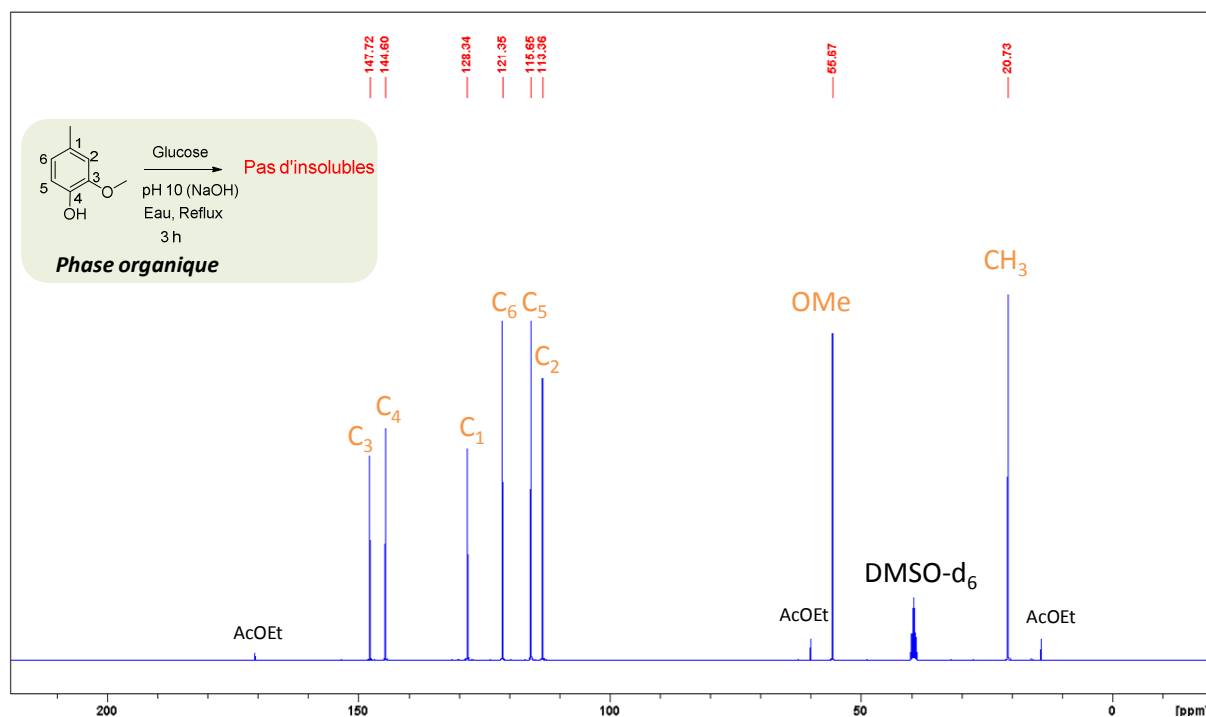


Figure 123 : Spectre RMN ^{13}C des solubles extractible de la réaction de type résol avec le créosol et le glucose

Pour conclure, cette première étude de réactivité a permis d'écarter l'hypothèse d'une réaction du *p*-créosol suivant des mécanismes de types novolaque ou résol avec le glucose dans les conditions étudiées. Quel que soit le pH, le glucose et le DAP sont les seuls acteurs dans la formation des insolubles. A pH acide, le glucose se dégrade suivant 4 voies majoritaires qui ont pu être également identifiées dans les réactions avec les LS (chapitre II). Le schéma des voies de dégradation est de nouveau présenté en Figure 124.

Lors des cuissons avec le *p*-créosol ou les LS, le glucose ne réagit probablement pas sous sa forme initiale pour former des insolubles mais *via* ses produits de dégradations observés à pH acide. Le

devenir de ces intermédiaires de dégradation est donc une question primordiale pour comprendre la formation des insolubles aussi bien avec les modèles que les LS.

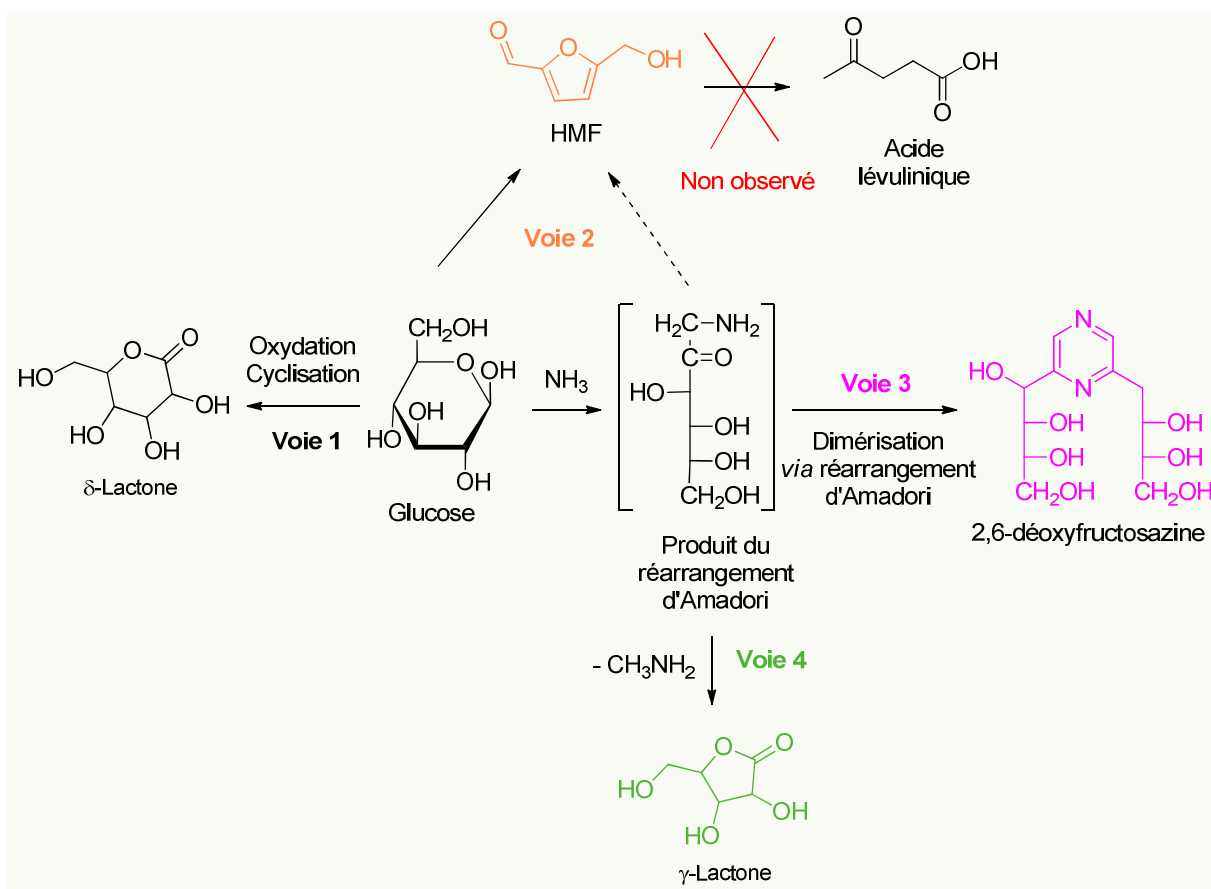


Figure 124 : Voies de dégradation du glucose identifiées par GC-MS et RMN dans les conditions de cuisson utilisées

II.B. Rôle des dérivés du glucose

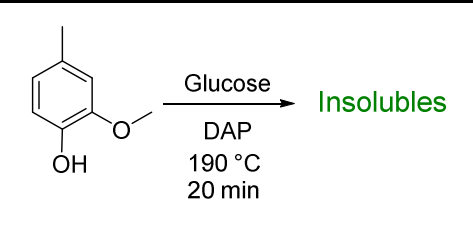
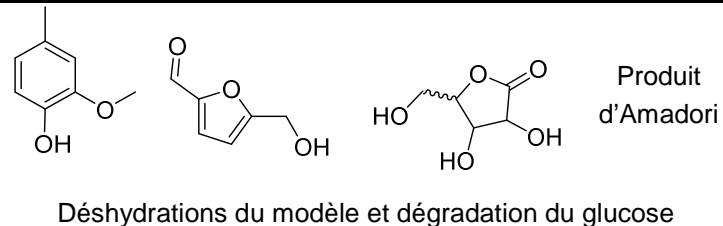
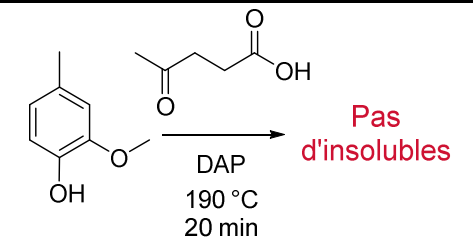
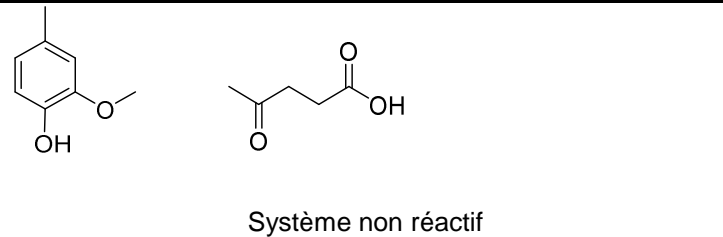
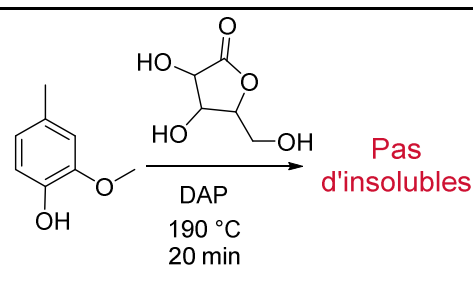
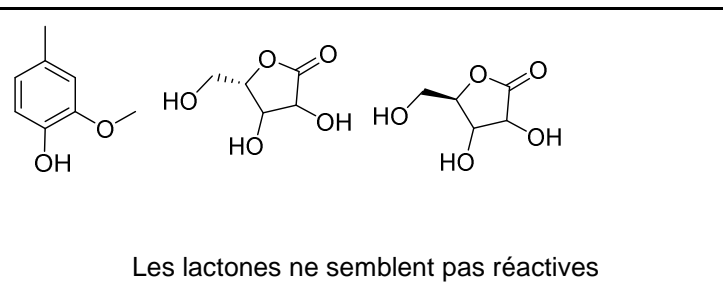
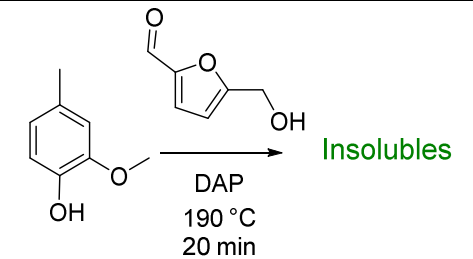
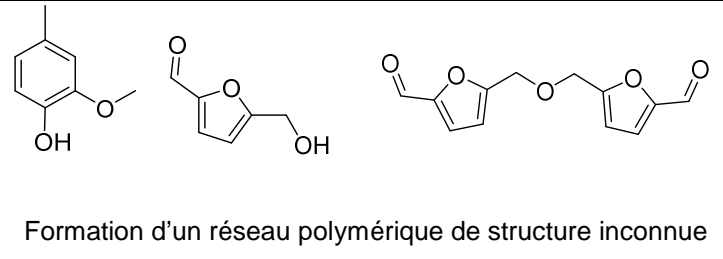
Des études de réactivités ont donc été menées directement avec les produits de dégradation du glucose et le *p*-créosol. La D-(+)- γ -ribonolactone commerciale a été utilisée pour mimer la γ -lactone identifiée par GC-MS. Des essais avec l'acide lévulinique ont également été menés. En effet, l'acide lévulinique est un produit de dégradation du glucose obtenu à un stade avancé. Bien qu'il n'ait pas été détecté dans nos réactions, il nous semblait intéressant de vérifier sa réactivité dans le système. En effet, si sa cinétique de réaction se trouvait très rapide, il est possible qu'il n'ait pas pu être détecté dans les solubles. Enfin, le HMF, produit également commercial, a pu être étudiée directement avec le *p*-créosol. Le Tableau 13 résume toutes les études faites avec le *p*-créosol et les espèces identifiées après réaction par GC-MS et RMN.

La réaction avec l'acide lévulinique et le *p*-créosol ne donne pas d'insolubles et ne génère pas de co-produits traduisant des changements structurels des réactifs. L'acide lévulinique n'est donc pas réactif dans les conditions de l'étude. De plus, n'étant pas observé dans les solubles Créosol+Glucose+DAP ni dans ceux des LS, il est désormais certain que l'acide lévulinique ne se forme pas et n'intervient pas dans la formation d'insolubles dans nos conditions de cuisson. L'étude de sa réactivité ne sera donc pas poursuivie avec les autres modèles.

La réaction avec la ribonolactone et le *p*-créosol ne forme pas d'insolubles. L'analyse en GC-MS des solubles montre la présence de deux lactones possédant une masse identique. La ribonolactone s'isomérise donc sous l'action de la chaleur *via* un équilibre entre sa forme ouverte et fermée. Malgré une ouverture du cycle, cette lactone ne réagit pas avec le *p*-créosol.

La réaction entre le HMF et le *p*-créosol, quant à elle, forme des insolubles. Le HMF n'est pas totalement transformé mais de nombreux produits de dégradation sont visibles en GC-MS et RMN. Parmi eux, le dimère de HMF précédemment observé. Les signaux des carbones aromatiques du *p*-créosol restent inchangés en RMN et aucun produit de condensation n'a pu être démontré entre le HMF et le *p*-créosol. Les insolubles semblent uniquement issus de l'homopolymérisation du HMF.

Tableau 13 : Résumé des études de réactivités faites avec le *p*-créosol

Réactions	Produits identifiés en GC-MS et RMN
 <p>Glucose DAP 190 °C 20 min</p> <p>Insolubles</p>	 <p>Produit d'Amadori</p> <p>Déshydrations du modèle et dégradation du glucose</p>
 <p>DAP 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>Système non réactif</p>
 <p>DAP 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>Les lactones ne semblent pas réactives</p>
 <p>DAP 190 °C 20 min</p> <p>Insolubles</p>	 <p>Formation d'un réseau polymérique de structure inconnue</p>

En conclusion, cette première étude avec le *p*-créosol a permis de mettre en place la méthodologie de cuisson des modèles et de montrer que les phénols substitués en *ortho* et *para* ne réagissent pas suivant des mécanismes de types résol ou novolaque en présence d'aldéhyde libre (HMF ou glucose). Le glucose réagit suivant des réactions de Maillard et se dégrade en produits réactifs. Le devenir de ces produits de dégradation et leur implication dans la formation d'insolubles doivent également être étudiés.

Etat d'avancement de la compréhension du système

Les structures de type *p*-créosol, c'est-à-dire avec un phénol libre et une position *ortho* et *para* substituées, ne sont pas aussi réactifs que la molécule de phénol non substituée, même en présence d'aldéhyde (HMF et glucose). Ainsi, les mécanismes de type résol et novolaque ne peuvent pas avoir lieu dans nos conditions. La formation d'insolubles n'est pas gouvernée par la seule présence de phénol libre et d'aldéhydes dans les systèmes étudiés.

III. Etude de la réactivité du monolignol dihydroxylé

III.A. Synthèse

Les synthèses des modèles **GD** et **GDBn** ont été mises au point et réalisées au laboratoire suivant le schéma réactionnel présenté en Figure 125. Cette synthèse en cinq étapes permet d'obtenir un modèle de monolignol dihydroxylé avec un rendement global de 44 %. La première étape est une oléfination de Wittig de la vanilline commerciale pour donner le férulate d'éthyle **1** avec un ratio 98:2 *E/Z* et un rendement de 97 %. Le phénol de ce férulate d'éthyle est ensuite protégé par benzylolation avec un rendement de 80 %, suivie d'une réduction au DiBAL-H pour donner le monolignol G protégé **GBn** avec un rendement de 90 %. La double liaison est ensuite dihydroxylée *via* une dihydroxylation de Sharpless pour obtenir le modèle monolignol dihydroxylé benzylé **GDBn** avec un rendement de 88 %. Enfin, ce dernier est hydrogéné en présence de palladium sur charbon pour obtenir le monolignol G dihydroxylé **GD** correspondant avec un rendement de 72 %.

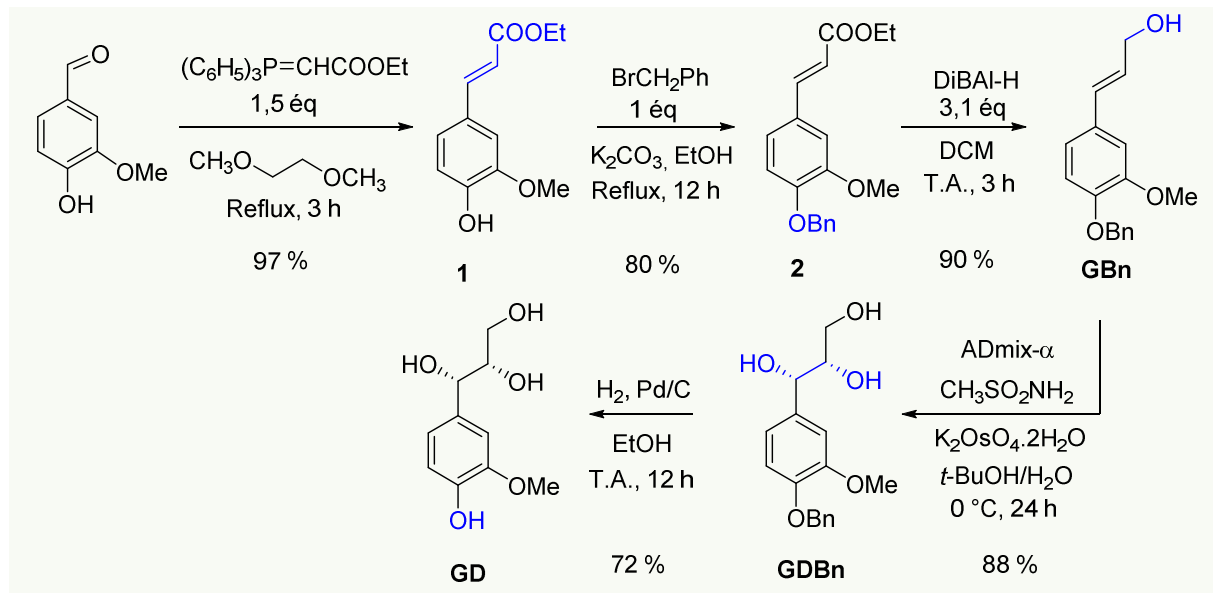


Figure 125 : Synthèse des modèles monolignols dihydroxylés GD et GDBn

III.B. Etude du modèle GD

III.B.1) Comportement à la cuisson

La réaction GD+Glucose+DAP donne des insolubles ce qui traduit la formation d'un réseau polymérique dense. Il est clair qu'une partie de ce réseau est issue des réactions de Maillard entre l'ammonium et le glucose. Si ce réseau implique également le modèle **GD**, des marqueurs de condensation devraient être observés dans les fractions solubles.

Le spectre RMN ^{13}C des solubles est présenté en Figure 126. Un signal à 210 ppm montre la présence d'une fonction carbonyle de type cétone. En effet, sous l'action de la cuisson, la chaîne alkyle du modèle monolignol dihydroxylé **GD** se déshydrate pour donner une cétone en position β de la chaîne alkyle. Cette nouvelle cétone sera appelée **GDCO**. Sa formation passe par la déshydratation de la position α menant à la formation d'une méthylène quinone. Ce mécanisme de déshydratation sera discuté un peu plus loin (voir page 148).

Le modèle **GD** a, dans un premier temps, été cuit seul en présence de DAP (GD+DAP) afin de vérifier son comportement à la cuisson. Il en résulte la formation de quelques insolubles. Cette appréciation de la quantité d'insolubles est purement qualitative. Il se forme beaucoup moins d'insolubles que dans le cas du GD+Glucose+DAP, mais suffisamment pour le qualifier d'insolubles. Ces quelques insolubles traduisent la capacité du modèle à s'homopolymériser. Ce modèle est donc déjà très réactif par nature. De plus, il se déshydrate pour donner la cétone correspondante **GDCO**. Cette déshydratation est donc intrinsèque au modèle et résulte du traitement thermique. Elle est probablement importante dans l'homopolymérisation.

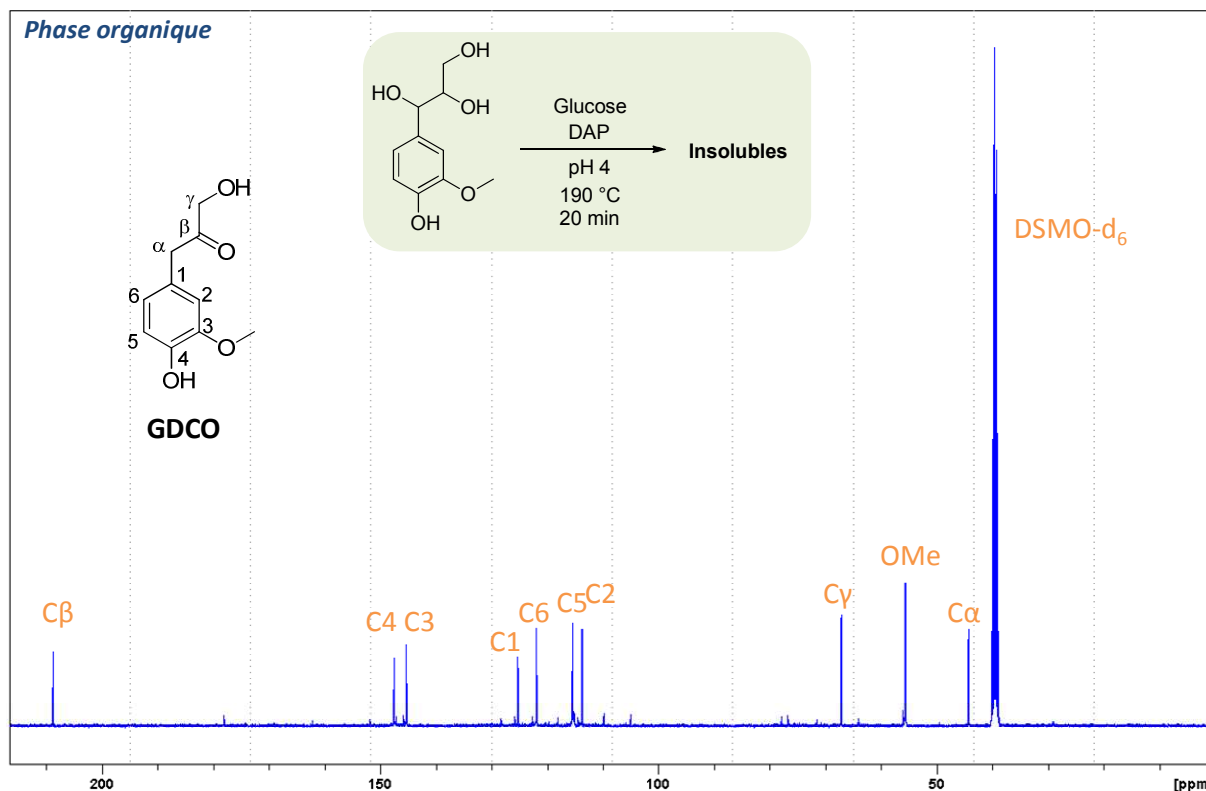
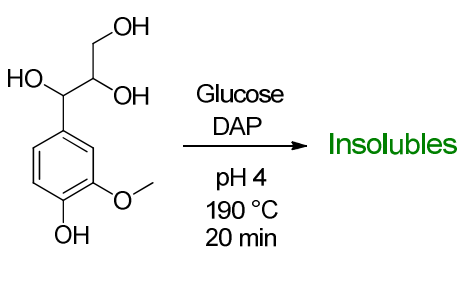
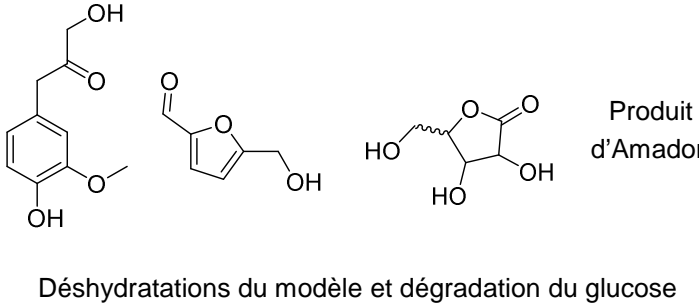
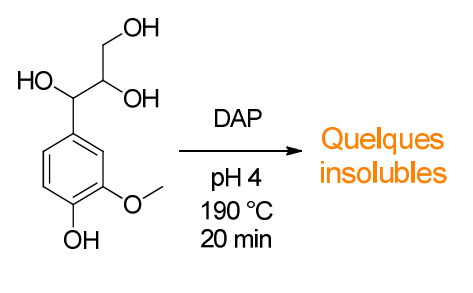
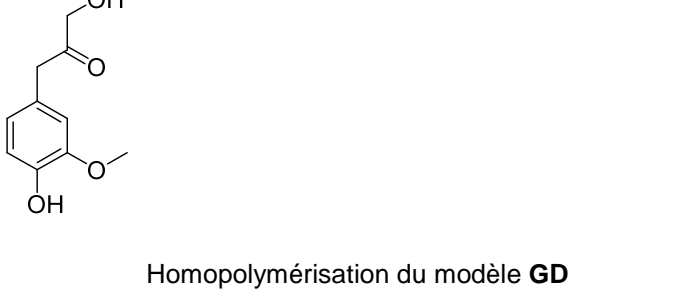
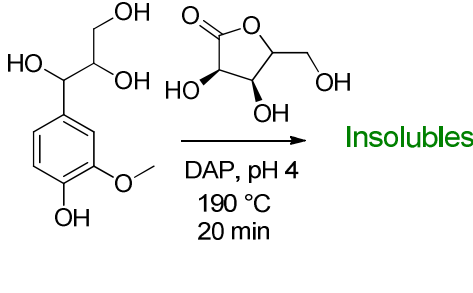
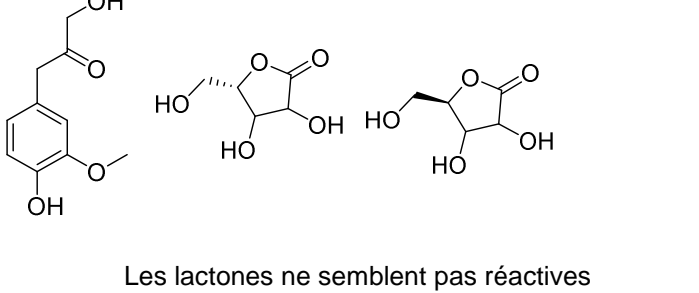
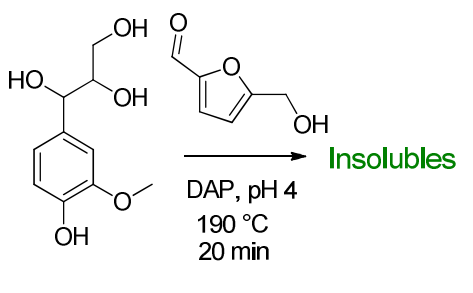
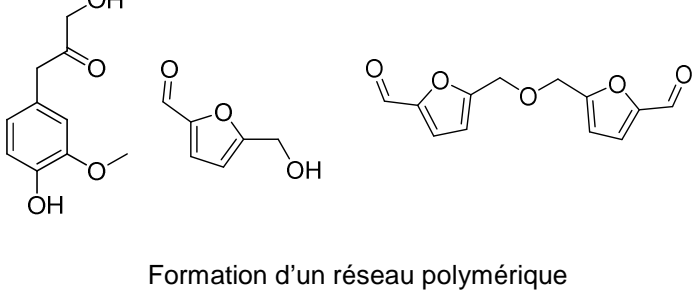


Figure 126 : Spectre RMN ^{13}C des solubles extractibles de la réaction GD+Glucose+DAP

III.B.2) Rôle des dérivés du glucose

L'analyse en HSQC (non présentée) de GD+Glucose+DAP montre que le glucose se comporte de la même manière qu'avec le *p*-créosol et se décompose partiellement en HMF, γ -lactone et déoxyfructosazine. C'est pourquoi, la réactivité des produits de dégradation vis-à-vis du modèle **GD** a été étudiée. Les conditions et résultats sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Résumé des études de réactivités faites avec le monolignol dihydroxylé GD

Réactions	Produits identifiés en RMN et LC-MS ³
 <p>Glucose DAP pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Insolubles</p>	 <p>Produit d'Amadori</p> <p>Déshydratations du modèle et dégradation du glucose</p>
 <p>DAP pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Quelques insolubles</p>	 <p>Homopolymérisation du modèle GD</p>
 <p>DAP, pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Insolubles</p>	 <p>Les lactones ne semblent pas réactives</p>
 <p>DAP, pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Insolubles</p>	 <p>Formation d'un réseau polymérique</p>

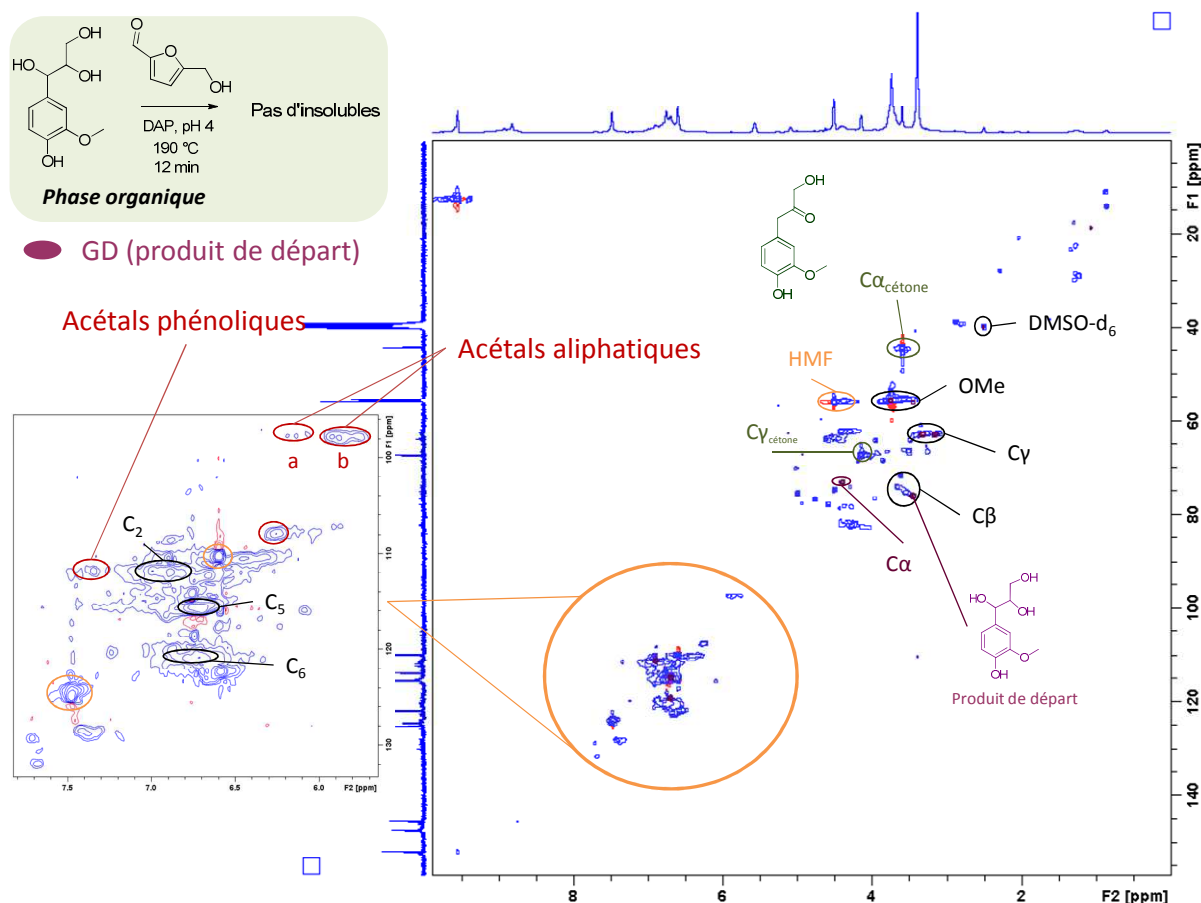


Figure 127 : Superposition des spectres HSQC des solubles après réaction de GD+HMF+DAP (bleu) et du modèle GD (violet) non cuit

La réaction entre la ribonolactone et le modèle **GD** donne des insolubles en faible quantité. La déshydratation du modèle est de nouveau observée. Cependant, la lactone reste inchangée et aucune liaison impliquant de liaisons covalentes entre elle et le modèle n'a pu être mise en évidence. La lactone s'isomérise mais ne réagit pas. Elle ne semble donc pas impliquée dans la formation des insolubles.

La réaction du HMF avec le modèle **GD** forme des insolubles en grande quantité. La déshydratation du modèle **GD** est également observée dans ce cas avec la formation de la cétone **GD**. La cuisson pendant 20 min convertit quasiment la totalité de la masse introduite en insolubles. Par conséquent, l'analyse des solubles est limitée. C'est pourquoi, une cinétique a été faite afin de choisir le temps de cuisson optimal pour initier la polymérisation sans produire trop d'insolubles et ainsi avoir des solubles à analyser. Un point à 12 min permet d'obtenir un début d'insolubles et de maximiser la formation d'oligomères solubles.

Le spectre HSQC présenté en Figure 127 permet d'identifier des autres signaux d'intérêt non présents dans le produit de départ. Notamment, deux types de signaux d'acétals sont détectés. Le premier entre (5,8 - 6,2 ; 100) ppm est attribué à des acétals aliphatiques tandis que le deuxième vers (7,2 ; 110) ppm est attribué à des acétals phénoliques. La formation d'acétals est le résultat d'une condensation entre un aldéhyde et un ou deux alcools. Cette réaction peut avoir lieu aussi bien en milieu acide que basique.

L'alcool est apporté par le modèle et l'aldéhyde par le HMF ou le réarrangement acétoïne de **GDCO**. En effet, la forme cétonique du modèle **GD**, (**GDCO**), peut se réarranger pour donner un aldéhyde en position γ (Figure 128). Par conséquent, cet aldéhyde peut à son tour réagir avec un hydroxyle du milieu et donner une autre structure acétal non équivalente en RMN.

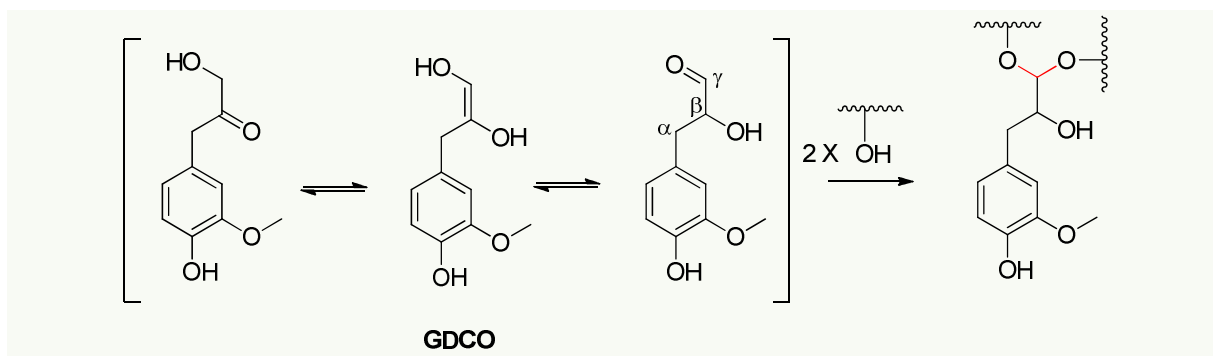


Figure 128 : Possible réarrangement acétoïne de la forme cétonique **GDCO** menant à la formation d'un aldéhyde en position γ

L'observation d'acétal phénolique est donc très prometteuse et constitue une preuve de formation de nouvelles liaisons pouvant impliquer les phénols libres des motifs lignine dans les conditions de cuisson.

La Figure 129 montre les deux types de liaisons acétals possibles impliquant le HMF et le modèle **GD**. Ces signaux d'acétals ne sont pas visibles lors de la réaction **GD+Glucose+DAP**. Ils ne sont sans doute pas assez majoritaires pour pouvoir être détectés. De plus, la faible masse de solubles disponibles lors de la réaction avec le **GD+Glucose+DAP** ne facilite pas leur détection.

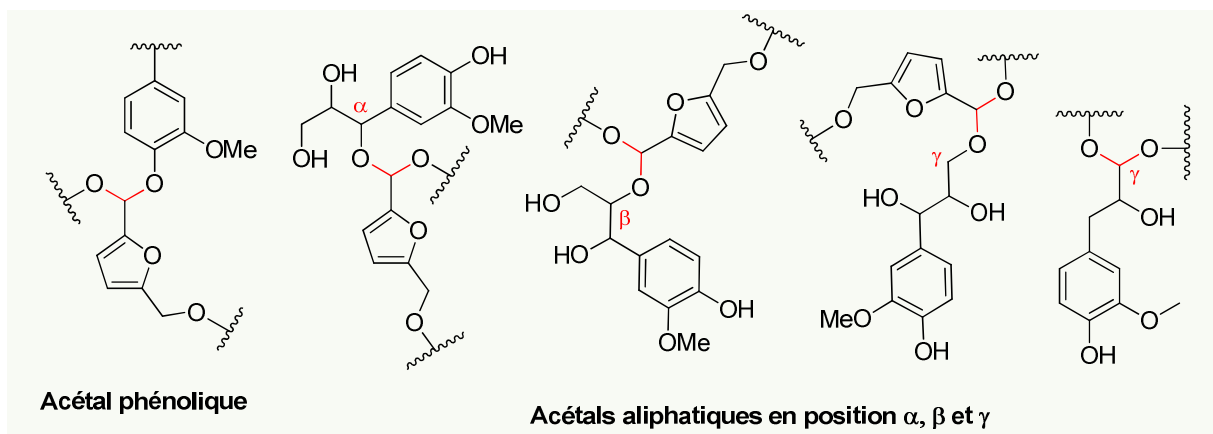


Figure 129 : Position possible du HMF sur le modèle **GD** via une fonction acétal

Parmi les signaux d'acétals aliphatiques, deux groupes distincts sont détectés (**a** et **b**) ce qui signifie que ces deux groupes d'acétals n'ont pas le même environnement chimique. Le modèle possède plusieurs hydroxyles sur la chaîne aliphatique qui, en réagissant avec le HMF, peuvent former trois acétals différents, non équivalents en RMN (Figure 129).

La RMN permet donc de détecter la formation de nouvelles fonctions qui peuvent être le résultat d'une condensation entre le HMF et le modèle **GD**. Pour confirmer l'hypothèse que ces liaisons acétals impliquent une condensation entre le modèle **GD** et le HMF, et non des condensations entre modèles

uniquement, la fraction soluble après 12 min de réaction a été analysée par chromatographie liquide couplée à une spectrométrie de masse (LC-MSⁿ) équipée d'un piège d'ions (ion trap).

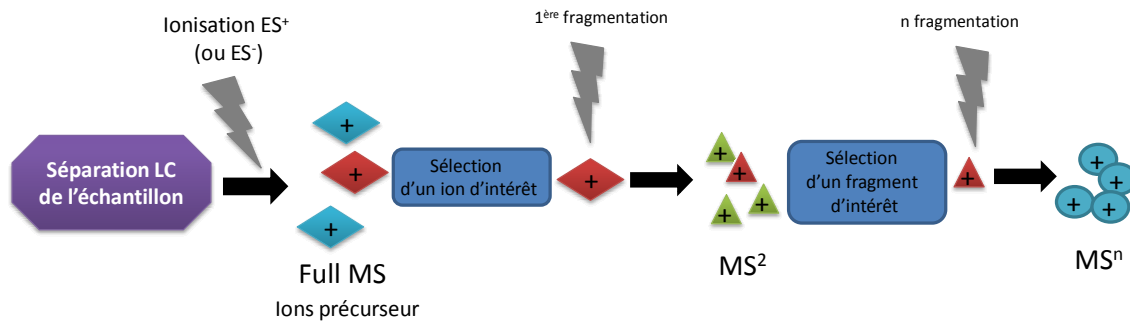


Figure 130 : Démarche analytique utilisée pour les analyses en LC-MSⁿ

Afin de permettre la compréhension des résultats de LC-MSⁿ qui vont suivre, la Figure 130 présente la démarche des analyses mises en place par LC-MSⁿ. L'échantillon est premièrement séparé par un procédé chromatographique en phase liquide (LC). En sortie de chromatographie, l'échantillon est détecté par spectroscopie UV et spectromètre de masse (MS) de type piège à ion (ion trap) muni d'une source d'ionisation par électrobuliseur (ESI) qui nous permet de détecter des ions en mode positif (ESI⁺) et négatif (ESI⁻), et de faire notamment des MSⁿ. Premièrement, la masse ionise l'échantillon (Full MS) et génère des ions chargés positivement ou négativement selon le mode d'ionisation utilisé. Lors d'une deuxième analyse, un ion d'intérêt présent dans le full MS peut-être sélectionné et fragmenté une première fois (MS²) pour générer des ions fils. De même, des ions fils d'intérêts peuvent être isolés et fragmentés, à leur tour, une énième fois (MSⁿ). Cependant, plus la fragmentation est poussée, plus le signal se raréfie. En analysant chaque fragmentation, il est alors possible de prouver la structure de l'ion précurseur. Pour qu'une fragmentation soit valable, il est nécessaire que l'ion père et les fragments fils identifiés soient au même temps de rétention.

La Figure 131 présente le profil LC des solubles de la réaction GD+HMF+DAP détecté par UV (haut) et TIC (Total Ion Courant), c'est-à-dire la somme totale des ions présents au cours de l'éluion (milieu). Parmi tous les ions détectés, un est particulièrement abondant, l'ion m/z 737 (bas). Lorsqu'il est indiqué un ion particulier sur le chromatogramme, cela veut dire que l'abondance montrée ne correspond qu'à la réponse spécifique de cet ion (filtre). Plus il y a de signal dans le TIC, plus l'ion est abondant. L'abondance d'un ion ne renseigne pas sur l'abondance du produit dont il est issu dans le mélange (chaque produit répond différemment en MS), mais facilite l'analyses par fragmentation successives (MSⁿ).

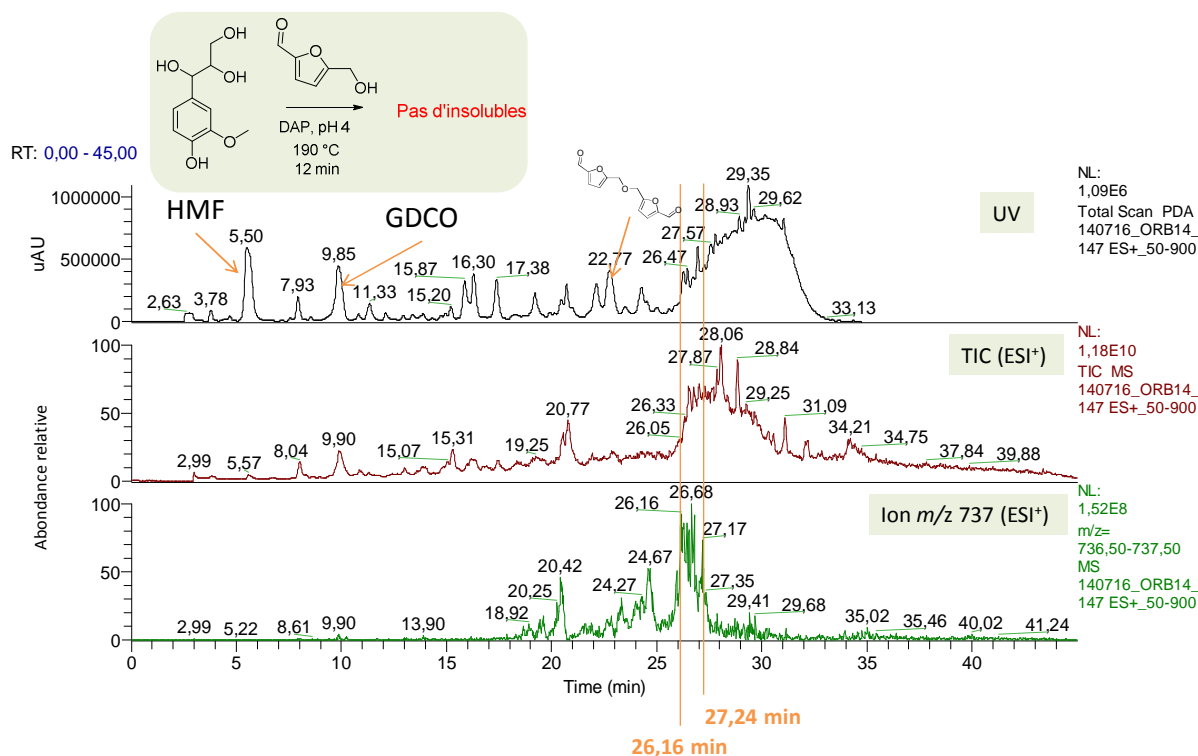


Figure 131 : Chromatogrammes des solubles de GD+HMF+DAP analysés par LC-MS : UV (haut), TIC (milieu), réponse de l'ion m/z 737 (bas)

Le profil UV montre qu'il y a beaucoup de nouvelles espèces (nombreux pics) et qu'il est difficile de bien les séparer (Figure 131). Le chromatogramme UV confirme la présence de HMF et de la cétone **GDCO** après 12 min de réaction du système GD+HMF+DAP (Figure 131). Vers 22,77 min, le dimère de HMF est identifié par LC-MS, structure également confirmée par RMN (Figure 121). Lors de la cuisson, le HMF est donc capable de se condenser pour former une liaison éther entre ses deux alcools laissant deux aldéhydes libres pour réagir.

Le chromatogramme spécifique de l'ion m/z 737 montre que celui-ci est abondant dans le TIC de l'échantillon (bas). Ses fragmentations en MS^2 et MS^3 ont été étudiées au temps de rétention de 26,16 min et 27,24 min et sont présentées en Figure 132.

A 26,16 min (Figure 132), la MS^2 de l'ion m/z 737 (MS^2 737) donne un fragment de m/z 611 qui correspond à une perte de masse de 126. La MS^3 du fragment m/z 611 (MS^3 737-611) génère ensuite une perte de 196. Le résumé des fragmentations de l'ion m/z 737 est présenté en Figure 133.

Les masses de 126 et 196 correspondent respectivement à la masse du HMF et du modèle **GD** sous sa forme déshydraté **GDCO**. La perte successive de 126 et 196 montre que l'ion m/z 737 est une condensation du HMF avec le modèle **GD** prouvant qu'il y a bien une liaison covalente entre le modèle monolignol dihydroxylé **GD** et le HMF.

A 27,24 min, l'ion m/z 737 se fragmente suivant le même schéma, mais avec premièrement une perte de masse de 196 suivie d'une perte de 126. La différence de temps de rétention montre que ces deux ions m/z 737 sont des isomères.

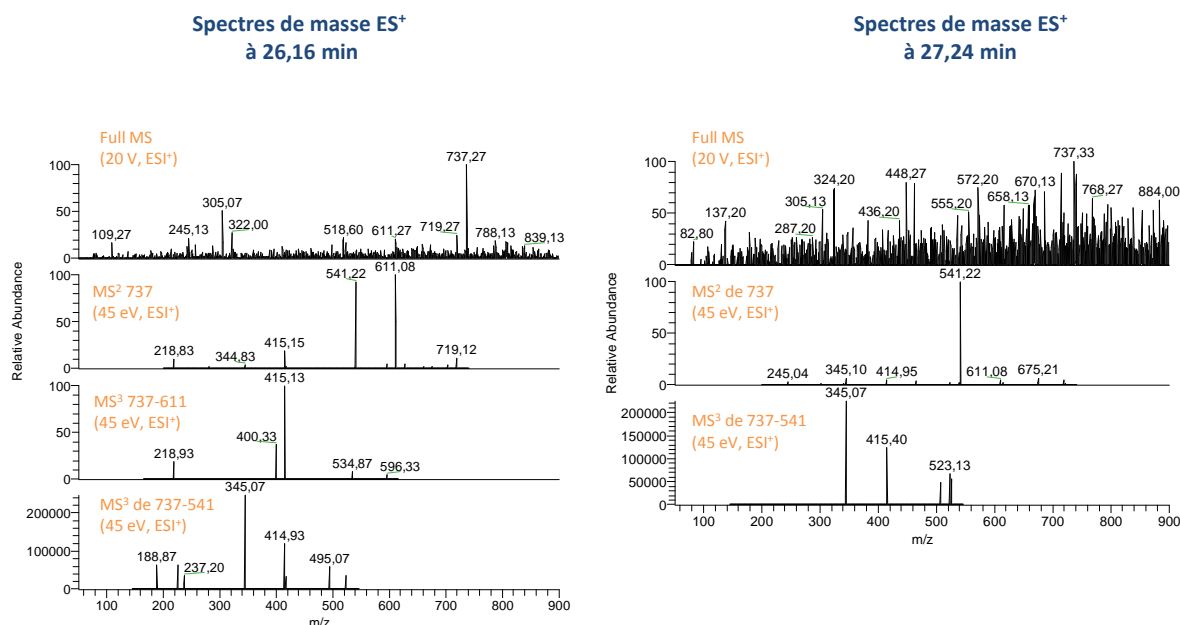


Figure 132 : Spectres de masse à 26,16 min (gauche) et 27,24 min (droite)

L'observation de ces condensats prouve que des structures de types guaiacols peuvent réagir avec le HMF pour donner des structures polymériques. Par conséquent, les LS sont potentiellement capables de réagir et de créer des liaisons covalentes avec le HMF issu de la dégradation du glucose lors de la cuisson. Cependant, il est maintenant nécessaire d'identifier en RMN les marqueurs de ces condensats et de démontrer leur présence dans les solubles de cuisson des LS afin de valider cette hypothèse.

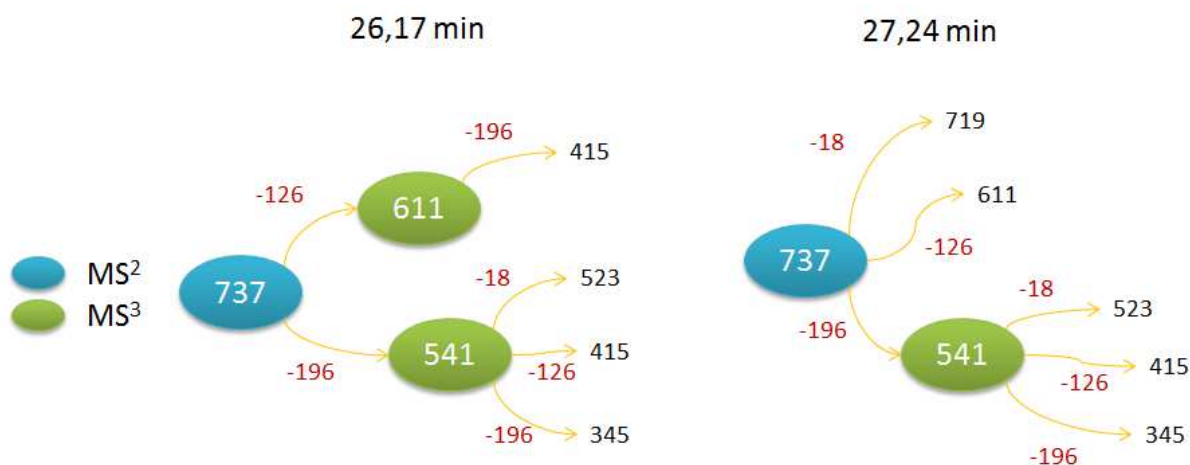


Figure 133 : Fragmentations observées en LC-MSⁿ (ESI⁺) des solubles de la réaction GD+HMF+DAP à 26,16 min et 27,24 min

Afin d'identifier les marqueurs de ce couplage, l'idéal serait de pouvoir dessiner la structure de l'ion m/z 737. Grâce à la combinaison des données RMN et des fragmentations MSⁿ, il est possible de discuter de sa structure.

III.B.3) Structure de l'ion m/z 737

Toujours à 26,16 min, l'ion m/z 737 peut également perdre en premier 196 à la place de 126 pour donner une masse de m/z 541 (Figure 133). Ce dernier peut ensuite se fragmenter en m/z 523, m/z 415 ou m/z 345, des masses correspondantes à des pertes de 18, 126 et 196 respectivement. Ceci montre que l'ion m/z 737 est composé d'au moins une unité HMF et de deux unités modèle **GD**. Or, l'addition d'une unité HMF et de deux unités **GD** donne une masse de 518. Pour atteindre une masse de m/z 737, il est supposé qu'un troisième modèle **GD** est impliqué. L'ion m/z 737 est donc probablement composé d'une unité HMF et de trois unités **GD**.

Les liaisons impliquées entre les trois modèles **GD** de l'ion m/z 737 ne peuvent pas être rigoureusement connues avec les données que nous disposons. D'après les résultats RMN, elles pourraient être des liaisons éther ou acétal, mais en aucun cas des liaisons aryles. La Figure 134 montre la diversité des points d'accroche du modèle **GD** menant à une perte de masse de 196. La formation d'une liaison éther en position α du noyau aromatique semble la plus probable. En effet, la déshydratation amène la formation d'un carbocation stabilisé *via* une méthylène quinone qui peut être attaquée par n'importe quel nucléophile présent dans le milieu. Le réarrangement acétoïne permet la formation d'aldéhyde en position γ et donc une possible liaison acétal (Figure 128). Ces possibilités rendent la position β peu disponible pour créer des liaisons de condensation. Enfin, le phénol reste toujours réactif et peut être impliqué dans d'autres liaisons.

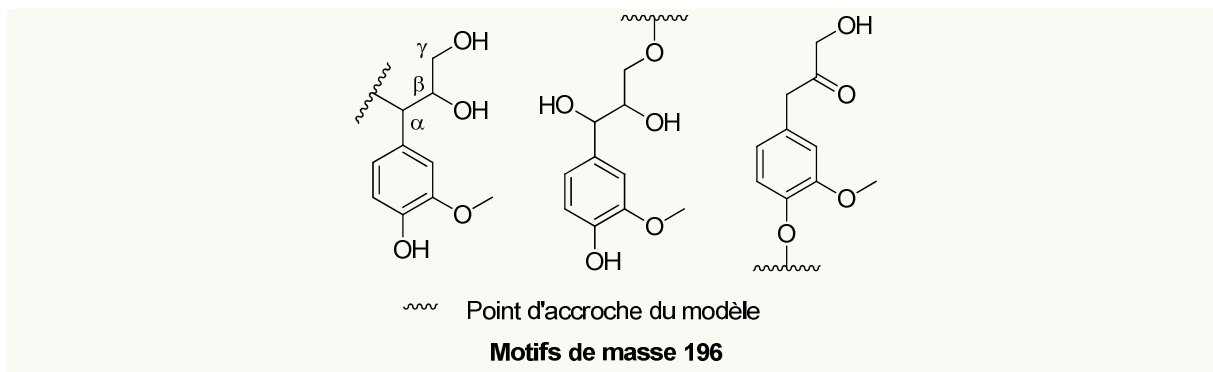


Figure 134 : Possibles points d'accroche du modèle GD conduisant à une perte de masse de 196

Considérons maintenant la liaison au niveau du HMF. Pour avoir une perte de 126, il est nécessaire que le HMF conserve ces trois oxygènes lors de la fragmentation. Il peut être lié *via* des liaisons éthers, esters ou acétal. Des liaisons éthers sont facilement envisageables et corrélerent avec de nombreux signaux RMN de CH_2 vers (4 ; 70) ppm. En revanche la liaison ester est écartée car, aucun signal caractéristique de carbonyles n'a été détecté en RMN (vers 170 ppm en ^{13}C).

La symétrie de la liaison éther fait qu'elle se fragmente généralement aussi bien d'un côté que de l'autre de l'oxygène. Dans le cas du HMF, deux fragments stables peuvent être obtenus (Figure 135) et des pertes de 126 et 109 (ou 110 selon le mode d'ionisation) devraient être observées. Or, dans le cas de l'ion m/z 737, la perte de 109 n'est pas observée. Il est donc fort probable que l'ion m/z 737 ne possède pas de HMF lié par une liaison éther.

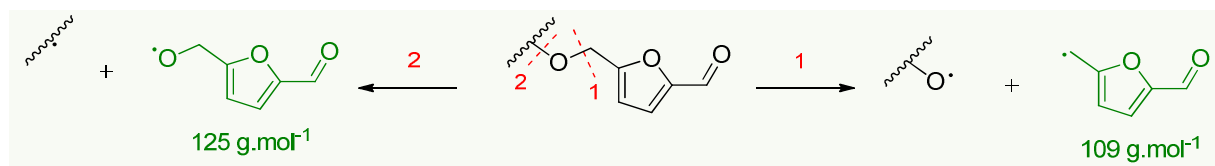


Figure 135 : Les deux fragmentations possibles de la liaison éther chez le HMF

La deuxième piste de réflexion est la formation de liaisons acétals, observées en RMN. Pour confirmer une liaison acétal en MS, il est nécessaire d'avoir deux fragmentations pour libérer du HMF. Or, le HMF est libéré dès la première fragmentation de l'ion m/z 737. Par conséquent, pour avoir une liaison acétal, il est nécessaire de faire l'hypothèse que l'ion m/z 737 soit un fragment obtenu en source issu de la première rupture d'une liaison acétal. Le radical généré peut se réarranger en ester comme décrit sur la Figure 136. Cette fragmentation est valable à la fois pour des acétals aliphatique et phénoliques.

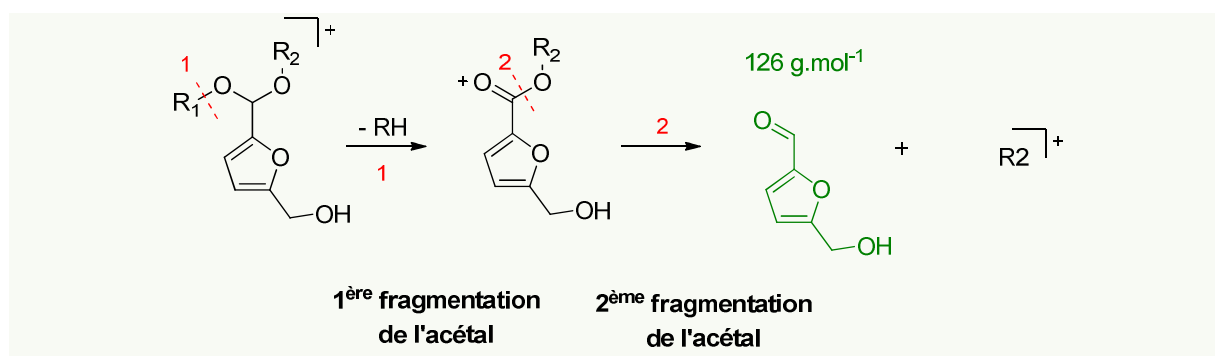


Figure 136 : Possible fragmentation d'acétal phénolique (ESI⁺)

Des liaisons acétals entre le modèle et le HMF peuvent donc expliquer les fragmentations de l'ion m/z 737 observé. Cette fragmentation ne génère qu'une perte de 126, contrairement à celle de la liaison éther qui génère une perte de 126 et 109. Par conséquent, il est fort probable que l'ion m/z 737 soit lui-même un fragment obtenu dans la source et qu'il possède une liaison acétal entre le HMF et le modèle **GD**.

La position du HMF sur le modèle est plus complexe à définir. Les trois modèles **GD** peuvent être liés entre eux soit en position phénolique, α , β ou γ . Un autre ion m/z 737 détecté à 27,24 min se fractionne suivant le même schéma que celui à 26,17 min (Figure 131 et Figure 132). Ceci montre que ces deux ions de même masse sont probablement des isomères. Il n'y a donc pas une structure mais des structures de condensation possibles entre le modèle **GD** et le HMF. Une écriture schématique de l'ion m/z 737 est proposée en Figure 137.

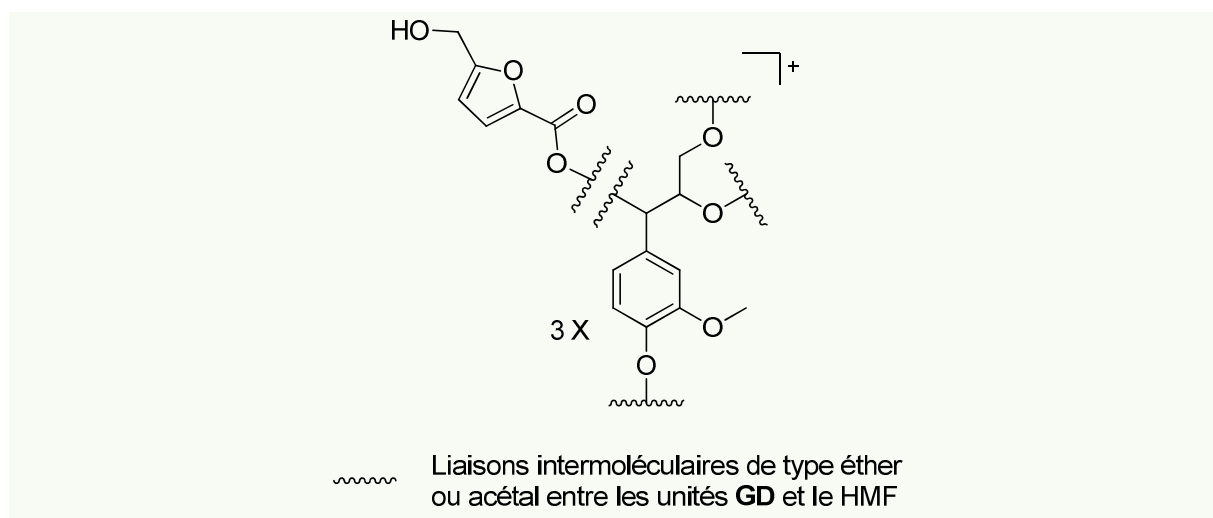


Figure 137 : Représentation schématique de l'ion m/z 737

Etat d'avancement de la compréhension du système

Lors de la cuisson, les structures de type monolignol dihydroxylé (**GD**), polymérisent et créent des produits de condensation avec le HMF, un aldéhyde obtenu après dégradation thermique du glucose. Ces produits de condensation peuvent se former *via* des liaisons éthers, acétals aliphatiques et phénoliques. Ce type de comportement peut expliquer la disparition des phénols libres des LS lors de la cuisson.

III.C. Cas du modèle GDBn

Les mêmes études ont été réalisées sur le modèle dihydroxylé avec son phénol protégé par un groupement benzyle **GDBn**. Le groupement benzyle est très stable dans les conditions de cuisson et empêche la réaction du phénol. Ainsi, l'influence de la chaîne alkyle seule sur la réactivité du modèle pourra être étudiée.

III.C.1) Comportement à la cuisson

La réaction du monolignol benzylé **GDBn** avec le glucose crée quelques insolubles, traduisant une polymérisation du système. En effet, la multiplicité des signaux des carbones aromatiques en RMN traduisent la présence de formes polymériques dans les solubles de GDBn+Glucose+DAP.

Le spectre RMN ^{13}C des solubles extractibles de la réaction GDBn+Glucose+DAP, présenté en Figure 138, montre un signal de carbonyle à 210 ppm confirmant la déshydratation du modèle sous sa forme cétonique, dénommée **GDBnCO**. Le phénol n'est donc pas nécessaire pour observer cette déshydratation. Un signal d'acétal à environ 100 ppm est également visible ce qui n'avait jamais été observé jusqu'ici en RMN ^{13}C 1D, laissant penser que cette liaison est abondante. De même le glucose évolue de façon similaire avec la formation de HMF, de déoxyfructosazine et de lactones (visibles en HSQC).

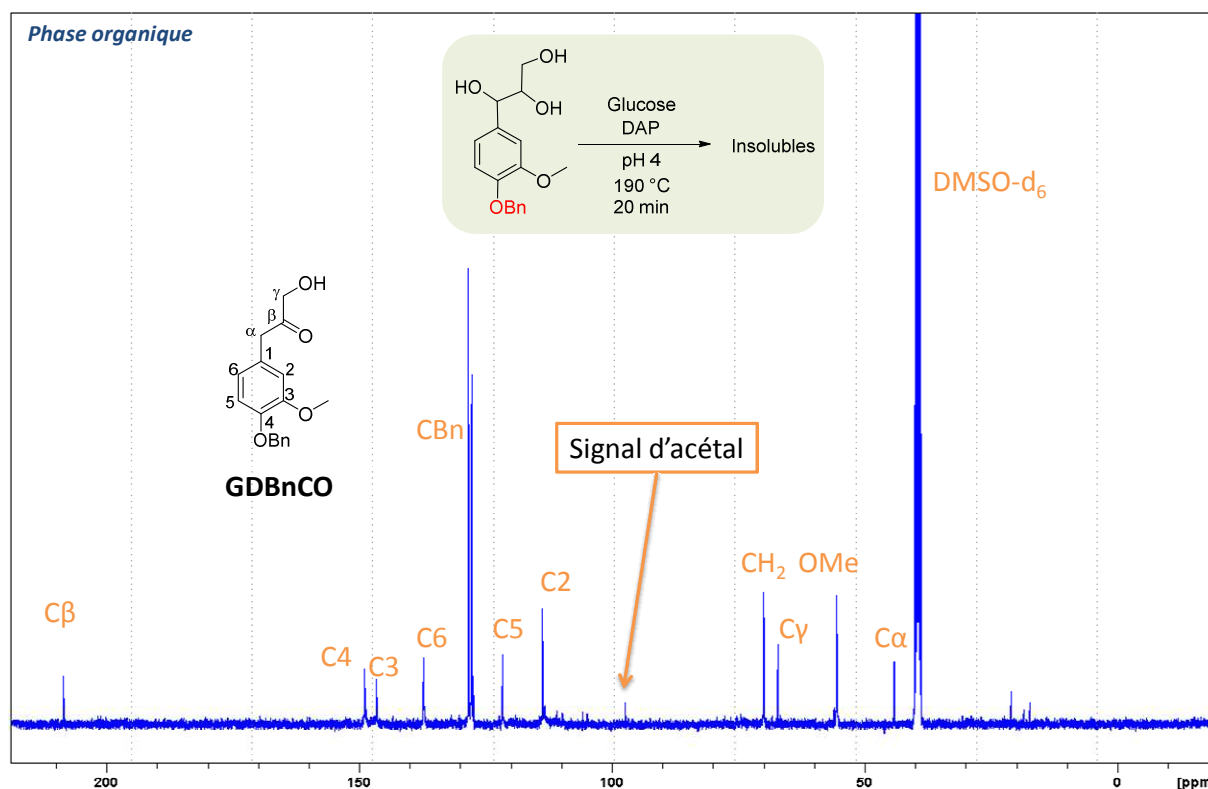


Figure 138 : Spectre RMN ^{13}C des solubles extractibles de la réaction GDBn+Glucose+DAP

Le comportement à la cuisson du système GDBn+Glucose+DAP est donc très similaire à celui de son homologue non protégé GD+Glucose+DAP. Cependant la cinétique de réaction semble beaucoup plus lente lorsque les phénols ne sont pas libres. En effet, la réaction du modèle seul **GDBn** avec du DAP ne donne pas d'insolubles, contrairement à son homologue **GD**.

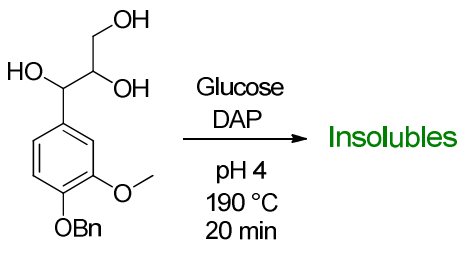
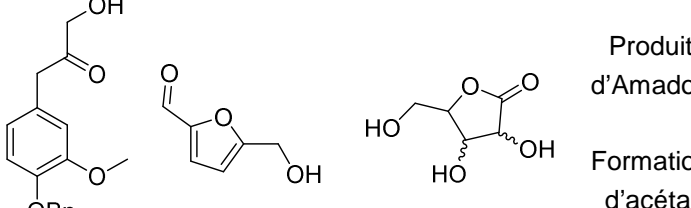
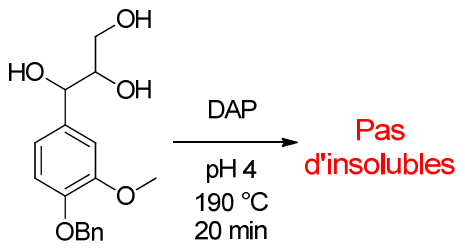
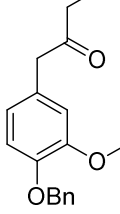
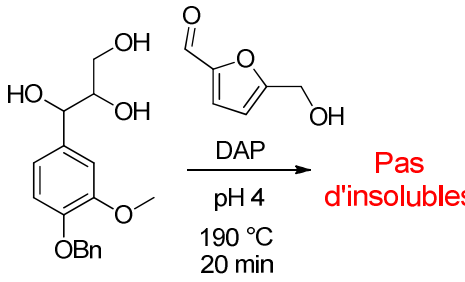
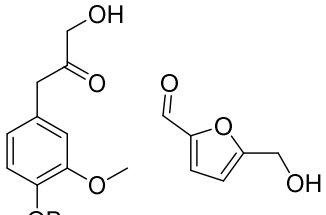
Cette cinétique plus lente est néanmoins intéressante puisqu'elle limite la formation d'insolubles et permet l'analyse d'une masse de soluble relativement élevée. De plus, le fait de limiter l'action du phénol permet de réduire les possibilités de condensation et donc de pouvoir interpréter plus facilement les données spectroscopiques.

III.C.2) Rôle des dérivés du glucose

Comme précédemment, les produits de dégradation du glucose ont été mis à réagir avec le monolignol benzylé **GDBn**. Le résumé des réactions et des produits identifiés est présenté en Tableau 15. La ribonolactone et l'acide lévulinique n'ont pas été étudiés du fait de leur faible réactivité observée précédemment.

La seule réaction qui génère des insolubles est celle avec le glucose qui grâce aux réactions de Maillard permet d'obtenir un réseau suffisamment dense pour ne plus être soluble dans l'eau.

Tableau 15 : Résumé des études de réactivités faites avec le monolignol dihydroxylé benzylé GDBn

Réactions	Produits identifiés en RMN et LC-MS ³
 <p>Glucose DAP pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Insolubles</p>	 <p>Produit d'Amadori Formation d'acétal</p> <p>Déshydratation du modèle et dégradation du glucose</p>
 <p>DAP pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>Homopolymérisation du modèle GDBn</p>
 <p>DAP pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>Formation d'acétal</p> <p>Formation d'un réseau polymérique</p>

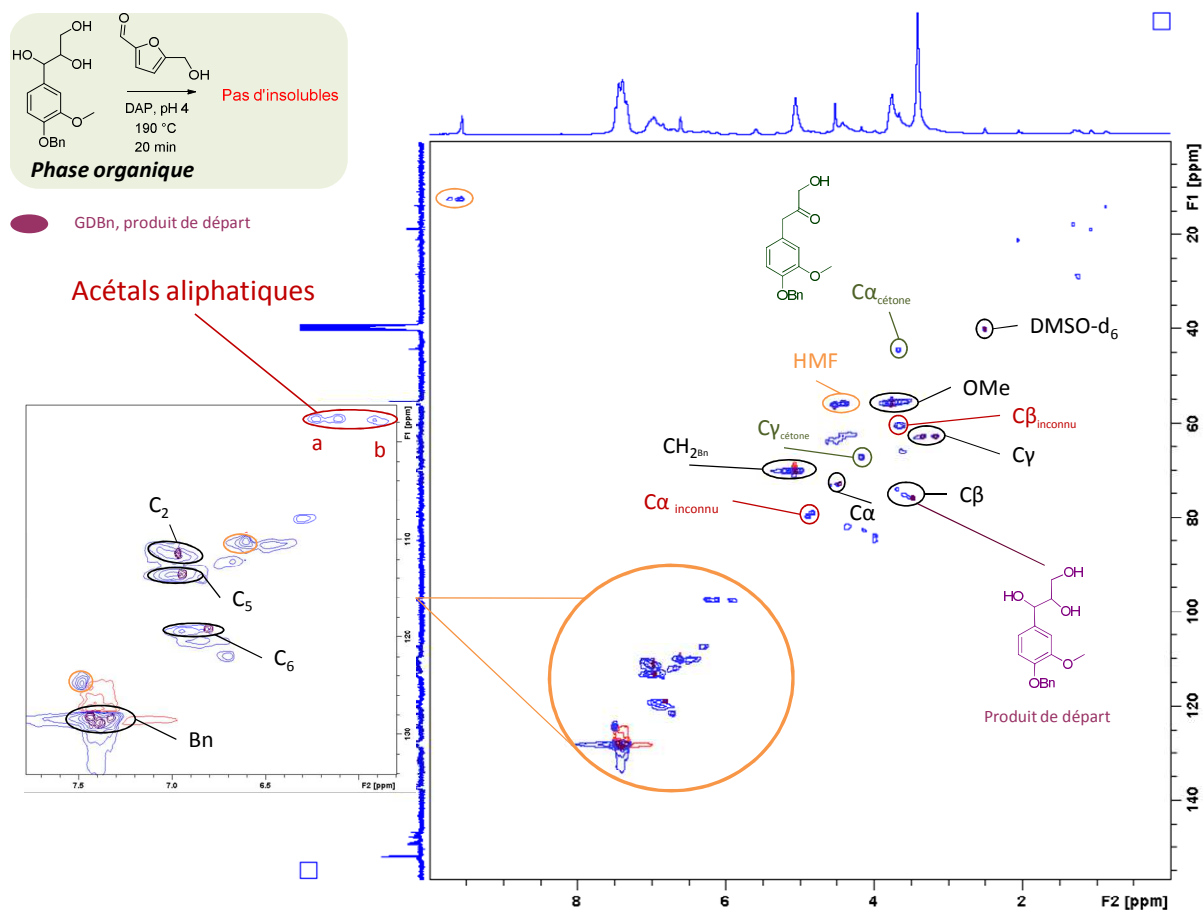


Figure 139 : Superposition des spectres HSQC des solubles extractibles de GDBn+HMF+DAP (bleu) et de GDBn (violet)

Le spectre HSQC des solubles de la réaction GDBn+HMF+DAP présenté (bleu) est comparé au spectre HSQC du modèle de départ **GDBn** (violet) (Figure 139). Des signaux d'acétals aliphatiques (**a** et **b**) entre (5,8 - 6,2 ; 100) ppm sont visibles indiquant des possibles condensations entre l'aldéhyde du HMF et le modèle **GDBn** (hypothèse qui doit être vérifiée par LC-MSⁿ). De plus, des nouveaux $\text{C}\alpha$ et $\text{C}\beta$ ($\text{C}\alpha_{\text{inconnu}}$ et $\text{C}\beta_{\text{inconnu}}$) sont visibles, indiquant que la chaîne aliphatique de **GDBn** s'est modifiée. Les déplacements chimiques de ces nouveaux carbones $\text{C}\alpha$ et $\text{C}\beta$ sont caractéristiques de carbones de type éther.

La Figure 140 compare les signaux des acétals aliphatiques (**a** et **b**) des réactions GDBn+HMF+DAP (bleu) et GD+HMF+DAP (violet). Ils se superposent sur le spectre et sont donc similaires, indiquant que les acétals formés sont de même nature et qu'ils n'ont pas besoin de phénols libres pour se former. En revanche, les proportions d'acétals de type **a** ou **b** ne semblent pas identiques. En effet, lorsque le phénol est protégé, l'intensité des signaux attribués aux acétals de type **a** est plus forte, suggérant qu'ils sont favorisés lorsque le phénol est libre. A l'inverse, lorsque le phénol est libre, les acétals de type **b** semblent favorisés. Il est important de noter qu'il n'y a pas de signal d'acétal phénolique lorsque le phénol est protégé. Ce constat, sans doute trivial, est néanmoins très encourageant pour valider la démarche d'identification des marqueurs de la formation d'acétals.

Afin de valider la formation de liaisons acétals entre le HMF et le modèle **GDBn**, la réaction GDBn+HMF+DAP a également été étudiée par LC-MS³ afin d'identifier les marqueurs possibles de condensations.

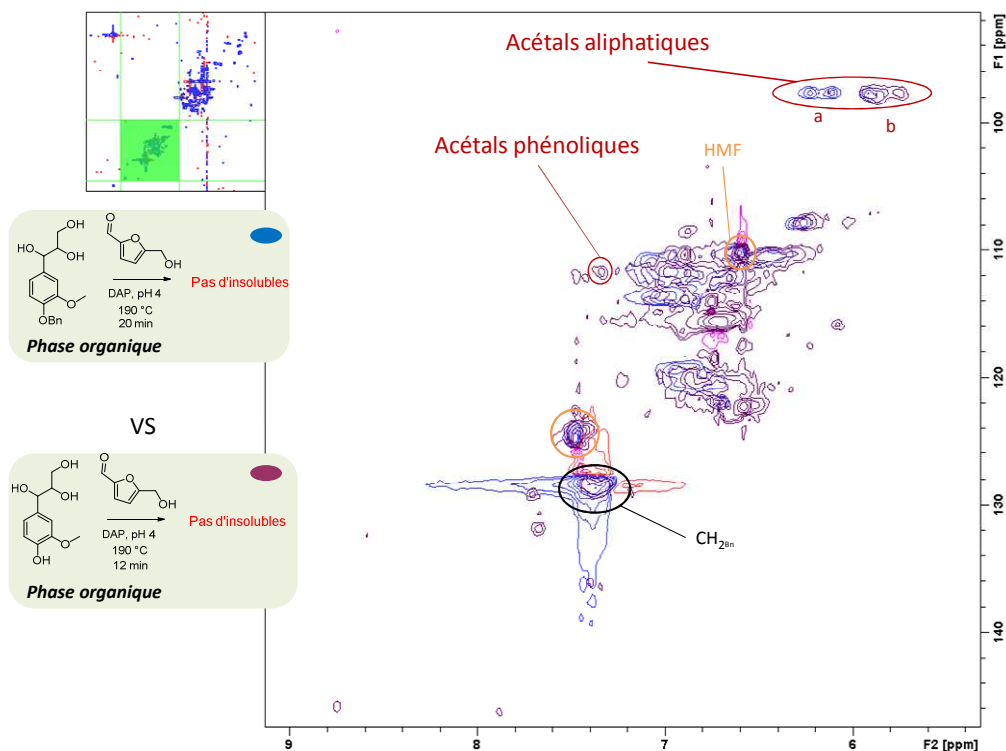


Figure 140 : Comparaison des spectres HSQC des solubles extractibles des réactions GD+HMF+DAP (violet) et GDBn+HMF+DAP (bleu)

La Figure 141 montre les chromatogrammes UV (haut) et TIC (milieu) des solubles de GDBn+HMF+DAP. Le profil UV montre que les solubles sont beaucoup moins riches (moins de pics) en composés que son homologue GD+HMF+DAP. Comme observé précédemment, au-delà de 25 min d'éluion, la chromatographie ne sépare plus efficacement les produits de hauts poids moléculaires, notamment le modèle **GDBn** et son homologue **GDBnCO** qui sortent dans cette zone. Le chromatogramme de l'ion m/z 651 (bas) montre qu'il est relativement abondant dans le TIC. Il présente deux pics importants, un à 31,80 min et un autre à 32,20 min, montrant que des isomères sont probablement présents. Sa fragmentation à 31,80 min a été étudiée et est présentée en Figure 142.

A 31,80 min, l'ion m/z 651 se coupe une première fois (MS^2) en m/z 560 avec une perte de 91, correspondant au groupement benzyle du phénol. Le fragment m/z 560 a pu être isolé et fragmenté en MS^3 . Ses fragments fils montrent la présence d'une unité HMF et d'un autre groupement benzyle. Toujours à 31,80 min, l'ion m/z 651 peut également se fragmenter en m/z 542 (MS^2) qui correspond à la perte de HMF. De même, le fragment m/z 542 a été isolé et fragmenté en MS^3 . Le résumé des fragmentations est présenté en Figure 143.

L'ion m/z 651 peut donc soit perdre une unité de HMF soit une protection benzyle provenant d'un modèle **GDBn**, ce qui montre qu'il y a bien une liaison covalente entre le modèle et le HMF. Aucune perte de 126 associée au HMF n'est observée ce qui indique que le HMF ne se fragmente pas de la même manière que dans la réaction avec le modèle **GD**. En effet, les pertes de masse de 110, 124 et 138 sont associées au HMF ce qui montre que le modèle **GDBn** est bien capable de se lier au HMF mais que les liaisons engagées ne sont pas de la même nature que celles avec le modèle **GD**.

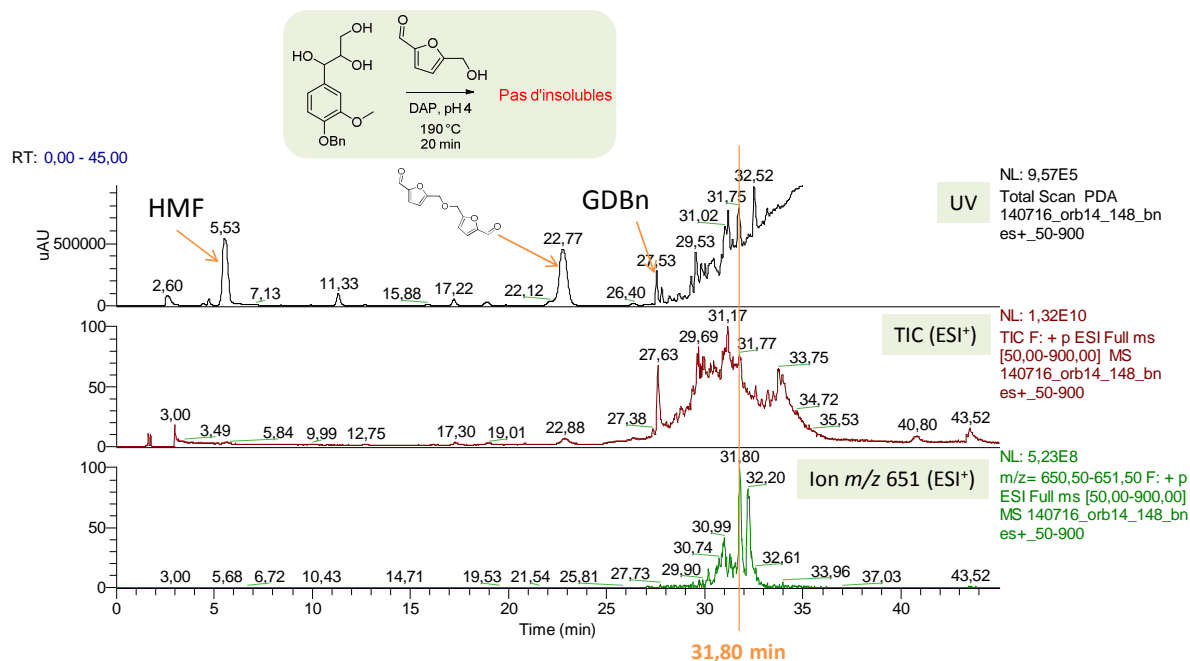


Figure 141 : Chromatogrammes des solubles de GDBn+HMF+DAP analysés par LC-MS : UV (haut), TIC (milieu) et réponse de l'ion m/z 651 (bas)

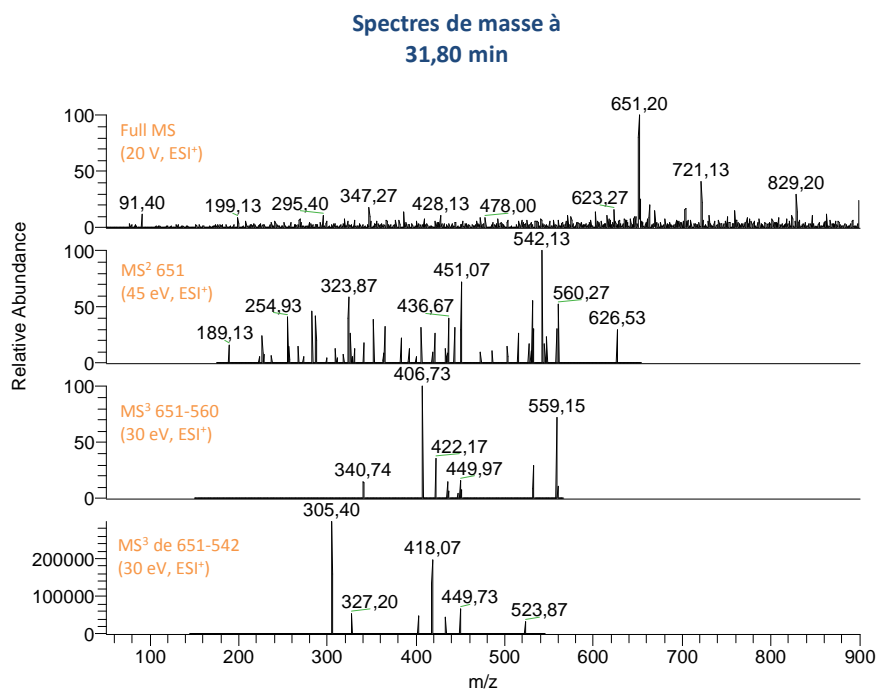


Figure 142 : Spectres de masse à 31,80 min du full MS, MS² et MS³ des solubles de GDBn+HMF+DAP

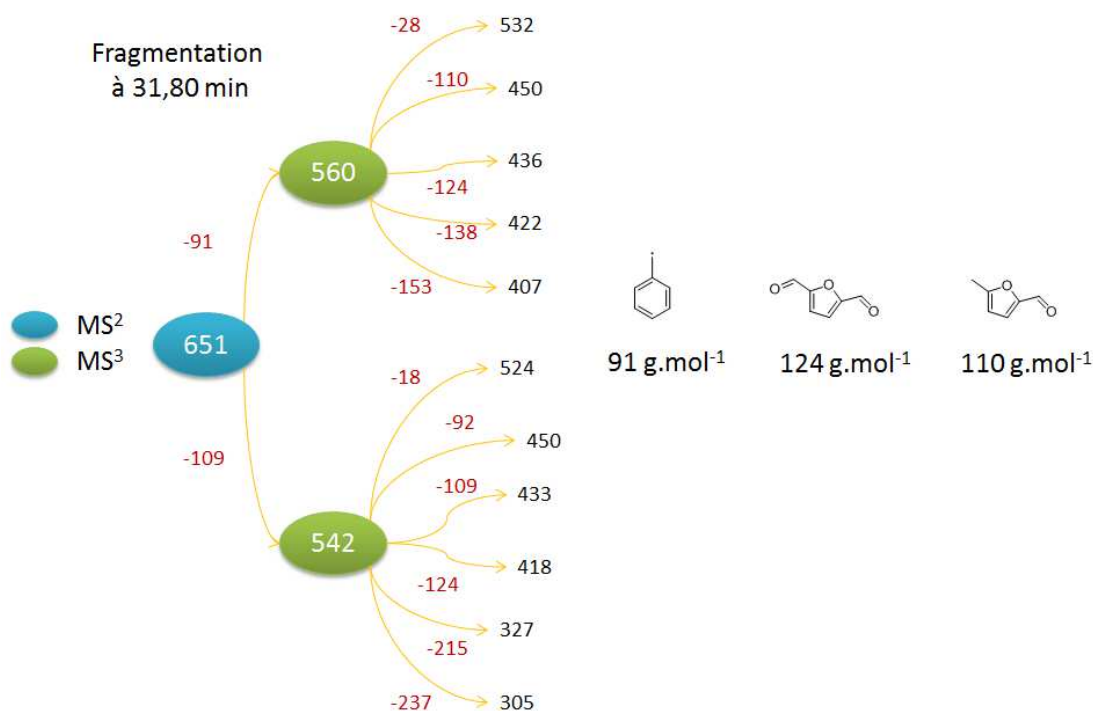


Figure 143 : Résumé des fragmentations observées par LC-MSⁿ (ESI⁺) des solubles de la réaction GDB+HMF+DAP à 31,80 min

En résumé, la cuisson permet la formation de produits de condensations entre le modèle **GDBn** et le HMF. Il y a donc une preuve supplémentaire que des liaisons covalentes sont bien impliquées dans la formation d'insolubles. Dans le cas du modèle **GDBn**, les phénols libres sont protégés et ne peuvent pas être impliqués dans la liaison covalente avec le HMF. La chaîne aliphatique du modèle est par conséquent bien réactive et constitue des points d'accroche pour le HMF. Les phénols libres ne sont donc pas indispensables pour former des liaisons modèles-HMF, mais jouent probablement un rôle cinétique dans la formation des insolubles.

De même, grâce à la combinaison des données RMN et des fragmentations MS, la structure de l'ion m/z 651 peut être discutée.

III.C.3) Structure de l'ion m/z 651

D'après la Figure 143, l'ion m/z 651 présente donc au moins deux unités HMF et une unité modèle **GDBn**. Le HMF est obligatoirement en bout de chaîne de l'ion m/z 651 pour pouvoir être éliminé dès la MS² par perte de 109.

La perte de 109 est en effet caractéristique du HMF ayant perdu son alcool. Cette coupure peut caractériser une liaison éther, comme discuté précédemment (voir Figure 135). La symétrie de la liaison éther permet une deuxième fragmentation associée à la perte de masse de 124. De plus, la MS³ du fragment m/z 560, montre une perte de 138 (Figure 144) qui peut s'expliquer uniquement par une perte du fragment [HMF+CH₂]. Le HMF est donc lié par une liaison éther en position γ du modèle **GDBn** ou sur la deuxième unité de HMF (dimère de HMF observé). Les fragmentations du HMF observées sont présentées en Figure 144. Grâce à toutes ces informations (LC-MSⁿ et RMN), une représentation schématique de l'ion m/z 651 est présentée en Figure 145.

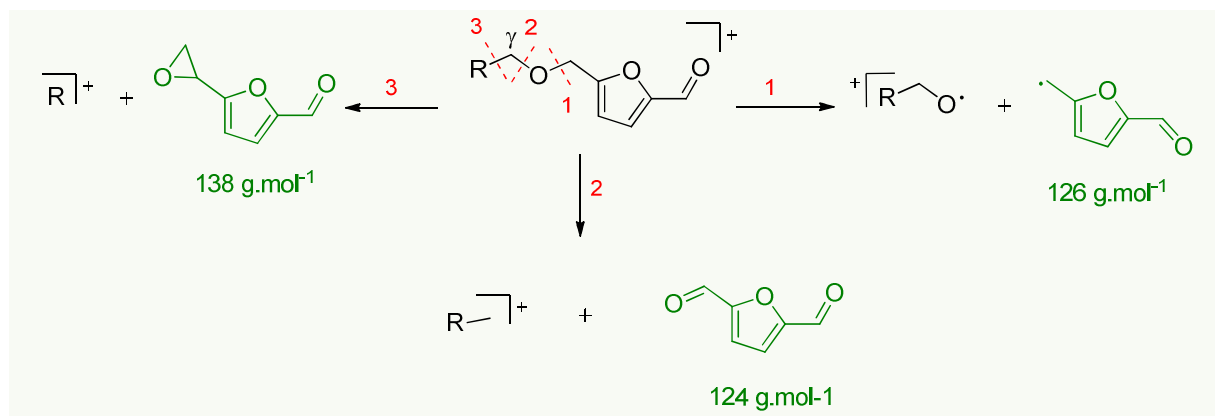


Figure 144 : Fragmentation du HMF observée dans l'ion m/z 651 validant une liaison éther liant le HMF (ESI^+)

En conclusion, l'ion m/z 651 a permis de mettre en évidence la formation de liaison éther entre le HMF et le modèle **GDBn**. La RMN a permis d'identifier la formation de plusieurs groupes de liaisons acétals aliphatiques (**a** et **b**). Une incertitude demeure sur les produits impliqués dans ces liaisons. Elles peuvent se faire entre deux modèles **GDBn**, via le réarrangement de la cétone **GDBnCO**, ou bien entre un modèle **GDBn** et le HMF. Cependant, l'aldéhyde du HMF étant libre, il est fort probable qu'il réagisse avec un nucléophile présent dans le système, notamment les hydroxyles du modèles **GDBn**, et forme les acétals observés en RMN (**a** et **b**). En fonction de la position de l'hydroxyle (α ou γ), l'acétal **a** ou **b** est obtenu. La forme cétonique **GDBnCO** montre que des carbocations se forment et peuvent constituer des points d'accroches entre le HMF et le modèle. Ces points d'accroches, décrits en Figure 134, restent valables pour le modèle **GDBn** (excepté celui impliquant le phénol libre).

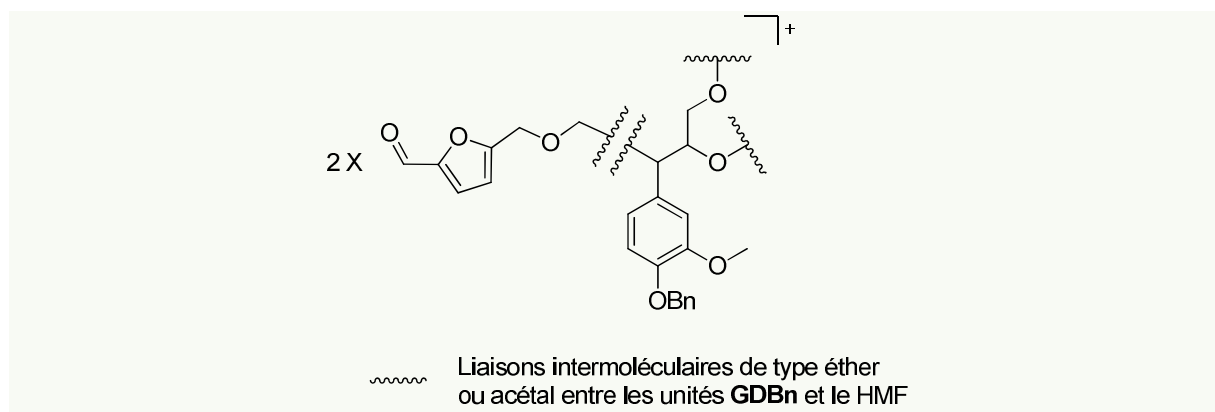


Figure 145 : Représentation schématique de l'ion m/z 651 observé dans les solubles **GDBn**+HMF+DAP

III.D. Mécanisme de déshydratation des modèles GD et GDBn

Afin de comprendre le mécanisme de formation de la cétone, la déshydratation des modèles **GD** et **GDBn** a été faite en présence d'un nucléophile fort : le phloroglucinol (Figure 146). En effet, s'il y a une déshydratation *via* la formation d'un carbocation, le phloroglucinol va s'ajouter en position α sur le noyau aromatique. De plus, si ce carbocation est véritablement impliqué dans la formation d'insolubles, cette addition nucléophile devrait stopper la réactivité du système.

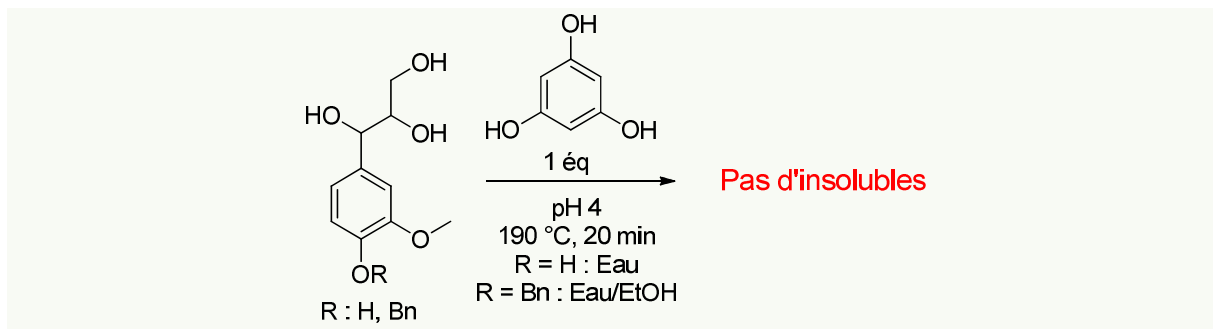


Figure 146 : Réaction de déshydratation des monolignols dihydroxylés GD et GDBn en présence de phloroglucinol

La présence de phloroglucinol lors de la cuisson ne permet pas la formation d'insolubles. S'il y a des produits de condensation, ceux-ci ne sont pas suffisamment denses pour former des insolubles. Le spectre RMN ^{13}C du modèle **GD** après cuisson montre qu'il y a une addition du phloroglucinol en position α du noyau aromatique (Figure 147). De plus, la cétone **GDCO** n'est plus observée. Ceci prouve qu'il y a bel et bien formation d'un carbocation en α après déshydratation de l'alcool et que ce carbocation subit une attaque nucléophile du phloroglucinol. Lorsque le phénol est protégé (**GDBn**), l'addition en α du phloroglucinol a également lieu.

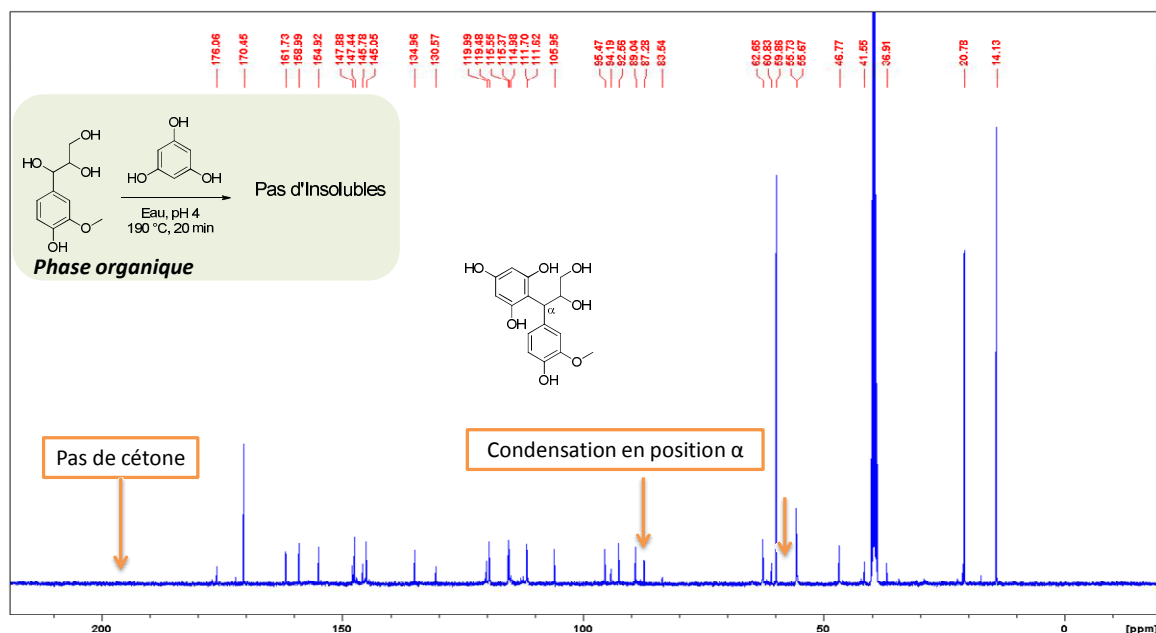


Figure 147 : Spectre RMN ^{13}C des solubles extractibles après cuisson de GD+DAP en présence de phloroglucinol

L'observation de l'addition nucléophile en α dans les deux cas permet de confirmer la formation d'un carbocation après déshydratation de l'alcool benzylique. Dans le cas du modèle **GD**, avec son phénol

libre, le carbocation peut donner une méthylène quinone, une structure très réactive qui peut réagir avec n'importe quel nucléophile disponible dans le milieu et notamment avec le phloroglucinol. La réaction de déshydratation peut être réversible si le nucléophile présent est l'eau. Or, à un stade avancé de la réaction, l'eau s'est totalement évaporée et n'est plus disponible pour réhydrater le modèle **GD**. Par conséquent, si aucun nucléophile n'est disponible, un réarrangement céto-énolique conduit et la formation de la cétone **GDCO** (Figure 148).

99

Figure 148 : Mécanisme réactionnel de la déshydratation du monolignol dihydroxylé GD en présence ou non d'un nucléophile (Nu)

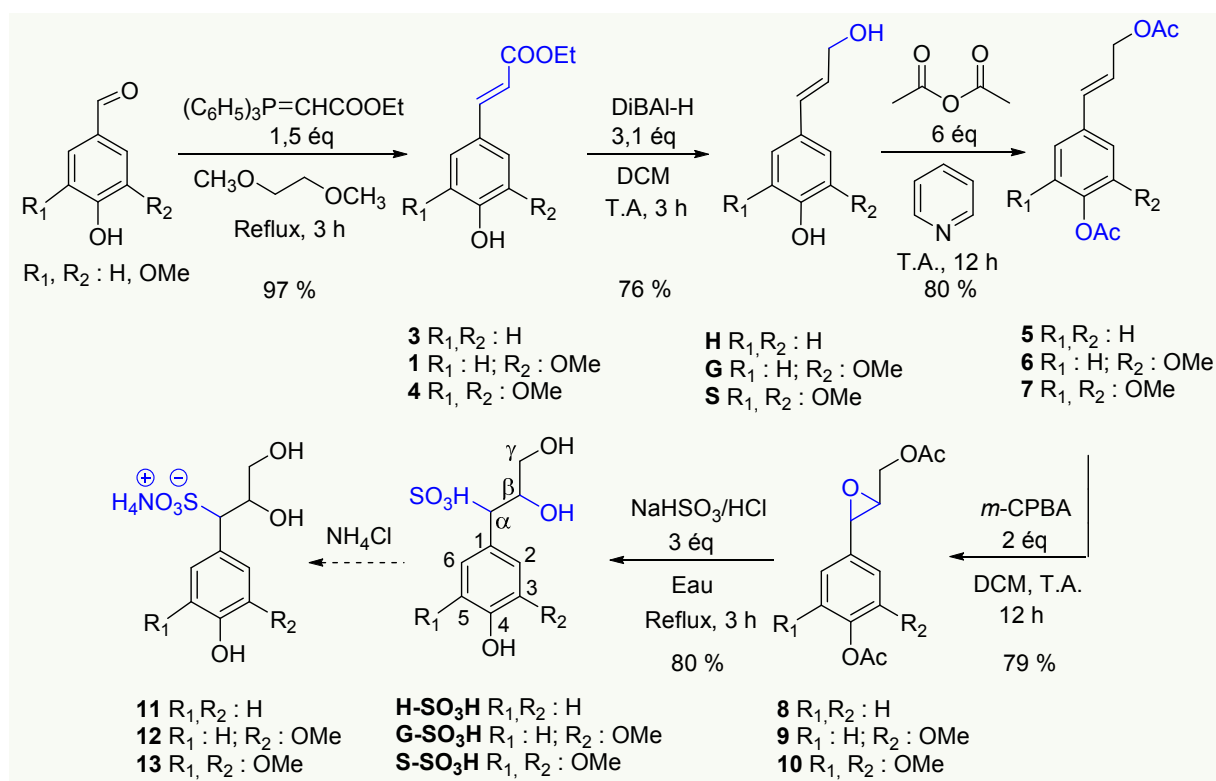
Dans le cas du modèle protégé **GDBn**, le carbocation ne peut pas conduire à une méthylène quinone, mais l'addition du phloroglucinol prouve que le carbocation se forme tout de même. L'absence de passage par un intermédiaire méthylène quinone dans le modèle **GDBn** explique la cinétique de réactivité beaucoup plus lente par rapport au modèle non protégé **GD**. Ainsi, les produits de dégradation et de condensations identifiés chez les deux modèles **GD** et **GDBn** sont les mêmes. Cependant, la cinétique de condensation (et donc de formation d'insolubles) est bien plus lente lorsque le phénol est protégé du fait de l'absence d'intermédiaire méthylène quinone. En conclusion, les structures de type méthylène quinone sont à favoriser pour avoir un système réactif.

Etat d'avancement de la compréhension du système

Des condensations entre les modèles dihydroxylés (**GD** et **GDBn**) et le HMF *via* des liaisons acétals et éthers ont été confirmées. La cuisson déshydrate la position benzylique menant à la formation de cétones en position β (**GDCO** et **GDBnCO**). Lorsque le phénol est libre, des structures méthylène quinone favorisent des additions nucléophiles en position benzylique et donc la formation d'homopolymère et/ou de condensats avec des nucléophiles.

IV. Etude de la réactivité des monolignols sulfonés

IV.A. Synthèse


 Figure 149 : Synthèse des modèles sulfonés H-SO₃H, G-SO₃H et S-SO₃H

Les monolignols sulfonés ont été préparés au laboratoire suivant une synthèse en 5 étapes adaptée des travaux de Lutnaes et al.¹⁵¹ avec un rendement global de 37 %. Cette synthèse a également été développée pour étudier l'impact des groupements méthoxy (OMe) sur la réponse en UV pour le développement de la méthode de quantification des phénols libres présentée dans le Chapitre I.

Comme précédemment, les monolignols **H**, **G** ou **S** sont obtenus par une première étape d'oléfination de Wittig des benzaldéhydes correspondants, suivie d'une réduction au DiBAL-H pour obtenir les alcools hydroxycinnamiques. Afin d'éviter leur polymérisation, les fonctions phénoliques et aliphatiques des monolignols sont protégés par acétylation (**5**, **6** et **7**) avant l'époxydation de la double liaison par le *m*-CPBA. Le traitement de l'époxyde brut obtenu par le bisulfite de sodium en milieu acide (**8**, **9** et **10**) permet la sulfonation benzylique et la déprotection des alcools (**H-SO₃H**, **G-SO₃H** et **S-SO₃H**) en une seule étape avec un rendement de 80 % après élimination des sels résiduels sur Sephadex®. La sulfonation n'est pas stéréosélective et un mélange d'isomères de modèle **G-SO₃H** est obtenu.

Le spectre HSQC du modèle **G-SO₃H** est présenté en Figure 150 et permet de voir qu'il y a trois espèces différentes : les deux isomères de **G-SO₃H** et une forme dihydroxylée minoritaire (**GD**), qui résulte de l'hydrolyse de l'époxyde avant sulfonation.

Pour mimer encore mieux le comportement des LS, le modèle acide sulfonique **G-SO₃H** peut être transformé en sulfonate d'ammonium comme dans les LSAT. Afin d'échanger le proton de l'acide sulfonique et ainsi obtenir un modèle de sulfonate d'ammonium, une sixième étape a été réalisée en

présence de NH_4Cl pour permettre l'échange entre le proton de l'acide sulfonique et l'ammonium du sel. La difficulté de cette étape, est d'identifier des marqueurs de cet échange et de pouvoir affirmer qu'il s'est bien réalisé. En effet, la RMN reste limitée pour montrer des échanges ioniques. La conversion en sulfonate d'ammonium modifie l'acidité du modèle. Par conséquent, la mesure des pKa avant et après échange semblait une bonne stratégie pour prouver la formation d'un sulfonate d'ammonium. Cependant, l'acide chlorhydrique résiduel utilisé pour la sulfonation, a perturbé la mesure rendant cette technique non adaptée. Une mesure en MS ne pouvait également pas se faire, car l'ionisation, nécessaire pour détecter l'échantillon, ne permettait pas de discriminer les deux formes.

L'acidité et le caractère ionique des LS semblent assez complexes et difficiles à reproduire. En effet, des espèces antagonistes telles que des acides et des sulfonates d'ammonium cohabitent dans un milieu plutôt acide (pH = 4,5 pour les LSAT). Face à cette difficulté, nous nous sommes donc uniquement concentrés sur l'étude de la réactivité de la forme acide du modèle sulfoné.

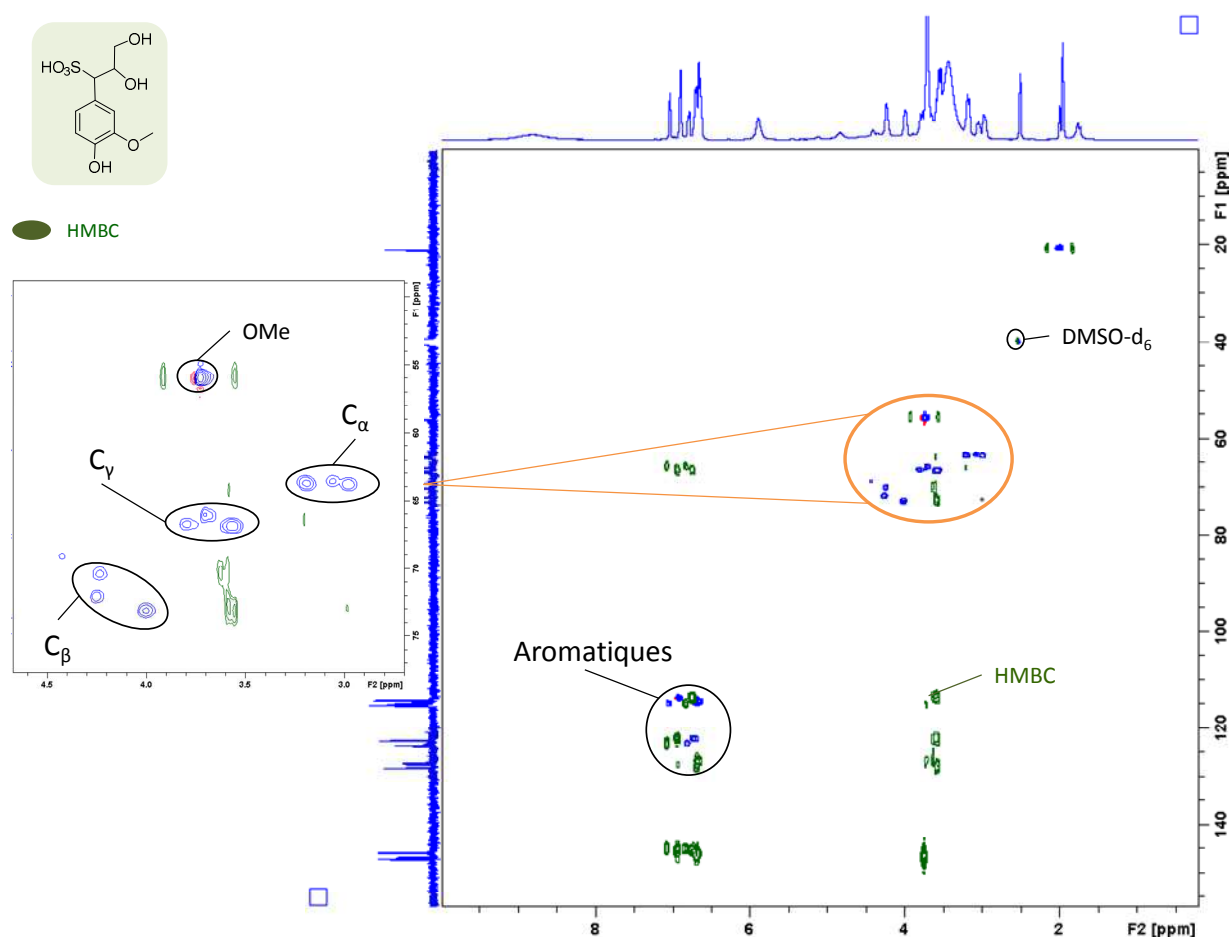


Figure 150 : Superposition des spectres HSQC (bleu) et HMBC (vert) du modèle G-SO₃H

IV.B. Réactivité

Comme vu précédemment, l'unité majoritaire dans les LS de Tembec est l'unité **G**. Par conséquent, les études de réactivité des modèles sulfonés ont été menées uniquement sur le modèle **G-SO₃H**.

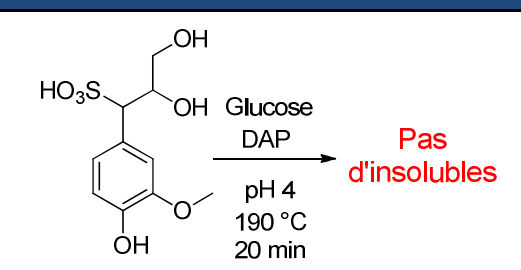
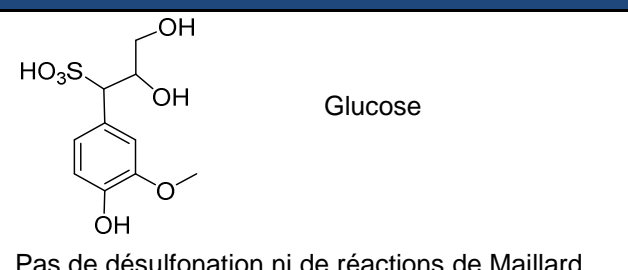
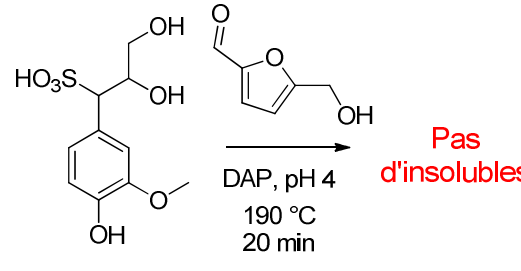
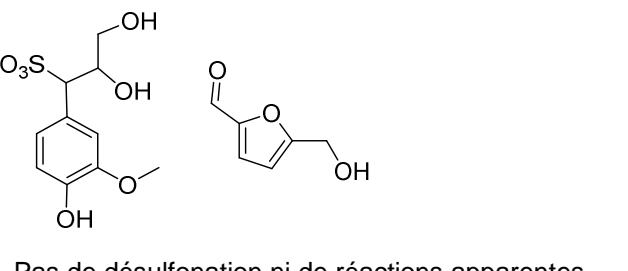
La réaction du modèle sulfoné **G-SO₃H** en présence de glucose et DAP ne donne pas d'insolubles ce qui est très surprenant puisque jusqu'ici, la présence de glucose et DAP suffisait à former des insolubles *via* des réactions de Maillard. Il semble donc que, les réactions de Maillard ne se produisent pas en présence de ce modèle **G-SO₃H**. Contrairement aux autres études, la réaction G-SO₃H+Glucose+DAP ne génère pas d'extractibles analysables par RMN, c'est pourquoi seul les spectres RMN ¹³C et HSQC des non-extractibles sont présentés en Figure 151 et Figure 152.

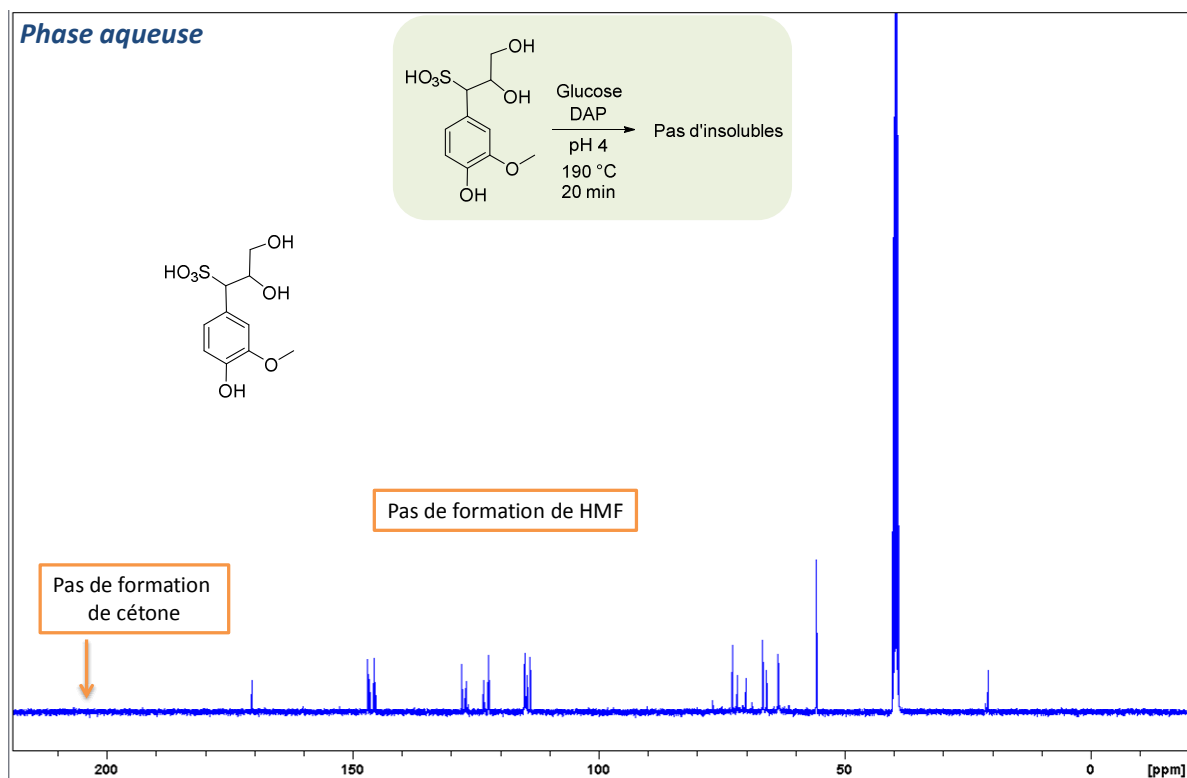
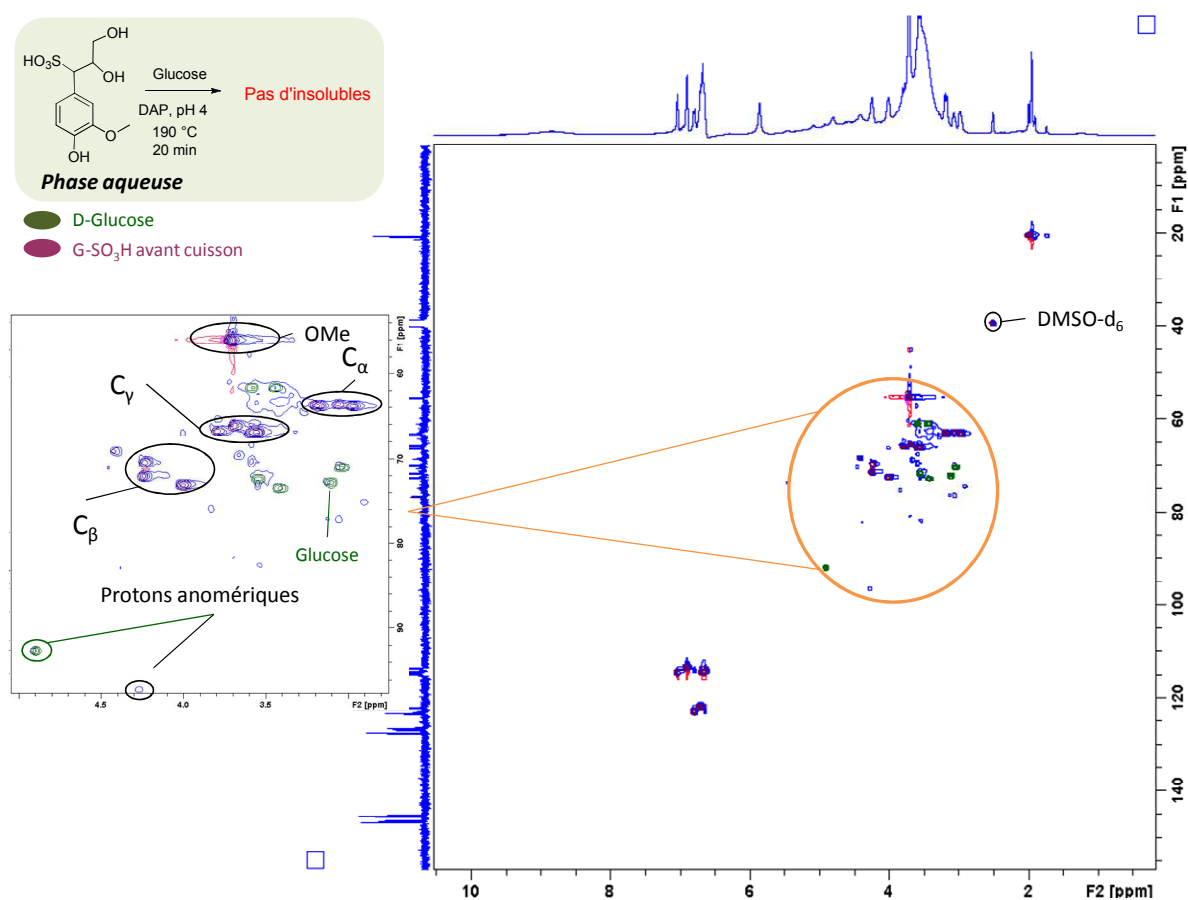
Le spectre RMN ¹³C (Figure 151) montre que le modèle **G-SO₃H** n'a pas réagi et que la désulfonation de la position benzylique, conduisant à la formation de la cétone, n'a pas lieu. Le groupement sulfonate n'est donc pas un bon groupe partant dans ces conditions et limite la formation du carbocation en position α. De plus, les analyses ne montrent pas la formation de HMF caractéristique de la dégradation du glucose. En effet, sur le spectre HSQC (Figure 152), les signaux des C-H vers (5 ; 90) ppm et vers (4,5 ; 100) ppm, attribués aux protons anomériques du glucose sont toujours visibles montrant, que le glucose s'isomérise, mais ne se dégrade pas lors de la cuisson. De plus, aucun signal de déoxyfructosazine n'est visible, prouvant que les réactions de Maillard n'ont pas lieu malgré la présence de glucose et une source d'ammonium.

Les modèles sulfonés sont très hygroscopiques et il est très difficile de les sécher à température ambiante. Cette propriété est aussi valable lors de la cuisson qui ne permet pas de sécher le milieu réactionnel et donc de déshydrater suffisamment le glucose pour permettre sa dégradation et son évolution en réaction de Maillard. Par conséquent, les dérivés du glucose ne se forment pas et ne permettent pas une réticulation du modèle **G-SO₃H**.

Des études de cuisson du modèle **G-SO₃H** en présence de HMF ont également été faites. Le Tableau 16 résume les études réalisées avec le modèle **G-SO₃H** et leurs résultats.

Tableau 16 : Résumé des études de réactivités faites avec le modèle **G-SO₃H**

Réactions	Produits identifiés en RMN et LC-MS ²
 <p>Glucose DAP pH 4 190 °C 20 min Pas d'insolubles</p>	 <p>Glucose Pas de désulfonation ni de réactions de Maillard</p>
 <p>DAP, pH 4 190 °C 20 min Pas d'insolubles</p>	 <p>Pas de désulfonation ni de réactions apparentes</p>


 Figure 151 : Spectre RMN ^{13}C des non-extractibles de la réaction G-SO₃H+Glucose+DAP

 Figure 152 : Superposition des spectres HSQC des solubles non extractibles de la réaction G-SO₃H+Glucose+DAP (bleu), du modèle G-SO₃H non cuit (violet) et du D-Glucose (vert)

Le modèle **G-SO₃H** a également été étudié en présence de HMF et DAP. La formulation G-SO₃H+HMF+DAP ne génère pas d'insolubles. Les analyses en RMN des solubles montrent uniquement les signatures des produits de départ. Le modèle **G-SO₃H** et le HMF n'ont donc pas été transformés et ne constituent pas un système réactif.

L'acide sulfonique en position benzylique ne favorise donc pas la formation d'espèces réactives. Cependant, les hydroxyles en β et γ constituent toujours de bon nucléophiles pour d'autres espèces. En effet, si le modèle **G-SO₃H** est introduit dans un système à base de **GD** ou **GDBn** en présence de glucose, les hydroxyles du modèle **G-SO₃H** pourraient constituer des nucléophiles pour les espèces **GDCO** et **GDBnCO** et ainsi créer des condensations. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée mais serait simple à mettre en œuvre notamment en imaginant la réaction du système GD+G-SO₃H+Glucose+DAP.

Etat d'avancement de la compréhension du système

Les conditions de cuisson ne permettent pas la désulfonation du modèle **G-SO₃H** en α du noyau aromatique. Par conséquent, aucun carbocation ni méthylène quinone ne peut se former. Les groupements sulfonates limitent donc la réactivité du modèle.

De plus, le caractère hygroscopique des groupements sulfonates ne permet pas la déshydratation du milieu et donc la dégradation du glucose en produits réactifs tels que le HMF. Ceci limite encore une fois la réactivité du système. Il semble donc que la sulfonation en α soit à éviter pour initier des réactions de condensation.

V. Etude de la réactivité du dimère β -O-4

V.A. Synthèse

Le modèle du dimère β -O-4 (**BO4**) est obtenu *via* une synthèse convergente en 5 étapes avec un rendement global de 11 %. Les deux monomères, qui vont constituer le dimère, sont dans un premier temps préparés indépendamment. Le premier monomère est obtenu par benzylation de la vanilline (**14**) avec un rendement de 92 %. Le deuxième monomère est obtenu après réaction du bromo-acétate d'éthyle avec le phénol du *p*-créosol (**15**). Les deux monomères formés sont ensuite condensés *via* une aldolisation en présence de LDA pour former la liaison β -O-4 (**16**) avec un rendement de 42 %.¹⁵⁷ Une réduction avec le DiBAL-H permet d'obtenir le modèle β -O-4 toujours protégé (**BO4Bn**). Enfin, une hydrogénation, catalysée par du palladium sur charbon, permet de débenzyler le phénol et d'obtenir le dimère modèle β -O-4 (**BO4**) avec un rendement de 63 %.

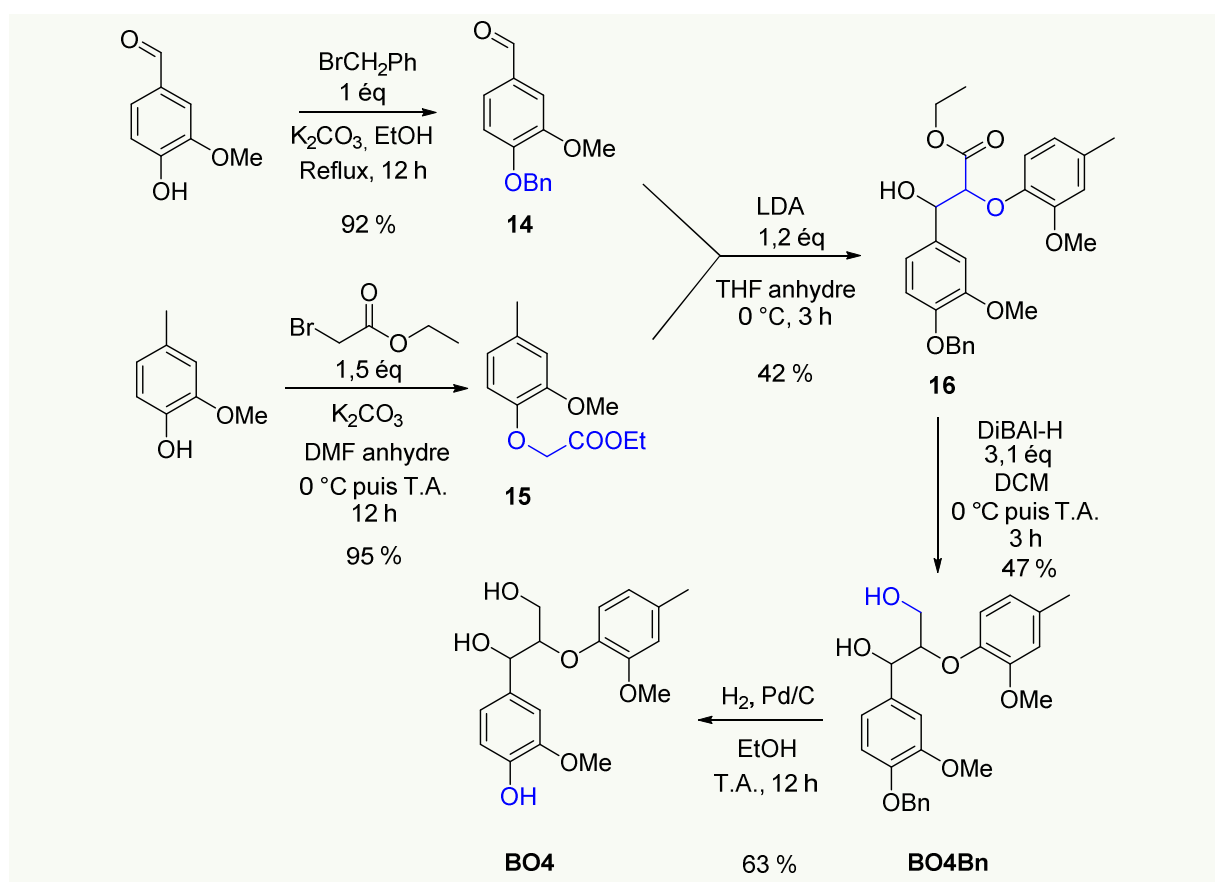


Figure 153 : Synthèse des dimères β -O-4 **BO4** et **BO4Bn**

V.B. Cas du modèle B04

V.B.1) Comportement à la cuisson

La réactivité du dimère β -O-4 (**B04**) en présence de glucose et de DAP a été menée dans les mêmes conditions que précédemment. Aucun insoluble n'a été obtenu. La non-formation d'insolubles n'exclue pas obligatoirement des réactions de condensation. Il est donc nécessaire de vérifier par RMN et LC-MSⁿ la formation de condensats solubles. Ce modèle a en effet pour but d'étudier le comportement de la liaison β -O-4 lors de la cuisson. Par conséquent, la première chose à regarder avec ce modèle est si cette liaison β -O-4 est affectée par la cuisson.

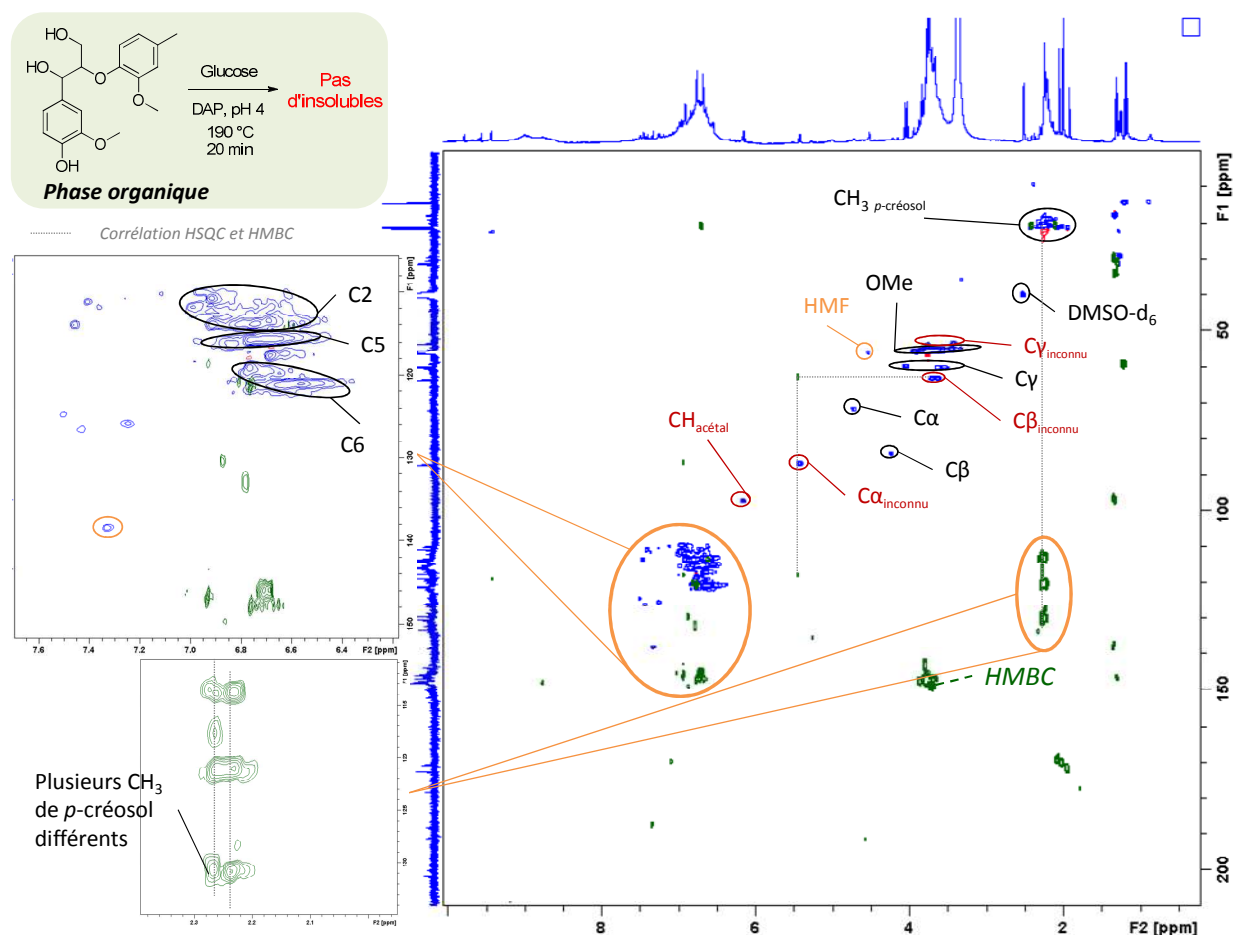


Figure 154 : Superposition des spectre HSQC (bleu) et HMBC (vert) des solubles extractibles de la réaction B04+Glucose+DAP

Le spectre HSQC (bleu) des solubles extractibles de la réaction B04+Glucose+DAP (Figure 154) montre que la liaison β -O-4 vers (4,5 ; 80) ppm ne se rompt pas lors de la cuisson alors que dans les LS, il a été observé que ces liaisons disparaissaient après la cuisson. Cependant, on observe plusieurs corrélations HMBC (vert) associées à des méthyls du *p*-crésol (CH₃ *p*-crésol) différents, montrant que des modifications structurales ont eu lieu.

La liaison β -O-4 peut se rompre lors de la cuisson mais se recondenser en même temps. En effet, le carbocation généré en β , suite à cette rupture, peut facilement réagir avec les nucléophiles présents dans le milieu. Or l'espèce la plus nucléophile est probablement le phénol du *p*-crésol libéré et ainsi

reformer la liaison β -O-4 qui a été rompue. Un équilibre entre toutes ces espèces est sans doute présent.

Le spectre HMBC (vert) de la Figure 154 permet d'identifier un nouveau C α (C α_{inconnu}) qui corrèle avec des carbones aromatiques et un C β (C β_{inconnu}). Les déplacements chimiques de ces nouveaux signaux suggèrent la formation d'un nouveau produit issu de la rupture de la liaison β -O-4 et/ou formation d'une méthylène quinone subissant ensuite l'addition nucléophile de l'eurosol en α (couplage 1 dans la Figure 155). Ces signaux sont également visibles lorsque le modèle **BO4** est cuit seul en présence de DAP (spectre non montré) ce qui confirme que cette réaction est intrinsèque au modèle **BO4** et ne fait pas intervenir les dérivés du glucose.

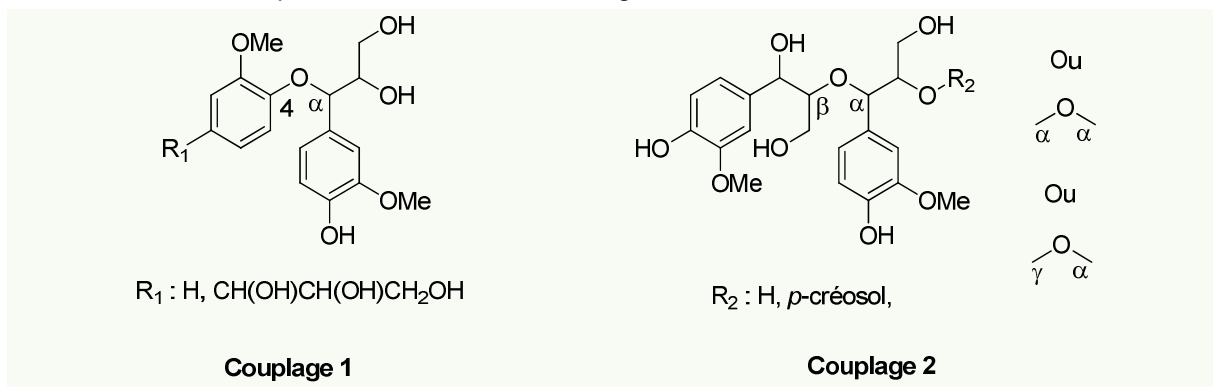


Figure 155 : Possibles couplages lors de la réaction **BO4**+HMF+DAP pouvant expliquer la formation de nouveaux C α et C β

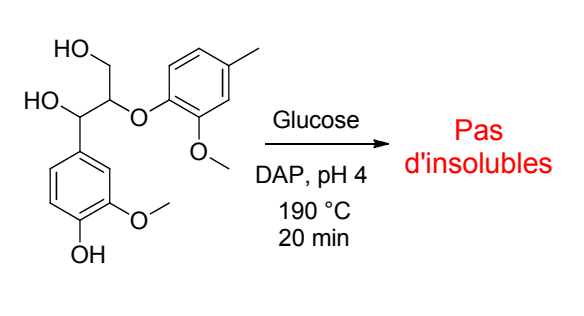
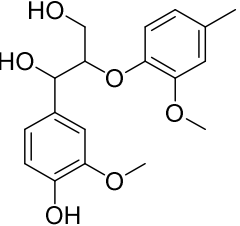
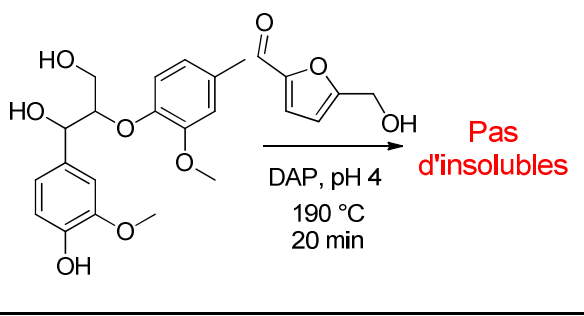
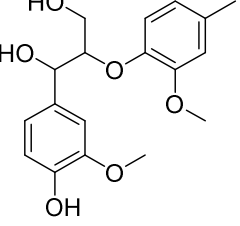
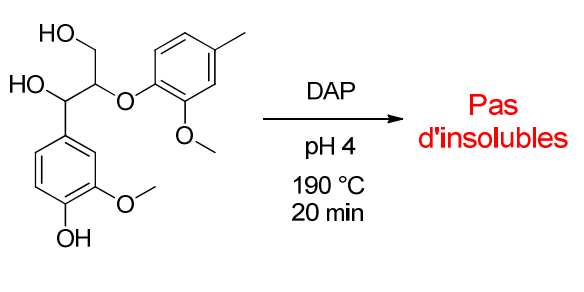
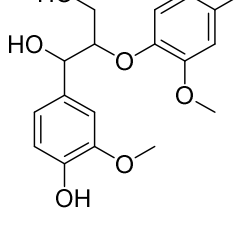
Il n'y a pas de signal de carbonyle (vers 210 ppm) comme observé précédemment avec les modèles **GD** et **GDB**, ce qui suggère que la déshydratation de la position α ne se fait pas et que le réarrangement acétoïne menant à la formation d'aldéhyde n'est pas possible. Par conséquent, le modèle **BO4** ne peut pas former de liaisons acétals aliphatiques. Cette observation encourage l'hypothèse de la formation de nouvelles liaisons α -O-4.

Néanmoins, un signal d'acétal aliphatique obtenu après une transformation avec le glucose est visible vers (6,1 ; 100) ppm (CH_{acétal}) suggérant que les dérivés du glucose peuvent se condenser avec le modèle **BO4**. En effet, le modèle ne peut pas se déshydrater en forme cétonique et donc ne peut pas se réarranger en aldéhyde en position γ . Par conséquent, pour former l'acétal observé, l'aldéhyde impliqué est obligatoirement issu de la dégradation du glucose.

V.B.2) Rôle des dérivés du glucose

La même étude a donc été réalisée avec le HMF à la place du glucose. Le Tableau 17 récapitule les études menées et leurs résultats.

Tableau 17 : Résumé des études de réactivité faites avec le dimère β -O-4 (BO4)

Réactions	Produits identifiés en RMN et LC-MS
 <p>Glucose DAP, pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>Glucose <i>p</i>-Crésol HMF</p> <p>Acétal</p> <p>Rupture partielle de la liaison β-O-4. Formation probable de liaisons α-O-4</p>
 <p>DAP, pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>HMF <i>p</i>-Crésol</p> <p>Acétal</p> <p>Rupture partielle de la liaison β-O-4. Formation probable de liaisons α-O-4</p>
 <p>DAP pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p><i>p</i>-Crésol</p> <p>Rupture partielle de la liaison β-O-4. Formation probable de liaisons α-O-4</p>

La réaction du système BO4+HMF+DAP ne génère pas d'insolubles. Le spectre HSQC (bleu) des solubles extractibles de cette réaction est présenté en Figure 156. Une multiplicité importante des signaux attribués aux liaisons β -O-4, vers (4,5 ; 80) ppm, suggère que la cuisson crée des liaisons de type éthers (β -O-4 et α -O-4) avec des environnements chimiques différents. Cette hypothèse est appuyée par la présence de signaux multiples de C α vers (4,8 ; 70) ppm et C γ vers (3,3 ; 60) ppm. Le couplage 2 de la Figure 155 permet d'expliquer la richesse des structures possibles dans cette région du spectre.

De même, les deux nouveaux C α et C β (C β_{inconnu} et C α_{inconnu}), précédemment identifiés dans la réaction avec le glucose, sont présents dans la réaction avec le HMF et corrélient en HMBC (vert) validant la présence de couplages α -O-4 (couplage 1 de la Figure 155).

Un nouveau signal d'acétal de type aliphatique est visible vers (5,8 ; 95) ppm ce qui confirme une condensation entre l'aldéhyde du HMF et les fonctions alcools du modèle. Le deuxième signal d'acétal

observé, vers (6,2 ; 100) ppm, est similaire à celui observé dans les solubles de la réaction avec le glucose. Ceci montre que le HMF, généré lors de la dégradation du glucose, est également capable de créer des liaisons acétals avec le modèle **BO4**. La région aromatique est trop complexe pour distinguer la présence d'acétal phénolique.

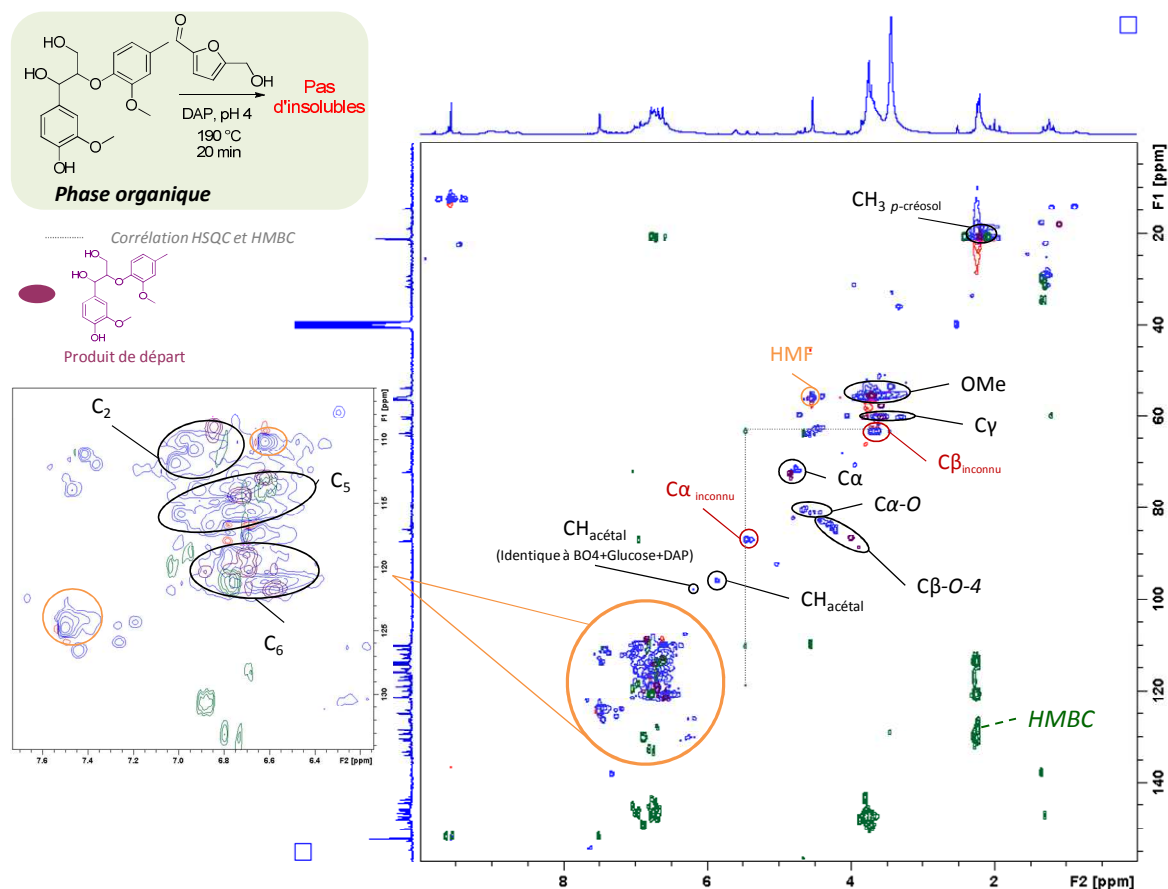


Figure 156 : Superposition des spectres HSQC (bleu) et HMBC (vert) des solubles extractibles de la réaction BO4+HMF+DAP comparé à la HSQC du modèle BO4 non cuit

Afin de confirmer la présence de produits de condensation, les solubles de la réaction BO4+HMF+DAP ont été analysés par LC-MSⁿ. Les chromatogrammes UV des solubles des systèmes BO4-HMF+DAP et BO4+DAP, sont présentés en Figure 157. Les chromatogrammes montrent la présence de *p*-crésol libre prouvant qu'une partie de la liaison β -O-4 se rompt suite au traitement thermique. Ainsi, un carbocation en position β est libéré dans le milieu pouvant réagir avec un nucléophile. Ce résultat confirme les observations de plusieurs signatures de *p*-crésol en RMN indiquant que celui-ci se réarrange.

Des masses supérieures à 800 g.mol⁻¹ ont été détectées montrant que des réactions de réticulation ont eu lieu. Cependant, aucune preuve des espèces impliquées dans la formation de ces oligomères n'a pu être montrée pour cause d'une fragmentation capricieuse et compliquée à mener.

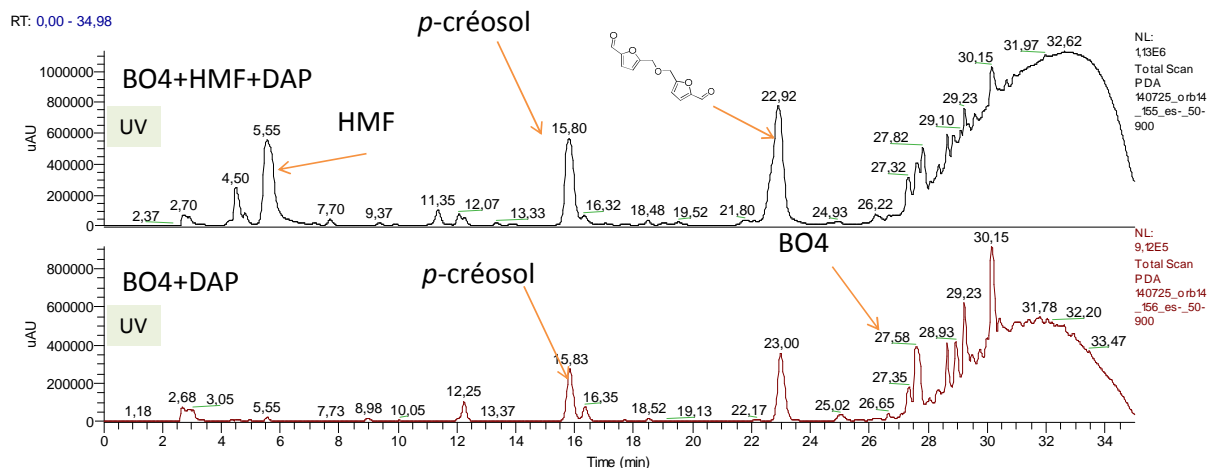


Figure 157 : Chromatogrammes UV des solubles de BO4, BO4+HMF+DAP (haut) et BO4+DAP (bas) analysés par LC-MS

V.C. Cas du modèle BO4Bn

V.C.1) Comportement à la cuisson

La cuisson du modèle **BO4Bn** seul (spectre non visible) montre des signaux de C β avec une multiplicité importante indiquant, que le modèle peut se réarranger pour former plusieurs structures de types β -O-4 comme discuté précédemment (Figure 155). De plus, la cuisson du modèle **BO4Bn** ne crée pas la nouvelle liaison α -O-4 observée avec le modèle **BO4**. Si cette liaison α -O-4 (C α inconnu de la Figure 156) ne se crée pas lors de la cuisson du modèle **BO4Bn** seul, c'est donc que le nucléophile qui la forme par condensation n'est pas disponible pour réagir. Le *p*-créosol, alors libéré lors de la cuisson de **BO4Bn**, n'est pas capable de créer cette liaison α -O-4 (signal C α inconnu absent). Par conséquent, il est fort probable que la liaison α -O-4 observée en Figure 156 se forme par condensation d'un phénol libre du modèle **BO4** sur la position benzylique d'un autre modèle **BO4**.

Le modèle β -O-4 benzylé **BO4Bn** a été cuit avec du glucose et du DAP dans les mêmes conditions que précédemment. Cette réaction ne génère pas d'insolubles tout comme son homologue non protégé **BO4**. Les spectres HSQC (bleu) et HMBC (vert) des solubles extractibles sont présentés en Figure 158.

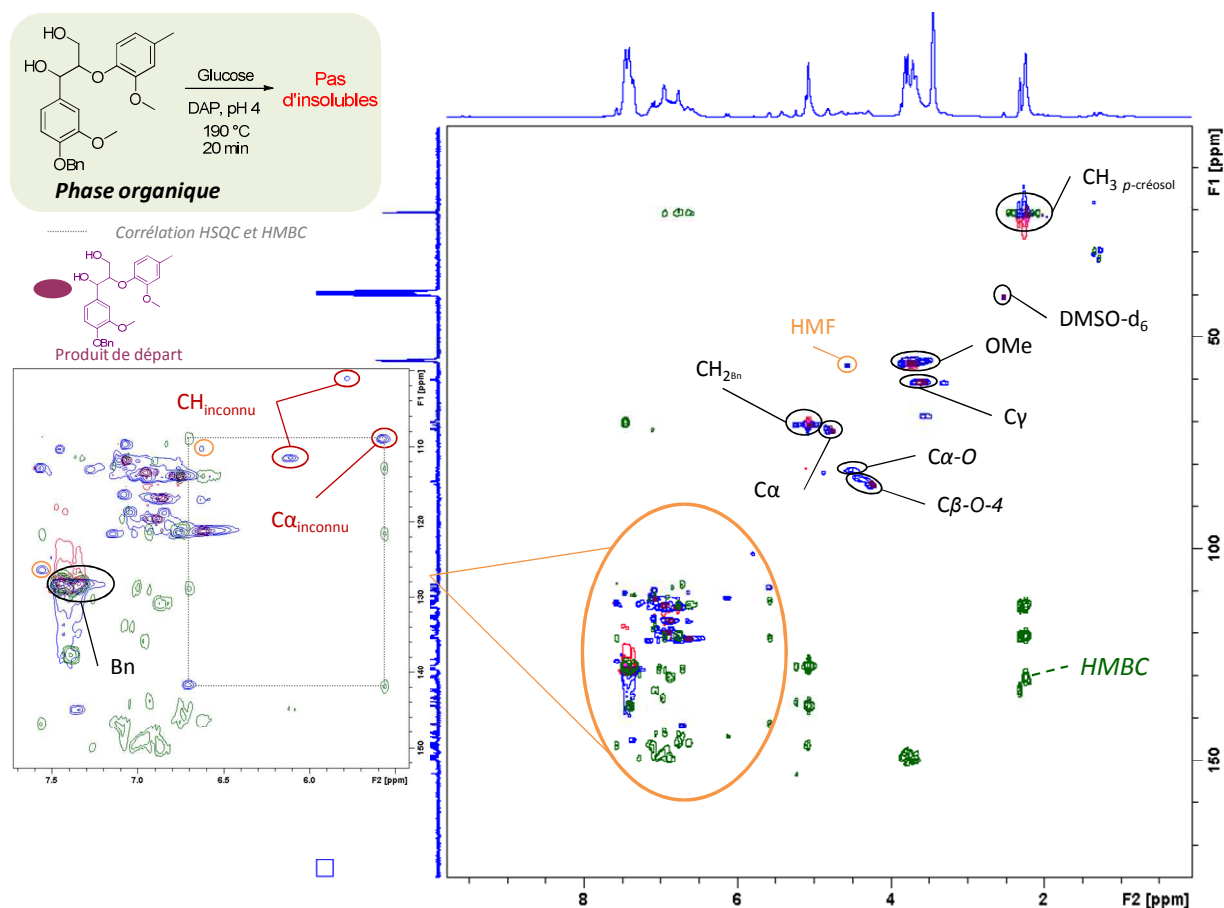


Figure 158 : Superposition des spectres HSQC (bleu) et HMBC (vert) des solubles extractibles de la réaction BO4Bn+Glucose+DAP comparés au modèle initial BO4Bn

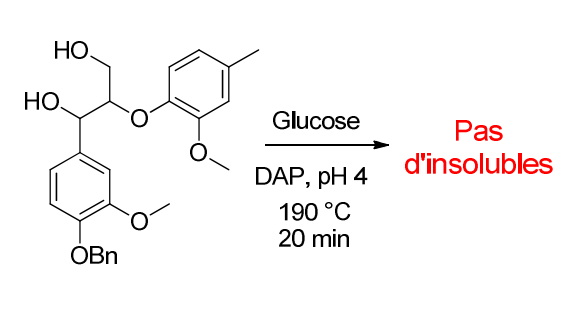
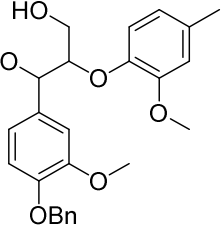
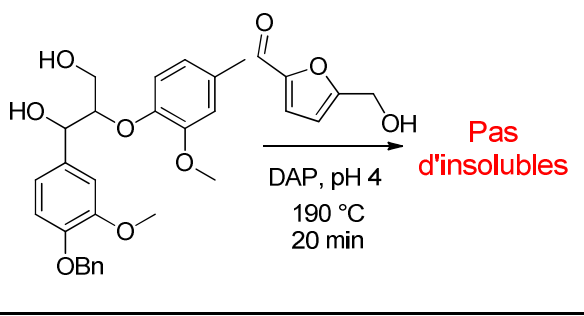
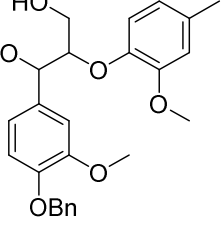
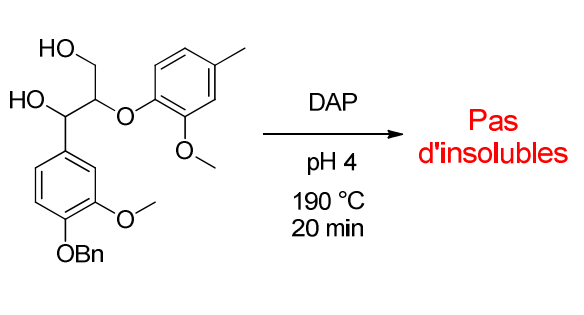
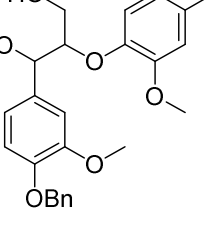
Sur le spectre HSQC (bleu) (Figure 158), trois nouveaux signaux vers (5,5-6,0 ; 100-110) ppm ($\text{CH}_{\text{inconnu}}$ et $\text{C}\alpha_{\text{inconnu}}$) peuvent être associés à des signaux d'acétals. Un de ces signaux ($\text{C}\alpha_{\text{inconnu}}$) corrèle en HMBC (vert) avec des carbones aromatiques suggérant un CH en position α . Cependant, ils sont présents lorsque le modèle **BO4Bn** est cuit seul et sont donc intrinsèques au modèle. Par conséquent, sans ajout de HMF, il est nécessaire que le modèle **BO4Bn** se modifie pour former l'aldéhyde indispensable à la formation de l'acétal. Comme vu précédemment, des aldéhydes sur les modèles peuvent se faire *via* le réarrangement acétoïne de la cétone en β (voir Figure 128). Cette hypothèse de formation d'acétal est appuyée par la preuve de la rupture de la liaison β -O-4 en LC-MSⁿ.

Des signaux similaires sont présents sur les LSNaT bruts (voir Chapitre I, page 68) suggérant que des condensations de ce type peuvent se faire entre les chaînes aliphatiques d'unités non sulfonées des LS. En effet, les LS sont obtenus par un traitement thermique du bois entre 125 °C et 180 °C en présence de sucres et d'ammonium, toutes les conditions réunies pour déshydrater des chaînes alkyles et créer des acétals *via* la forme cétonique.

V.C.2) Rôle des dérivés du glucose

Le modèle **BO4Bn** a également été cuit en présence des dérivés du glucose. Le Tableau 18 résume les études réalisées.

Tableau 18 : Résumé des études de réactivité avec le modèle β -O-4 benzylé (**BO4Bn**)

Réactions	Produits identifiés en RMN et LC-MS ²
 <p>Glucose DAP, pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>Glucose <i>p</i>-Créosol HMF</p> <p>Rupture partielle de la liaison β-O-4. Formation de condensats</p>
 <p>DAP, pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p>HMF <i>p</i>-Créosol Acétal</p> <p>Rupture partielle de la liaison β-O-4. Formation de condensats avec le HMF et lui-même</p>
 <p>DAP pH 4 190 °C 20 min</p> <p>Pas d'insolubles</p>	 <p><i>p</i>-Créosol Acétal</p> <p>Rupture partielle de la liaison β-O-4. Formation de condensats.</p>

La réaction du modèle **BO4Bn** a été étudiée en présence de HMF et DAP et ne génère pas d'insolubles. Le spectre HSQC des solubles extractibles de la réaction BO4Bn+HMF+DAP est présenté en Figure 159. De même, les signaux de la liaison β -O-4 sont toujours visibles ((4,3 ; 80) ppm) et multiples, traduisant une plus grande réactivité du système HMF.

On retrouve les signaux des acétals intrinsèques au modèle **BO4Bn** (C_{α} _{inconnu}, CH _{inconnu}), avec la même corrélation observée en HMBC (vert). De nouveaux signaux d'acétal vers (5,8 ; 95) ppm (CH _{acétal}) traduisent de potentielles nouvelles condensations entre le modèle **BO4Bn** et l'aldéhyde du HMF. Enfin un C_{α} vers (5,6 ; 100) ppm est également visible et corrèle avec un nouveau C_{β} et C_{γ} (C_{α} _{acétal}, C_{β} _{acétal} et C_{γ} _{acétal}). Ces signaux prouvent qu'il y a une nouvelle structure qui reste à être déterminée.

Toutes ces observations montrent que la présence de HMF dans le système favorise la formation de nouvelles liaisons *via* des acétals. Pour confirmer ces observations, il est nécessaire de prouver la formation d'un couplage BO4Bn-HMF par LC-MS².

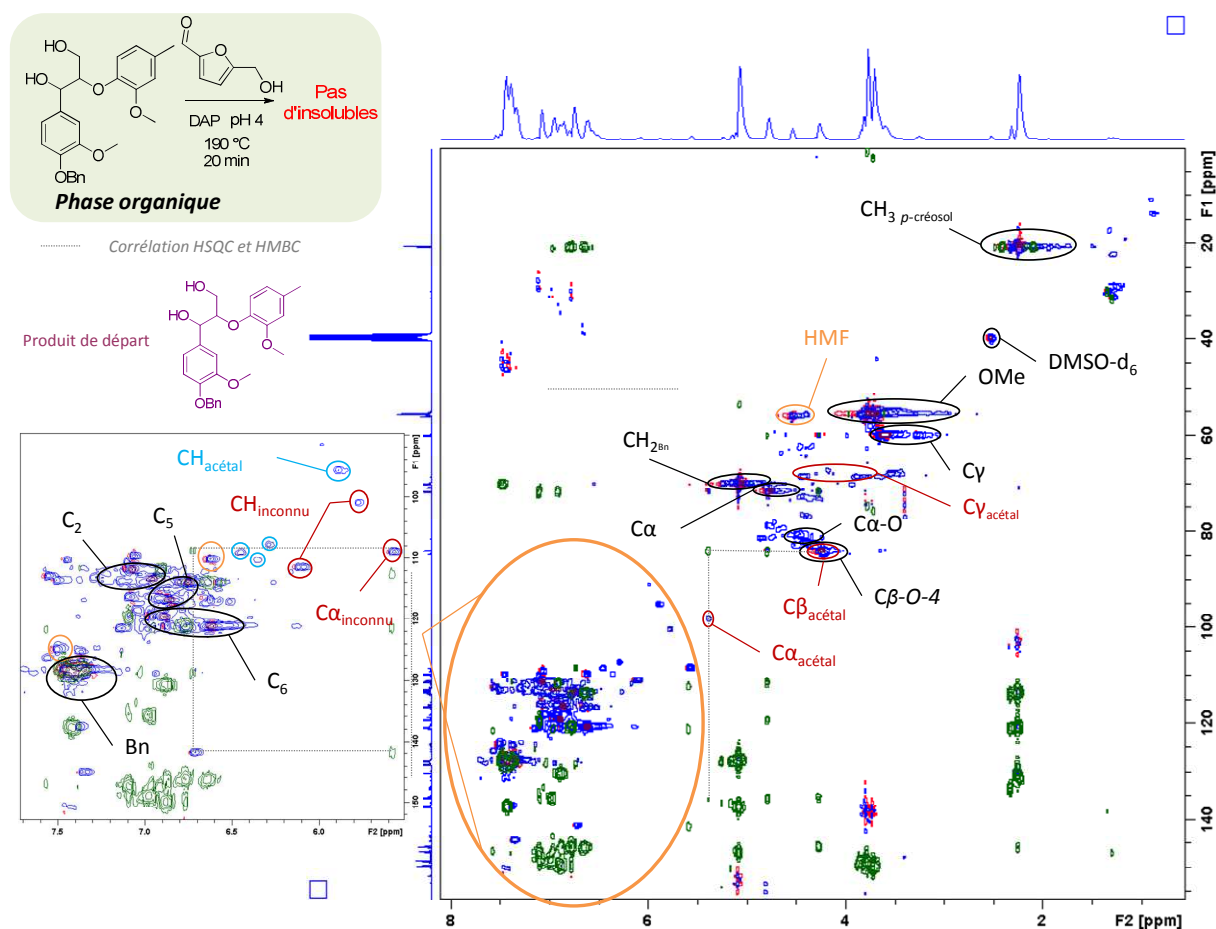


Figure 159 : Superposition des spectres HSQC et HMBC des solubles extractibles de la réaction BO4Bn+HMF+DAP comparé au spectre HSQC de BOBn

La Figure 160 montre les profils chromatographiques de la réaction BO4Bn+HMF+DAP. Le chromatogramme du haut présente la réponse UV de l'échantillon au cours de l'éluion. Le pic à 5,58 min correspond au HMF résiduel tandis que le pic à 15,28 min correspond au *p*-crésol prouvant que la liaison β-O-4 peut se rompre sans nécessairement avoir besoin d'un phénol libre. L'ion *m/z* 531 est relativement abondant et sa fragmentation a été étudiée.

L'ion *m/z* 531 perd une masse de 91 et 139 correspondant respectivement à une perte d'un groupement benzyle et du *p*-crésol ce qui indique qu'un modèle **BO4Bn** est présent dans ce fragment. Le résumé de ses fragmentations est présenté en Figure 162.

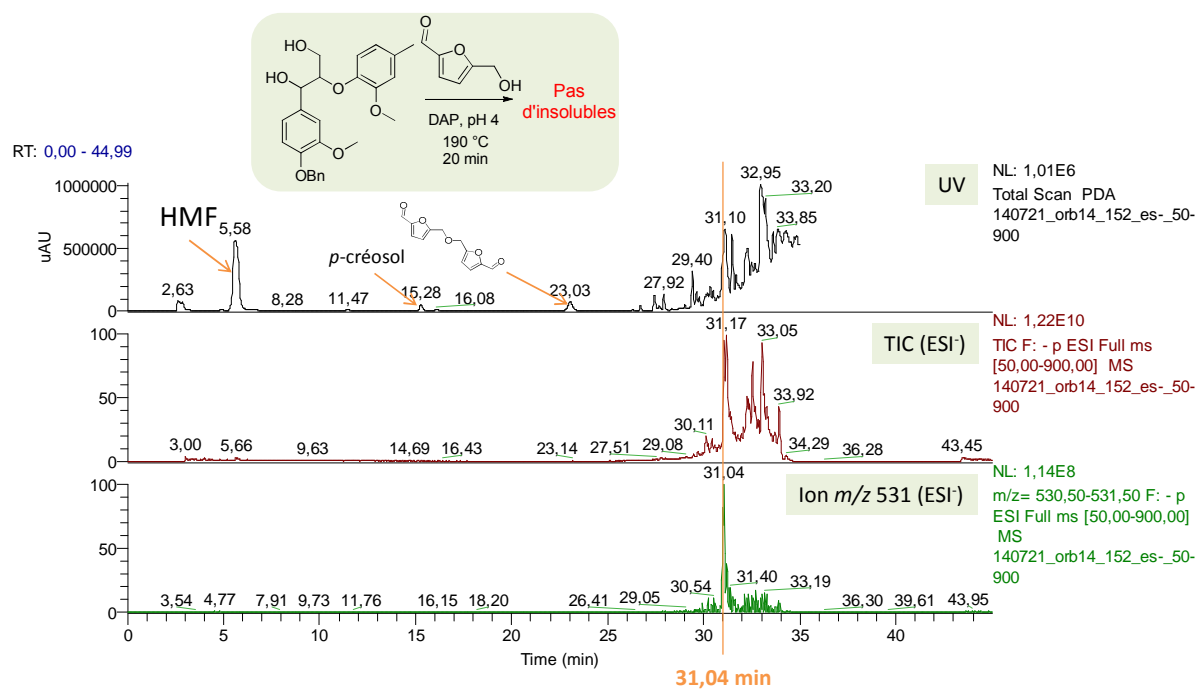


Figure 160 : Chromatogrammes des solubles de BO4Bn+HMF+DAP analysés par LC-MS : UV (haut), TIC (milieu), réponse de l'ion m/z 531 (bas)

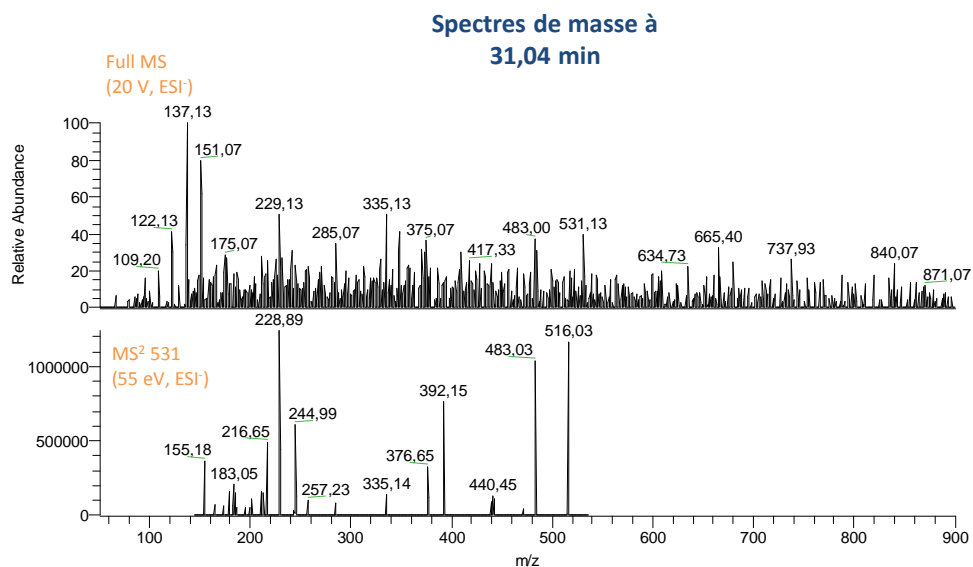


Figure 161 : Spectres de masse correspondants aux Full MS et MS² des solubles de BO4Bn+HMF+DAP à 31,04 min

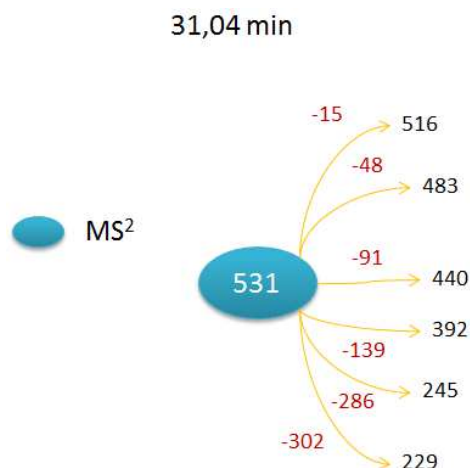


Figure 162 : Résumé des fragmentations observées en LC-MS² (ESI) des solubles extractibles BO4Bn+HMF+DAP à 31,04 min

Les fragments m/z 245 et m/z 229 ne peuvent s'expliquer que si le noyau aromatique benzylé du modèle **BO4Bn** porte une liaison supplémentaire –O-R. Par conséquent, un réarrangement spécifique lors de la fragmentation doit s'opérer pour venir créer cette nouvelle liaison. Grâce à ces données, une structure de l'ion m/z 531 est proposée en Figure 163. Une liaison acétal intramoléculaire avec le HMF et les alcools en C α et C γ permettent d'expliquer la fragmentation observée. De plus, les nouveaux signaux d'acétal C $\alpha_{\text{acétal}}$, C $\beta_{\text{acétal}}$, C $\gamma_{\text{acétal}}$ et CH $_{\text{acétal}}$ observés en RMN corrélient avec cette nouvelle structure. Cette formation n'avait alors jamais été observée dans le cas des modèles **GD** et **GDBn**. La déshydratation de la position α , non favorable dans les dimères de β -O-4, doit encourager la formation d'acétal avec le HMF en position α et γ .

Ces résultats prouvent donc que des condensations entre le HMF et le modèle **BO4Bn** *via* des liaisons acétals peuvent se former dans les conditions de cuisson. La conformation particulière du modèle β -O-4 **BO4Bn** avec deux alcools en α et γ permet la formation d'acétal intramoléculaire.

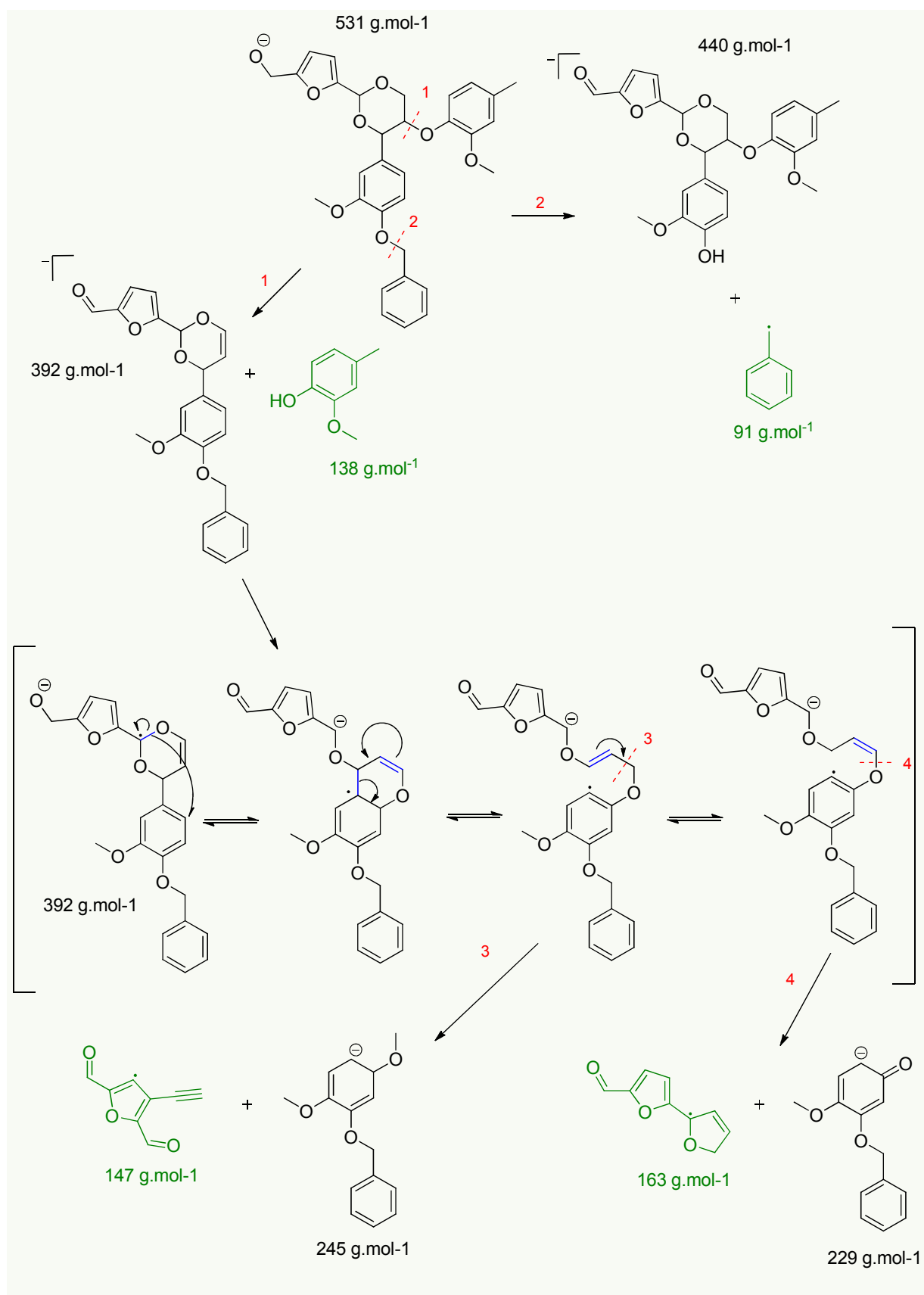


Figure 163 : Structure possible et fragmentation de l'ion m/z 531 (ESI)

VI. Conclusion

Ces études de réactivité ont permis d'identifier des acteurs clés dans la réactivité du système. Le Tableau 19 résume les observations et conclusions observées.

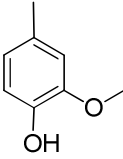
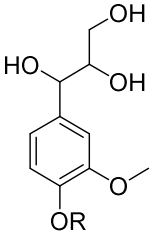
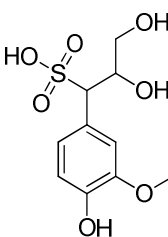
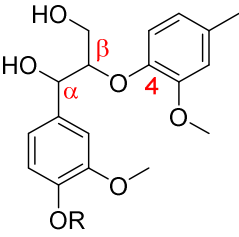
Il a été montré que les phénols ne réagissent pas selon un mécanisme de type novolaque ou résol en présence d'aldéhydes réactifs comme on peut l'observer classiquement dans les résines PF. La chaîne alkyle en *para* permet de former des méthylènes quinones. Sous l'action de la cuisson, la chaîne tri-hydroxylée des modèles **GD** et **GDBn** se déshydrate pour générer un carbocation en α qui peut ensuite former une méthylène quinone lorsque le phénol n'est pas protégé. Cette structure est très réactive et peut être attaquée par les nucléophiles présents dans le milieu et ainsi former des points de réticulation menant à la formation d'insolubles. Lorsque le phénol est protégé, la méthylène quinone ne peut pas se former, mais la déshydratation de la position α peut néanmoins avoir lieu avec une cinétique plus lente, apportant des carbocations réactifs disponibles pour créer des structures condensées. Lorsqu'aucun nucléophile n'est disponible pour attaquer le carbocation, celui-ci se réarrange suivant un équilibre céto-énolique pour former une cétone. A son tour, cette cétone peut se réarranger pour former un aldéhyde. Il a été montré que cet aldéhyde peut créer des points de réticulation *via* des liaisons acétals.

Les groupements sulfonates ne sont pas de bons groupes partants et limitent la formation de carbocations benzylique réactifs. De plus, la nature hygroscopique du groupement sulfonate limite la déshydratation du système et la dégradation des sucres en aldéhydes réactifs. Les noyaux aromatiques avec un groupement sulfonate sont donc moins réactifs. Les hydroxyles en β et γ peuvent néanmoins constituer des nucléophiles pouvant réagir avec un carbocation obtenu à partir de structures non sulfonées.

Le glucose ne réagit pas sous sa forme initiale avec le modèle. En présence d'une source d'ammonium, il va se dégrader *via* des réactions de Maillard et générer des produits plus ou moins réactifs comme la déoxyfructosazine, des lactones et le HMF.

Le HMF a été identifié comme un produit de dégradation majeur dans les conditions de cuisson utilisées. Des condensations *via* des liaisons acétals avec le HMF et les modèles **GD**, **GDBn** et **BO4Bn** ont été prouvés. Des γ -lactones dérivés de pentose ont été détectées et semblent s'accumuler dans le milieu lorsque des insolubles sont observés. Elles constituent une voie de dégradation du glucose à éviter puisqu'une fois formées, elles sont stables et ne réagissent pas avec les modèles. La déoxyfructosazine est caractéristique de la réaction de Maillard. Son évolution et réactivité vis-à-vis des modèles de LS n'ont pas été étudiées pour des raisons de temps et de difficulté d'obtention de ce produit de dégradation. Cependant, ce travail serait très intéressant pour identifier l'implication des produits aminés dans la réticulation des LS.

Tableau 19 : Structures et intérêts des six modèles de LS de complexité croissante

p-Créosol	Monolignol dihydroxylé	Monolignol sulfoné	Dimère β-O-4
	 <p>GD R : H GDBn R : Bn</p>	 <p>G-SO₃H</p>	 <p>BO4 R : H BO4Bn R : Bn</p>
<p>Ne peut pas condenser suivant un mécanisme de type novolaque ou résol</p> <p>Les phénols libres seuls ne sont pas suffisamment réactifs pour initier la réticulation des LS avec les produits de dégradation du glucose</p>	<p>La déshydratation due à la cuisson mène à la formation d'un dérivé β cétonique qui peut s'homopolymériser. Le phénol libre accélère sa formation <i>via</i> une structure méthylène quinone.</p> <p>Des produits de condensation avec le HMF ont été identifiés ainsi que des acétals aliphatiques et phénoliques</p>	<p>Le groupement sulfonate n'est pas un bon groupe partant et limite la formation de la cétone en β.</p> <p>La nature hygroscopique du modèle empêche la déshydratation du glucose et sa dégradation en composés réactifs</p> <p>Le groupement sulfonate limite la réactivité du modèle et ne permet pas de condensations</p>	<p>Le dimère se casse partiellement sous l'action de la cuisson.</p> <p>Homopolymérisation en position α</p> <p>Des produits de condensation avec le HMF ont été détectés</p> <p>Des signaux d'acétals ont été détectés</p>

Chapitre IV

Des Modèles aux
Lignosulfonates

3 Sommaire

I. Introduction	171
II. Identification des marqueurs de réticulation dans les LS	171
III. Impact du HMF sur les LS	175
III.A. Bilan massique	175
III.B. Analyses des insolubles	176
III.C. Analyses des solubles	177
IV. Les sels de bisulfites et le HMF	179
V. Bilan de la transformation des LS	182

I. Introduction

Grâce aux études de réactivité des modèles, des marqueurs clés de la réticulation ont été identifiés. Ces marqueurs doivent être également identifiés dans les études des cuissons des LS pour vérifier si les conclusions tirées des modèles sont extrapolables aux LS. Pour rappel, les marqueurs identifiés dans les modèles sont :

- Dégradation du glucose lors des réactions de Maillard notamment sous forme de HMF
- Formation de condensats Modèle-Modèle et HMF – Modèle *via* des acétals et éthers

II. Identification des marqueurs de réticulation dans les LS

Il a été démontré que le HMF peut créer des liaisons covalentes avec les modèles non sulfonés *via* des liaisons acétals. De plus, il a été montré que les unités guaiacols de la lignine peuvent se réarranger et se condenser *via* des liaisons éthers. Ces observations peuvent expliquer la formation des insolubles (Figure 164). Afin de vérifier que le comportement des modèles peut être totalement extrapolé aux LS, il est nécessaire de vérifier si ces nouvelles liaisons identifiées sont présentes dans les solubles de cuisson des LS.

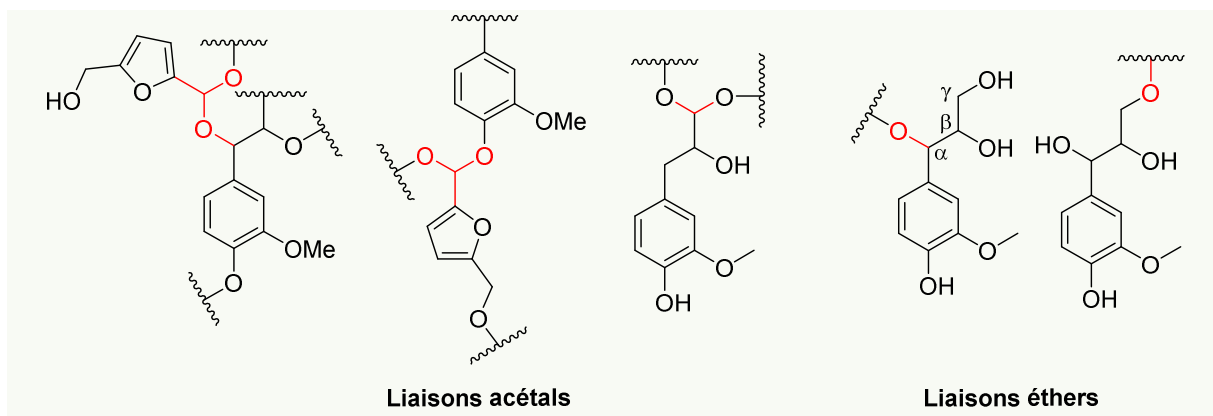


Figure 164 : Condensats possibles entre les unités guaiacols des LS et les dérivés du glucose *via* des liaisons acétals et éthers

Avant de s'intéresser aux analyses des cuissons, il est nécessaire de revenir, premièrement, sur le spectre RMN HSQC des LSAT bruts (Figure 165). Fort de notre expertise dans l'analyse des RMN des LS, il nous est désormais possible de compléter notre compréhension de la matière première, étape indispensable pour bien interpréter les évolutions au cours de la cuisson.

Précédemment, il a été montré que des réactions de Maillard avaient lieu lors du procédé papetier et que des produits de dégradation des sucres, issus de la cellulose, comme la déoxyfructosazine, se retrouvaient dans les LS bruts. Sur le spectre RMN HSQC des LSAT bruts, il est possible de voir cette déoxyfructosazine, mais également de nombreux signaux d'acétals vers (4,5 - 5,5 ; 90 - 110) ppm. Ces signaux prouvent que les acétals sont stables dans la matrice des LS et qu'ils peuvent se former lors du procédé papetier.

Le HMF n'a pas été observé dans les LSAT bruts, ni en RMN ni en GC-MS. Or, un de ces dérivés, l'acide 5-hydroxyméthyl-2-furancarboxylique (HMFC), a été détecté à l'état de trace en GC-MS, montrant que le HMF peut se former, réagir et s'oxyder en acide lors du procédé papetier (Figure

166). Les acétals observés, peuvent donc être issus de la réaction du HMF avec le squelette carboné des LS, comme observé avec les modèles, lors du procédé papetier.

Le passage des LSAT sur des résines échangeuse d'ion pour obtenir les LSNaT élimine la majorité des produits de dégradation des sucres, notamment la déoxyfructosazine. La majorité des signaux d'acétals disparaissent également montrant qu'ils appartiennent à des petites fractions.

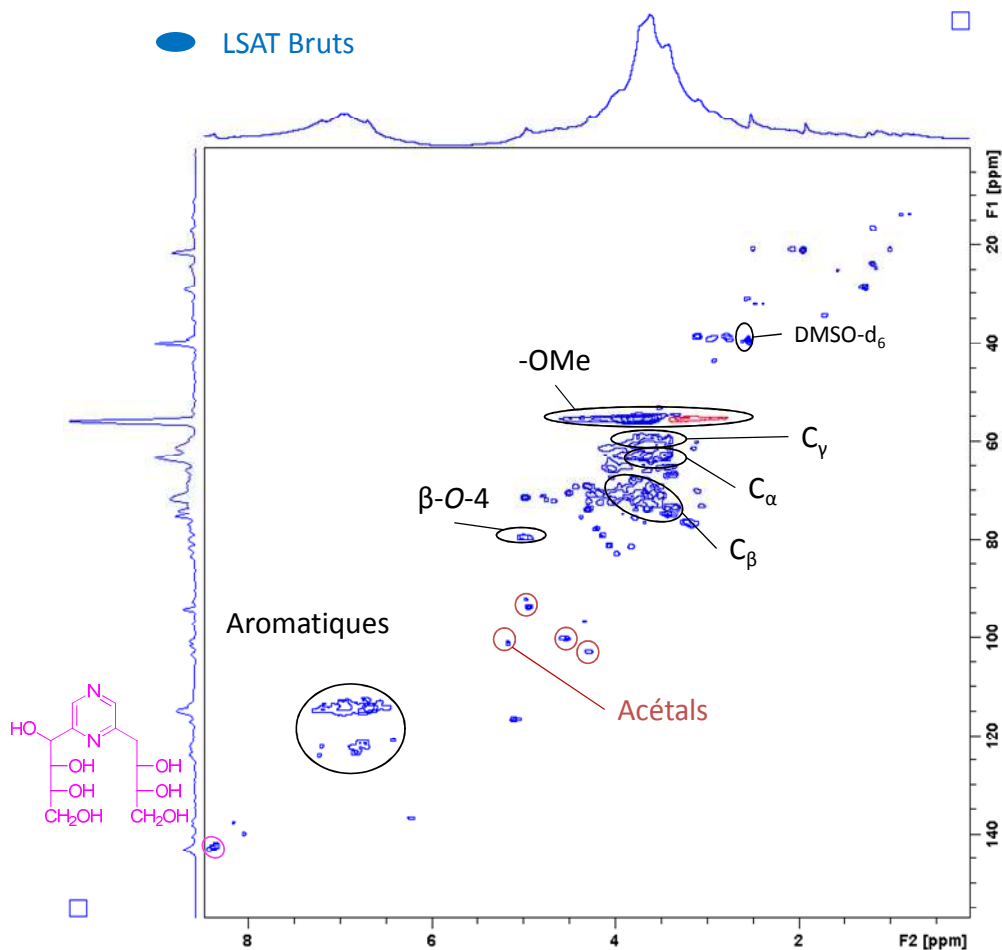


Figure 165 : Spectre RMN HSQC de LSAT bruts

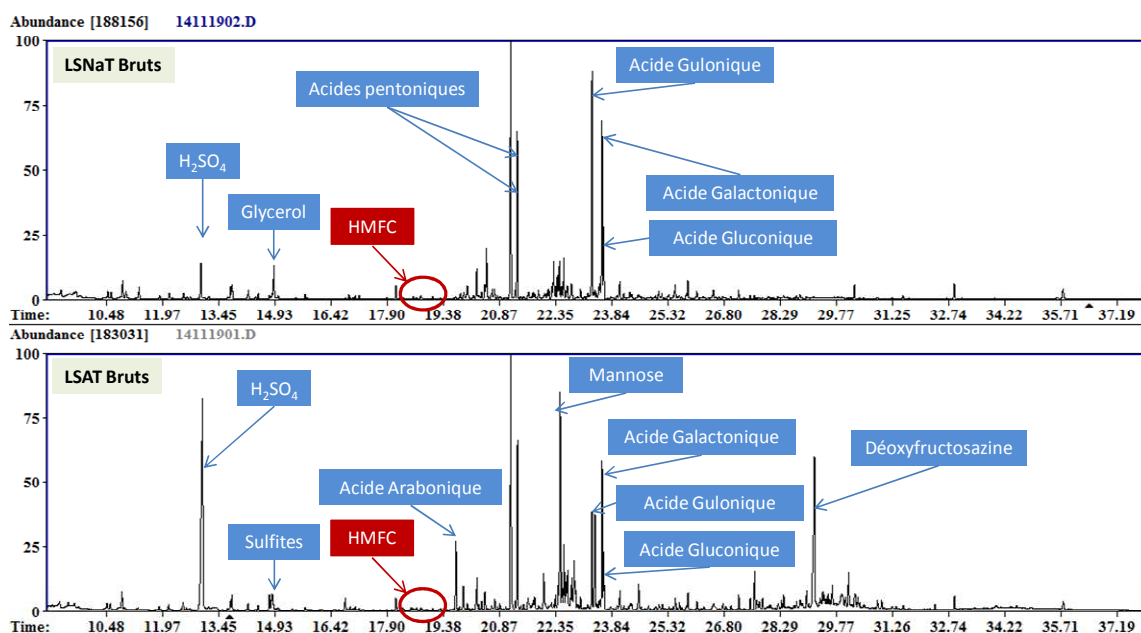


Figure 166 : Chromatogrammes GC-MS des LSNaT et LSAT bruts

Le spectre RMN HSQC des solubles des cuissons de LSNaT+Glucose+DAP (Figure 167) permet de confirmer que le glucose se dégrade suivant des réactions de Maillard pour donner de la déoxyfructosazine (non présente initialement dans les LSNaT, voir chapitre I), du HMF et des lactones dérivées des sucres. L'aldéhyde du HMF, issu de la dégradation du glucose, est donc disponible pour réagir avec les LS.

Cependant, le spectre ne montre pas de nouveaux signaux d'acétals malgré la présence de HMF. Dans le cas des études modèles avec le glucose, les signaux caractéristiques des couplages n'étaient également pas visibles. Il est fort probable que ces liaisons acétals soient en faibles quantités et non détectables en RMN puisque la formation de HMF n'est pas la seule voie de dégradation du glucose. La résolution des spectres RMN des LS n'est pas suffisante pour dire si des nouveaux acétals sont présents ou non.

Il n'est pas possible de confirmer par RMN la formation d'acétal dans les solubles des LS cuits avec du glucose. Cependant, en étudiant le comportement à la cuisson de formulations à base de LS et HMF, il devrait être possible de vérifier si le HMF seul peut réagir avec des LS pour créer des insolubles et ainsi confirmer qu'il est capable de créer des liaisons avec les LS.

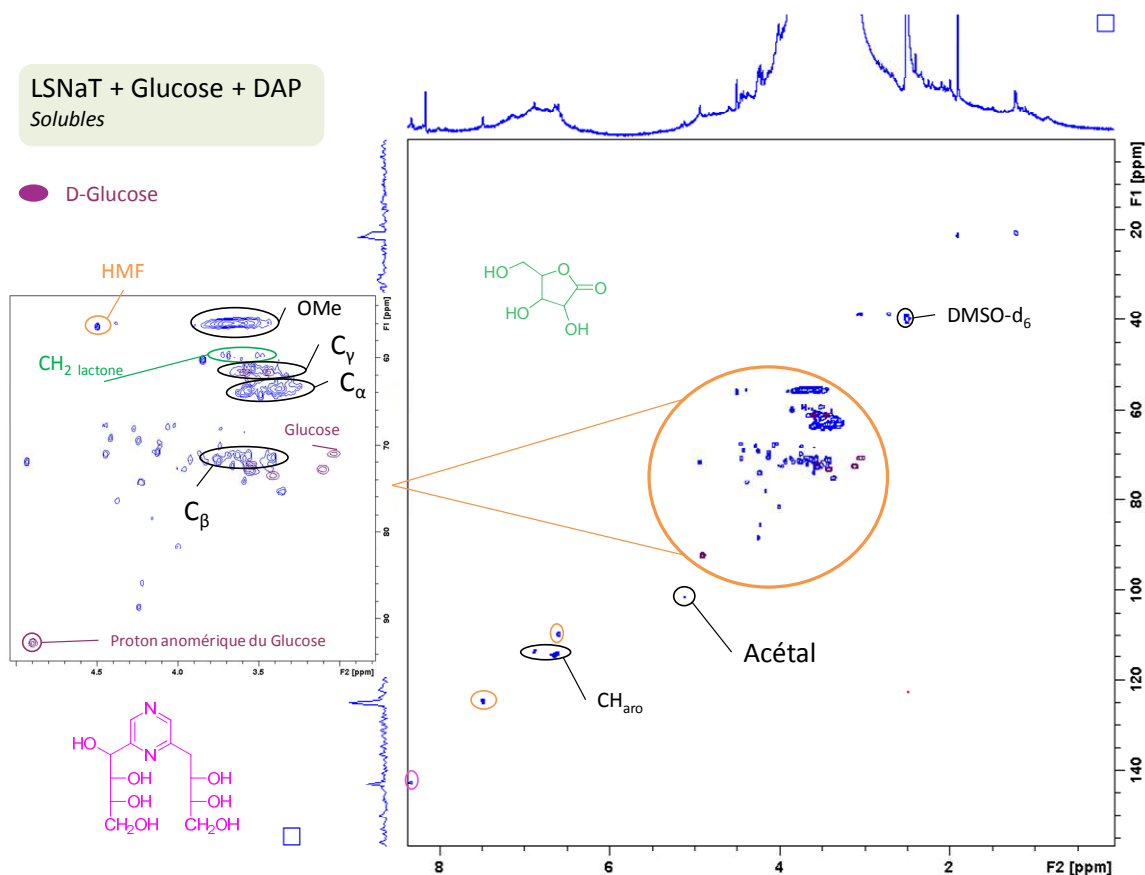


Figure 167 : Superposition des spectres RMN HSQC des solubles de la formulation LSNaT+Glucose+DAP (bleu) et du glucose (violet)

Etat d'avancement de la compréhension du système

Il a été montré que le HMF est capable de se lier avec les modèles *via* des liaisons acétals et éthers. Les formulations à base de glucose et une source d'ammonium en présence de LS ou modèles, produisent du HMF et des insolubles. Par conséquent, le HMF produit peut également créer des liaisons acétals et éthers. Malgré les conditions réunies, ces liaisons ne sont pas observées dans les solubles de ces formulations. Or, il a été montré que des acétals sont présents dans les LSAT Brut, ils sont donc stables dans les conditions de pH des LS. Par conséquent, il est fort probable que la faible concentration en acétals dans les formulations ne permet pas leur détection en RMN.

S'il n'est pas possible de vérifier la formation d'acétal par RMN, il est possible de vérifier la réactivité du HMF vis-à-vis des LS en vérifiant si une formulation à base de LS et de HMF crée des insolubles.

Le HMF seul est-il capable de réticuler les LS ?

III. Impact du HMF sur les LS

III.A. Bilan massique

Des formulations à base de LS d'ammonium LSAT (2,0 g) en présence de HMF en quantité catalytique (0,1 g) ont été cuites avec ou sans DAP (0,15 g). Les bilans massiques sont présentés en Figure 168.

Les bilans massiques montrent que l'utilisation du HMF en quantité catalytique convertit plus de 50 % de la masse en insolubles. Les LS seuls, dans les mêmes conditions, ne créent pas d'insolubles ce qui montre que le HMF agit bien comme un agent réticulant et que des liaisons covalentes entre le HMF et le LS se créent. Sans surprise, l'ajout de DAP n'influence pas la formation d'insolubles. En effet, l'ammonium est déjà apportée par les LS d'ammonium (LSAT) et n'est probablement plus nécessaire puisque la transformation du glucose en produits de la réaction de Maillard n'est plus à faire.

Après 5 min de cuisson il n'y a toujours pas de formation d'insolubles. Il faut attendre 10 min pour les voir apparaître. La différence de masse d'insolubles après 10 min de cuisson pour les formulations LSAT+HMF et LSAT+HMF+DAP vient de la variabilité des pesées. En effet, une quantité de 0,11 g de HMF a été introduite dans la formulation LSAT+HMF+DAP contre 0,10 g pour LSAT+HMF. Cette légère différence de masse de HMF montre que le système est très réactif au bout de 10 min et que la quantité de HMF disponible est le point clé de la réactivité du système. Pour améliorer la conversion en insolubles à 20 min, il est sans doute nécessaire d'optimiser la quantité d'HMF à introduire. Par faute de temps, ces études n'ont pas été faites mais seraient très intéressantes à mener.

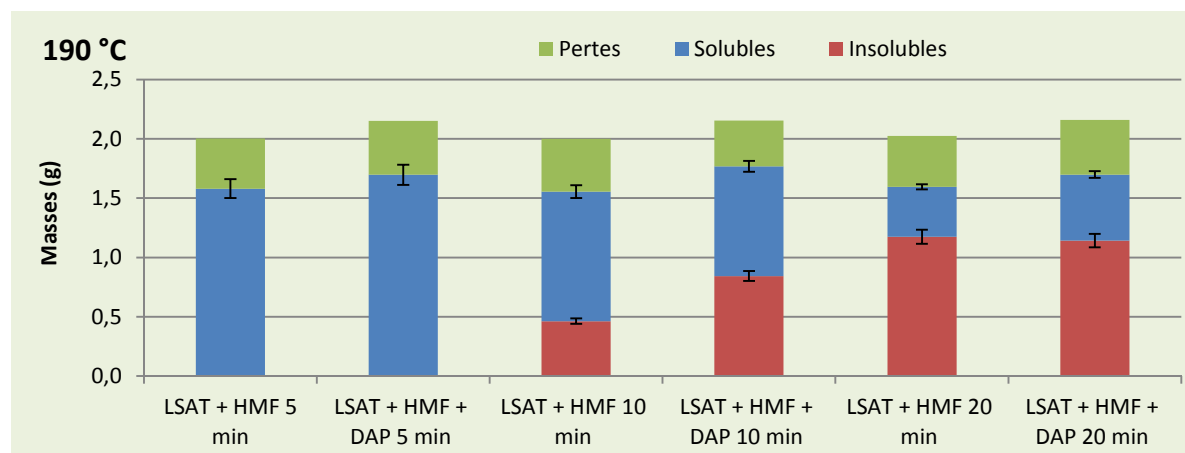


Figure 168 : Bilans massiques des cuissons des formulations LSAT+HMF et LSAT+HMF+DAP à 5 min, 10 min et 20 min.

La présence de HMF résiduel dans les solubles de la formulation LSAT+Glucose+DAP montre que 20 min de cuisson n'est pas suffisant pour le faire réagir totalement. Il serait intéressant d'étudier plus précisément la cinétique de réaction du HMF pour améliorer sa conversion dans les formulations avec le glucose.

En conclusion, le HMF est capable de réticuler les LS et de créer des insolubles lorsqu'il est introduit en quantité catalytique. Le HMF, issu de la dégradation du glucose, est donc capable de réticuler les LS dans les formulations LSAT+Glucose.

III.B. Analyses des insolubles

Les insolubles obtenus dans la formulation LSAT+HMF+DAP ont été analysés en RMN en phase solide à l'aide d'une sonde CP-MAS (Figure 169). Le HMF et le DAP ont été utilisés en quantité catalytique, par conséquent, le spectre RMN montre majoritairement une signature de LS réticulés et éventuellement des marqueurs de cette réticulation. Cette signature (**vert**) a été comparée à celles des insolubles obtenus avec les formulations Glucose+DAP (**bleu**) et LSNaT+Glucose+DAP (**noir**). Leur comparaison peut aider à identifier des marqueurs spécifiques de la réticulation des LS.

La faible résolution de ce genre d'analyse permet d'identifier des groupements chimiques présents plus que des structures abouties. Ainsi, vers 210 ppm, on retrouve un signal de cétone déjà visible dans les insolubles formés à partir de Glucose+DAP et LSNaT+Glucose+DAP. C'est-à-dire que des cétones se forment lors de la cuisson sur le squelette des LS et qu'elles ne sont pas exclusivement apportées par les sucres. Ce résultat est en accord avec les résultats observés sur les modèles *via* la formation d'espèces déshydratées sous forme cétonique.

Les signaux vers 170 ppm sont attribués à des fonctions esters et ne sont quasiment pas visibles sur le spectre de LSAT+HMF+DAP contrairement au spectre de Glucose+DAP. Ces liaisons appartiennent donc essentiellement aux produits de dégradation des sucres. Les signaux d'acétals, déjà détectés dans les solubles des modèles cuits avec du HMF, ne sont malheureusement pas visibles sur ces spectres d'insolubles. Cependant, cela n'exclue pas leur présence du fait de la faible résolution des spectres de RMN du solide.

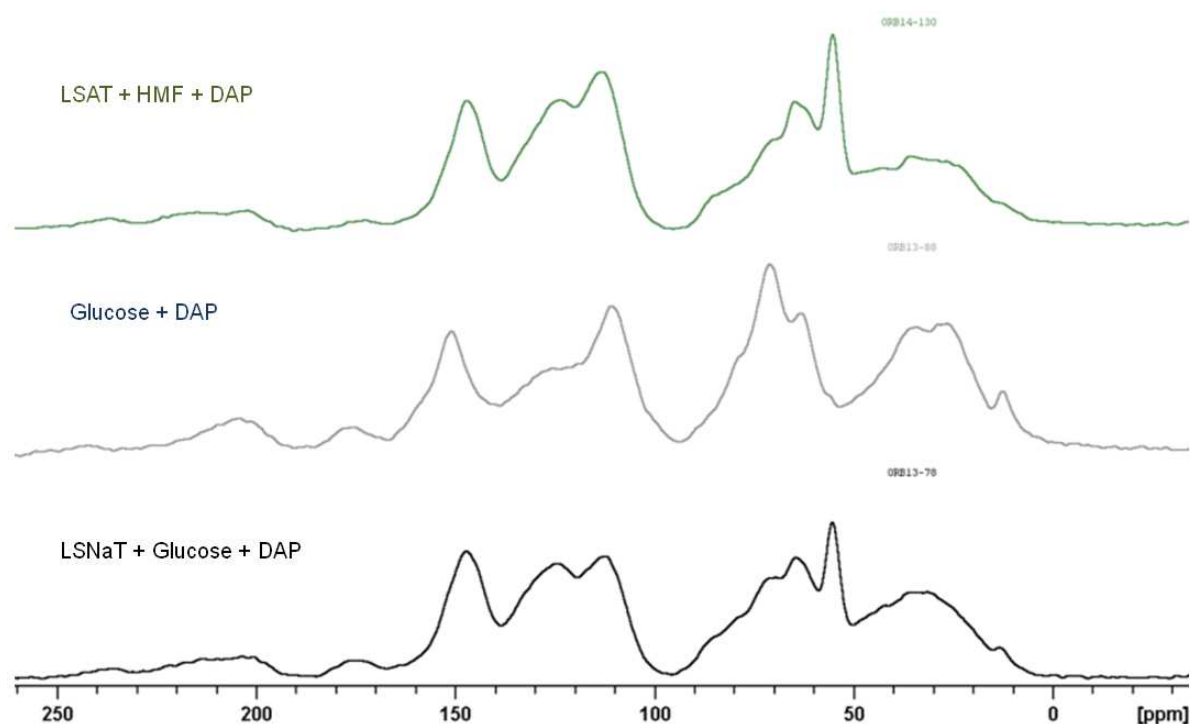


Figure 169 : Spectres RMN CP-MAS des insolubles obtenus après cuisson des formulations LSAT+HMF+DAP (haut), Glucose+DAP (milieu) et LSNaT+Glucose+DAP (bas)

III.C. Analyses des solubles

Le spectre RMN HSQC des solubles issus des cuissons de LSAT+HMF+DAP (**bleu**) montre un profil similaire à celui des solubles de LSNaT+Glucose+DAP (**violet**) (Figure 170). Le HMF n'est plus visible dans les solubles sous sa forme initiale (uniquement visible dans le spectre de LSNaT+Glucose+DAP). Il s'est donc majoritairement transformé lors de la cuisson.

Deux signaux vers (5 ; 100-110) ppm sont associés à des acétals aliphatiques. Cependant, ces deux signaux sont présents sur le spectre des LSAT bruts et sont donc intrinsèques au matériau utilisé. Aucun nouveau signal d'acétal n'est visible. Le HMF joue le rôle d'agent réticulant (introduit en quantité catalytique), les liaisons qu'il crée sont donc en faible quantité. Leurs signaux peuvent donc ne pas être visibles en RMN car écrasés par ceux des LS majoritaires, ou bien équivalents à ceux déjà présents dans les LSAT bruts. Les signaux de la déoxyfructosazine quant à eux sont toujours visibles (**rose**), de même pour la lactone (**vert**), qui sont initialement présents dans les LSAT brute. Les signaux vers 170 ppm, identifiés en HMBC (**vert**), sont caractéristiques d'esters et sont attribués à des produits de dégradation des sucres déjà observés dans les LSAT bruts.

En résumé, le HMF permet de réticuler les LS, mais il n'est pas possible d'identifier en RMN les nouvelles liaisons créées. Cependant, les seules liaisons possibles impliquant le HMF sont des acétals et éthers identifiées lors des études avec les modèles. Il y a donc une forte probabilité que les LS soient réticulés via ces deux types de liaisons.

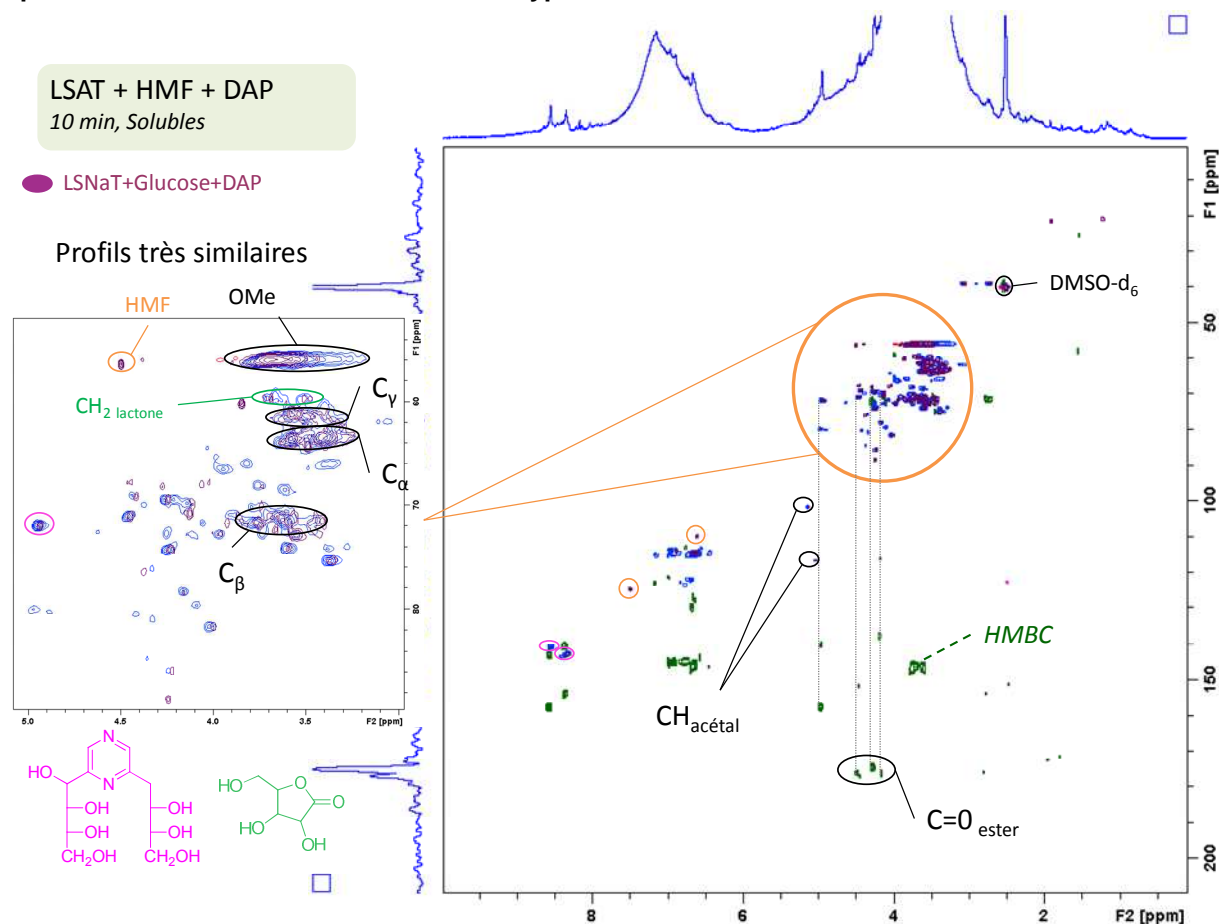


Figure 170 : Superposition des spectres RMN HSQC (bleu) et HMBC (vert) des solubles de la réaction LSAT+HMF+DAP comparés aux solubles des LSNaT+Glucose+DAP (violet).

Les distributions moléculaires des solubles issus de la cuisson de la formule LSAT+HMF sont présentés en Figure 171. Au bout de 5 min de cuisson (**violet**), la distribution moléculaire des LS n'a pas évoluée par rapport au non cuit (**vert**). Au bout de 10 min de cuisson (**rouge**), il y a un début de formation d'insolubles mais la distribution moléculaire ne change pas significativement. Une légère augmentation des hautes masses est visible traduisant une faible réticulation au sein des LS. Au bout de 20 min de cuisson (**bleu**), il y a une forte formation d'insolubles et la distribution moléculaire change. Les masses supérieures à $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont converties en insolubles tandis que les autres populations ne semblent pas être affectées. La réticulation semble donc ciblée sur les hauts poids moléculaires des LS.

La population vers $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est potentiellement de faibles masses entre des produits de la réaction de Maillard et le squelette carboné des LS (voir Chapitre II Figure 107, page 110). Lorsque les LS sont réticulés avec le HMF, cette population n'évolue pas au cours de la cuisson, contrairement aux cuissons en présence de glucose et LS. Par conséquent, cette observation appuie l'hypothèse que la population vers $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ représente des condensats entre d'autres dérivés du glucose et les LS.

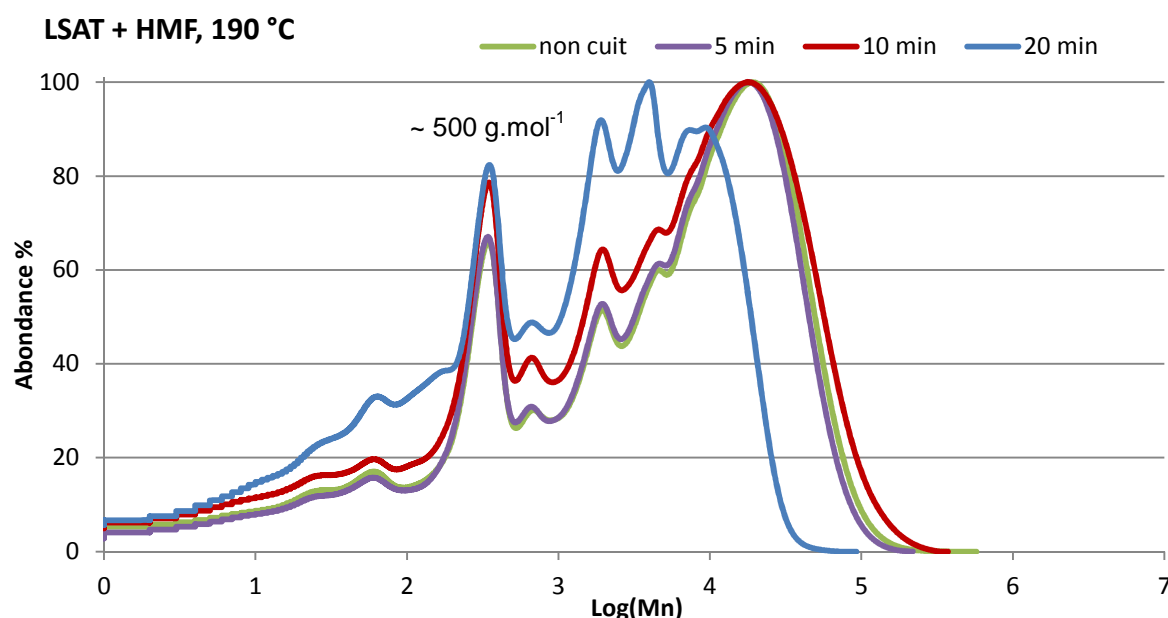


Figure 171 : Distributions moléculaires des solubles du système LSAT+HMF non cuit, après 5 min, 10 min et 20 min de cuisson.

Le dosage des phénols libres des solubles LSAT+HMF par la méthode spectroscopique UV, montre qu'après 5 min de cuisson, il y a une légère augmentation due aux ruptures des liaisons β -O-4 (Figure 172). Au bout de 10 min de cuisson, 23 % de la masse est convertie en insolubles, et 25 % des phénols libres ont disparus. Comme vu précédemment, la cinétique de formation des insolubles est très rapide et ne permet pas de voir une baisse des phénols libres avant la formation d'insolubles. Après 20 min de cuisson, 58 % de la masse est convertie en insolubles alors qu'il ne reste que 15 % de phénols libres.

La disparition des phénols libres est proportionnelle à la masse d'insolubles créée. Par conséquent, il est difficile de corrélérer, dans ce cas-là, que la formation d'insolubles vient de la transformation des phénols libres.

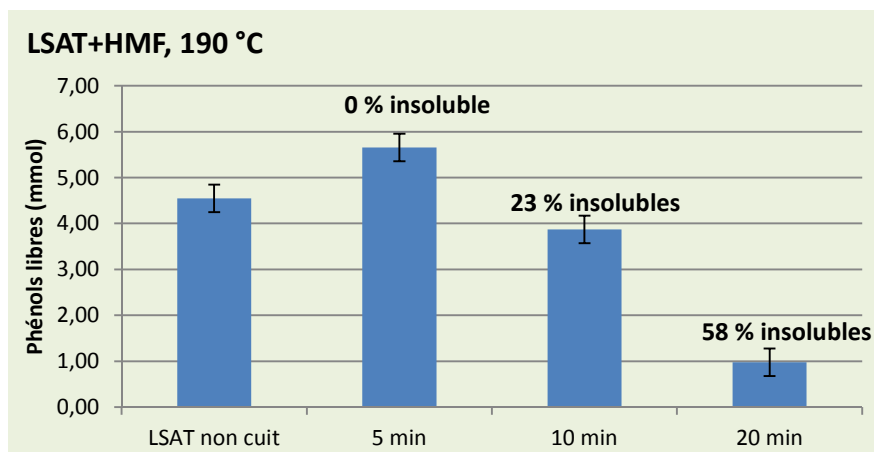


Figure 172 : Phénols libres totaux (mmol) dans les solubles de LSAT+HMF après 0 min, 5 min, 10 min et 20 min de cuisson

Le HMF a donc été identifié comme une espèce clé dans la formation des insolubles dans nos systèmes LS+Glucose+DAP. Les sels résiduels de bisulfite sont potentiellement un paramètre qui agit sur la formation de HMF qui a été étudié.

Etat d'avancement de la compréhension du système

Le HMF, issu de la dégradation du glucose, est impliqué dans la réticulation des LS et donc dans la formation des insolubles. Le HMF peut donc créer des liaisons covalentes avec les LS. Le comportement à la cuisson du glucose et du HMF avec les LS est similaire à celui observé avec les modèles. Par conséquent, toutes les observations faites avec les modèles sont extrapolables aux LS. Ainsi, les liaisons identifiées entre les LS et le HMF sont des acétals et des éthers et sont des marqueurs de la réticulation du système.

IV. Les sels de bisulfites et le HMF

Les travaux de Guan et *al.*¹⁵⁸ montrent qu'un excès de sulfite d'ammonium dans une solution de glucose chauffée à 140 °C limite la dégradation du glucose en HMF.

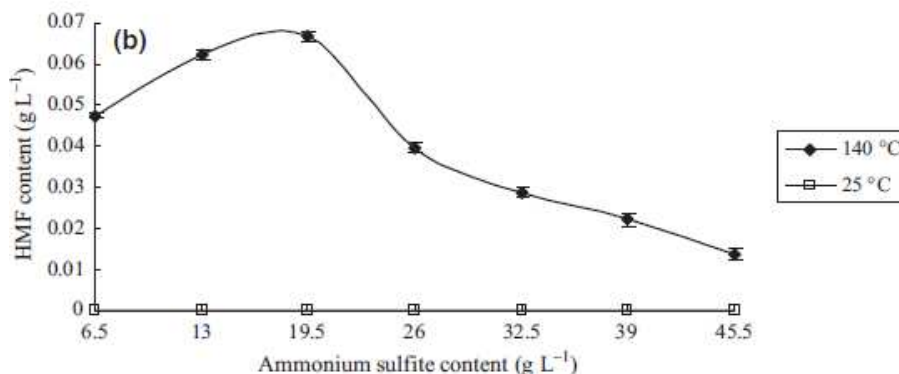


Figure 173 : Travaux de Guan et *al.* sur l'inhibition de la dégradation du glucose en HMF en présence d'un excès de sulfite d'ammonium

L'hypothèse de Guan est que les anions sulfites peuvent réagir avec le glucose à la place d'un ammonium et ainsi empêcher l'évolution du glucose *via* des réactions de Maillard. A partir d'une certaine concentration, le sulfite entre alors en compétition avec l'ammonium et limite la formation de la base de Schiff, précurseur de la réaction de Maillard (Figure 174).

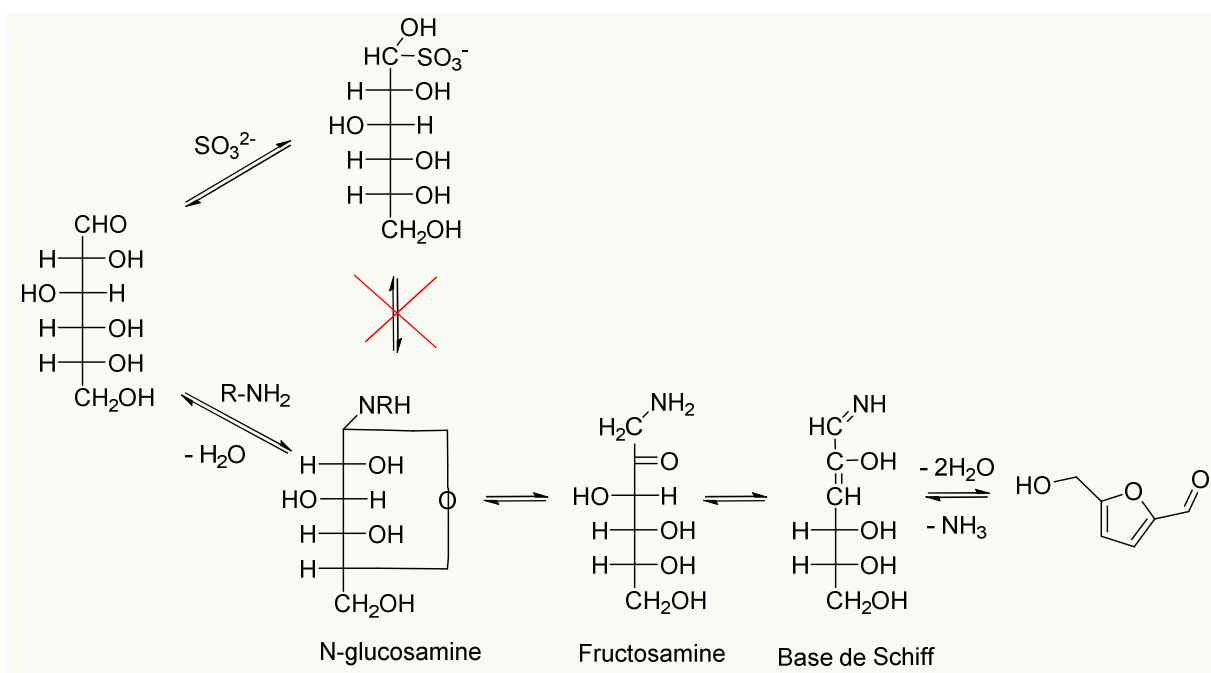


Figure 174 : Compétition entre la réaction du sulfite et de l'ammonium avec le glucose

Cette théorie a donc été vérifiée en ajoutant des sulfites dans les formulations de LS avec du glucose et du HMF. Contrairement à l'étude de Guan, des sulfites de sodium ont été utilisés afin de se placer dans le même ratio glucose/azote que les autres études avec les LSAT. Une quantité catalytique de sulfite de sodium a été ajoutée (0,15 g) au même titre que le DAP (0,15 g) pour 2,0 g de LS, 0,10 g de HMF et 1,50 g de glucose. Les bilans massiques sont présentés en Figure 175.

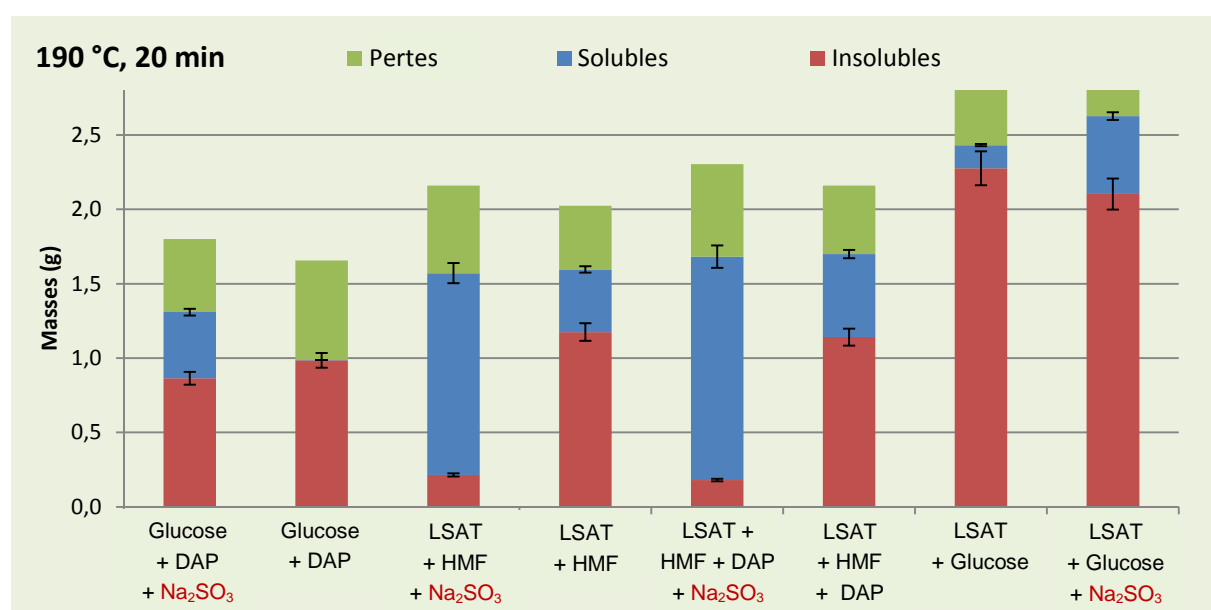


Figure 175 : Effet des sulfites de sodium sur la formation d'insolubles

La première observation est que la présence de sulfites de sodium réduit la quantité d'insolubles formés dans toutes les formulations. Il a donc un effet négatif sur la réticulation du système. Dans la formulation sans LS à base de glucose et DAP, l'ajout de sulfites de sodium limite la transformation d'insolubles et permet la formation d'une fraction soluble. Les sulfites agissent donc sur le glucose et perturbent sa dégradation en produits réactifs.

L'effet le plus surprenant est dans la formulation LSAT+HMF. L'ajout de sulfites de sodium réduit à moins de 10 % la formation d'insolubles contre 58 % sans ajout. En plus de la possibilité de limiter la dégradation du glucose en HMF, les sulfites semblent réagir sur le HMF inhibant son action réticulante. L'ajout de sulfites de sodium dans la formulation LSAT+Glucose ne perturbe pas significativement la formation d'insolubles, montrant qu'il y a plusieurs mécanismes de formation d'insolubles.

Ces résultats préliminaires prouvent qu'il y a plusieurs mécanismes de formation des insolubles. Les insolubles obtenus par réaction du HMF sont fortement limités par l'ajout de sulfites de sodium tandis que les insolubles obtenus par les produits de dégradation du glucose, autres que le HMF, sont très légèrement perturbés. Le HMF étant très efficace pour réticuler les LS, en limitant l'action des sulfites résiduels des LS, la réticulation du système peut significativement être améliorée.

Seuls les LSAT ont été testés en présence de HMF. Théoriquement, l'ammonium n'est plus nécessaire pour initier une réticulation puisque le HMF est déjà formé et prêt à réagir. Cependant, il est nécessaire de vérifier si le HMF est aussi capable de réticuler les LS avec un autre contre-ion, sans source d'ammonium. Cette étude n'a pas pu être menée par faute de temps.

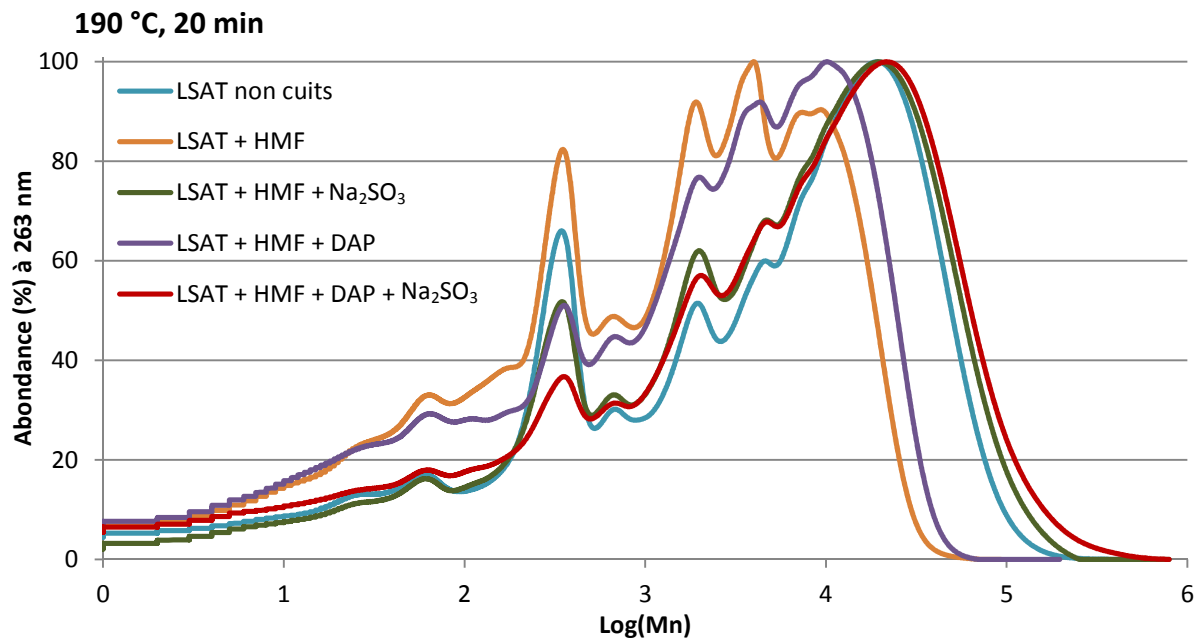


Figure 176 : Influence des sulfites de sodium sur la distribution moléculaire des solubles après 20 min de cuisson des formulations LSAT+HMF et LSAT+HMF+DAP

Les solubles non convertis en insolubles à cause de sulfites de sodium peuvent être analysés par GPC (Figure 176). La distribution moléculaire a tendance à s'élargir avec la présence de sulfites, ce qui traduit un début de polymérisation mais non suffisant pour générer des insolubles. Ces profils sont donc en accord avec les observations faites jusqu'ici.

Ces observations nécessitent de pousser plus loin l'étude du rôle des sulfites pour mieux comprendre les interactions mises en jeu. L'utilisation des modèles avec des sulfites de sodium permettrait d'apporter des clés de réponses. Ces études n'ont, là aussi, pas pu être menées par faute de temps.

V. Bilan de la transformation des LS

Grâce à toutes les études menées, il est possible de dresser un schéma bilan des interactions lors de la cuisson de la formulation LS+Glucose+DAP (Figure 177). Certaines interactions ont été démontrées dans les systèmes LS (disparition des phénols libres, pas d'implication des groupements sulfonates) tandis que d'autres ont été extrapolées aux LS suite aux études avec les modèles.

Il a été démontré que le glucose et l'ammonium (apporté soit par le LS d'ammonium soit par le DAP) réagissent suivant des réactions de Maillard. Lors de ces réactions, il se forme des molécules réactives comme le HMF, puis à un stade plus avancé, des formes polymériques infusibles comme des humines et des mélanoidines. Lorsque l'ammonium du DAP est consommé par le glucose, la partie phosphate est libérée et peut s'auto-condenser. Le devenir de ces espèces n'est pas connu à ce jour.

Lorsque la déshydratation est à un stade avancé, le HMF créé est capable de se condenser avec des structures aromatiques possédant une chaîne aliphatique polyhydroxylée en *para*. Si le noyau aromatique a un phénol libre, des structures très réactives de types méthylènes quinones se forment créant rapidement une condensation. La formation de liaisons acétals a été montrée dans des systèmes modèles impliquant le HMF. En présence d'aldéhydes, les phénols libres réagissent *via* des équilibres impliquant des méthylène quinones et non *via* des mécanismes de types novolaque ou résol.

Les groupements sulfonates en position α ne permettent pas de créer des points de réticulation. Ils limitent la formation de carbocation en α et donc d'espèces réactives comme des méthylènes quinones. Leur intérêt s'arrête à donner la propriété de solubilité dans l'eau au squelette aromatique de la lignine.

Les sels de sulfites résiduels limitent la réticulation du système notamment *via* un effet très négatif sur la formation du HMF et son action réticulante. Une possible inhibition des réactions de Maillard a également été observée mais son rôle n'est pas clair à ce jour.

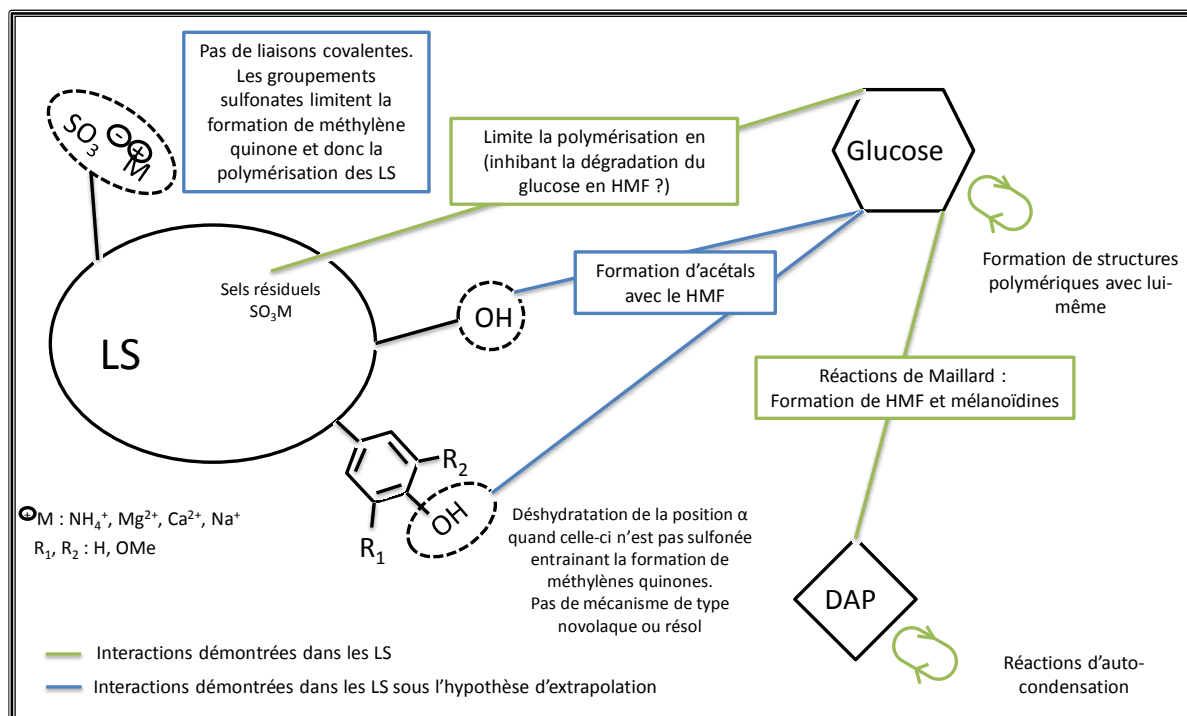


Figure 177 : Représentation schématique des interactions chimiques et liaisons impliquées dans la transformation du système LS+Glucose+DAP

La traduction en structure chimique du schéma présenté en Figure 177 a été faite et permet de résumer toutes les interactions identifiées lors de la réticulation du liant LS+Glucose+DAP. Cette représentation des LS est sans aucun doute éloignée de la réalité mais permet d'illustrer chimiquement les liaisons et transformations observées.

Au bout de 1 min de cuisson, des chaînes se rompent partiellement *via* la rupture des liaisons β -O-4 qui libèrent des phénols libres et créent des carbocations réactifs. Au bout de 10 min de cuisson, le système se déshydrate *via* l'élimination des hydroxyles en position benzyliques. Des structures carbonyles très réactives de type cétones et méthylène quinones se forment et réagissent avec les nucléophiles présents dans le milieu pour créer des points de réticulation.

En parallèle, le glucose réagit avec des ions ammoniums apportés soit par le DAP, soit par les LS et suit des réactions de Maillard. Des produits de dégradation de type produit d'Amadori sont obtenus et peuvent évoluer en γ -lactone et HMF. Cette lactone s'accumule dans le système sans être impliquée dans la réticulation. Elle constitue un marqueur de la formation d'un réseau dense infusible facile à détecter. Le HMF est un aldéhyde très réactif qui va agir comme un agent de réticulation entre les squelettes aromatiques des LS. Des liaisons acétal et éthers entre le HMF et les hydroxyles libres des LS vont se former et créer des points de réticulations en partie à l'origine des insolubles. Les couplages se font essentiellement entre les chaînes de plus hauts poids moléculaires. Les produits de dégradation du glucose évoluent également indépendamment vers la formation de structures denses infusibles de types humines et mélanoidines. Ces polymères sont également des nucléophiles qui peuvent se coupler avec les structures méthylène quinone des LS et ainsi venir grossir les chaînes jusqu'à formation d'insolubles.

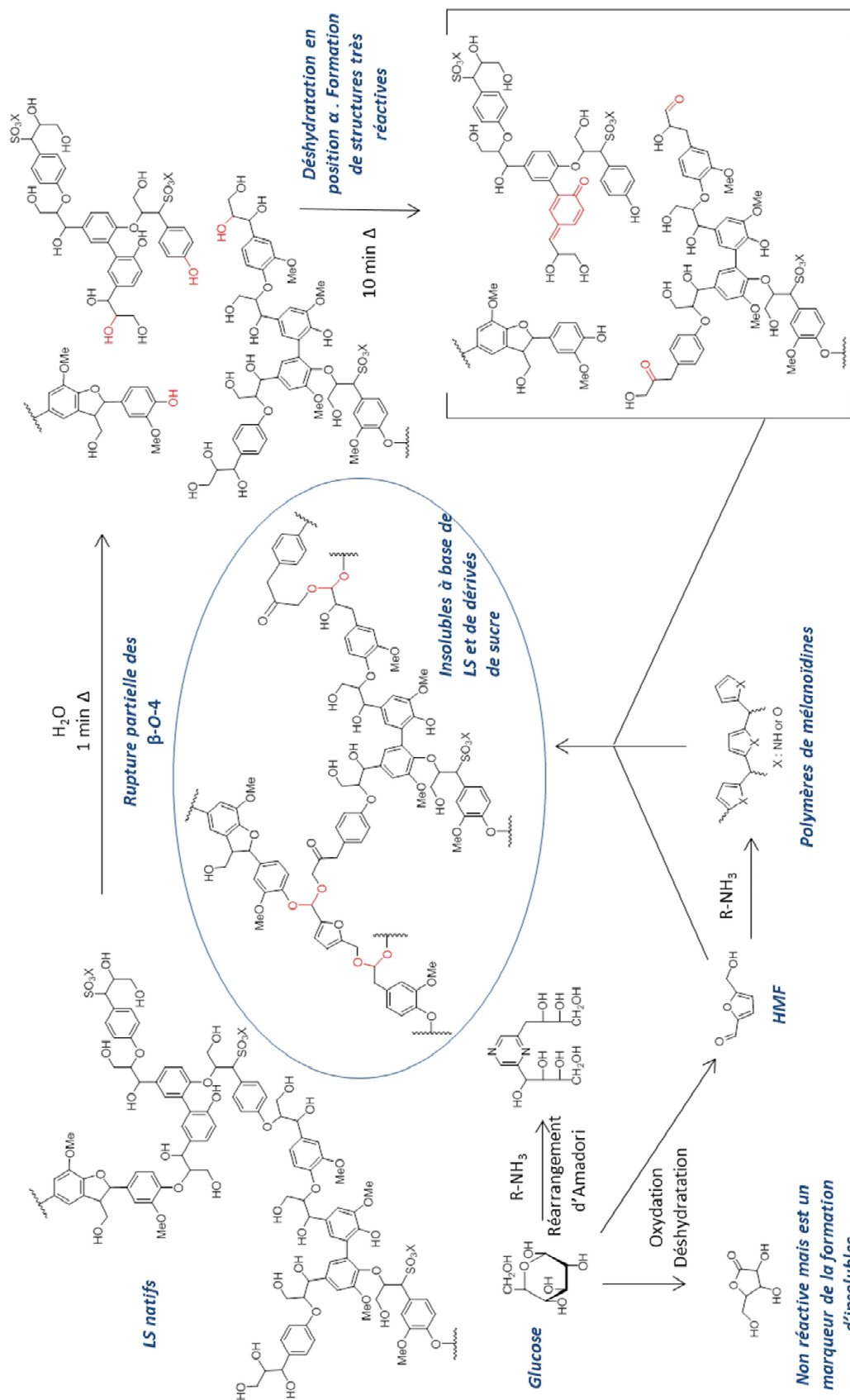


Figure 178 : Résumé des phénomènes et interactions identifiés lors de la formation du liant LS+Glucose+DAP

Conclusion

La recherche d'alternatives au phénol issu de ressources fossiles nous a amené à nous inspirer de la nature et à nous orienter vers ce que les plantes peuvent nous offrir. Le squelette de la plante est constitué de structures phénoliques ramifiées, appelées *lignine*. Ce polymère naturel est très intéressant car structurellement comparable aux résines phénol-formaldéhyde issues du pétrole que nous souhaitons remplacer. L'industrie papetière, raffinerie du végétal, fragmente le bois pour récupérer la cellulose, et élimine la lignine sous forme de coproduits appelés *lignosulfonates*. Ceux-ci constituent des lignines modifiées par le procédé papetier dont la particularité est d'être sulfonées et donc solubles dans l'eau. Ces dérivés de lignine sont donc attractifs mais soumis à une variabilité structurale et difficiles à valoriser par leur manque de réactivité.

Notre inspiration de la nature ne s'est pas arrêtée là. La paroi cellulaire est comparable à un liant constitué de fibres de cellulose liées entre elles par un réseau dense et rigide qu'est la lignine. N'est-il pas possible de reconstruire ce liant et ainsi faire l'inverse de l'industrie papetière ? Le rôle de la cellulose dans la cohésion cellulaire est primordial et peut sans doute aider à la fabrication d'un liant à base de lignosulfonates. C'est dans cette optique que nous avons pensé un nouveau liant à base de lignosulfonates et de glucose en présence d'un système catalytique ammonium. Cette formulation a permis d'obtenir un liant avec de bonnes propriétés mécaniques pour des applications voiles de verre et constitue ainsi une alternative prometteuse à des liants issus des ressources fossiles. Cependant, ces bonnes propriétés mécaniques nécessitent une température de cuisson supérieure à la température standard. Afin d'améliorer l'efficacité de la réticulation à une température standard, il était nécessaire de s'intéresser aux réactions chimiques impliquées lors la formation du liant.

Ces travaux ont permis de montrer pour la première fois que les lignosulfonates sont capables de réticuler *via* des liaisons covalentes, avec des dérivés des sucres pour former un liant thermodurcissable. Grâce à une stratégie de modèles, les réactivités de structures de types guaïacol, en présence ou non d'un groupement sulfonate en position benzylique, et celle du glucose, en présence d'une source d'ammonium, ont pu être décrites. Enfin, fort de notre connaissance de la réactivité du système, celui-ci a pu être amélioré pour donner de meilleures propriétés mécaniques à nos composites dans les conditions de fabrication requises.

Les unités guaïacols, riches dans la lignine et donc dans les lignosulfonates, possèdent un phénol et une chaîne aliphatique en position benzylique qui leur donnent une réactivité différente de celle d'une molécule de phénol classique. Ainsi, l'utilisation de telles structures guaïacols ne permet pas de faire des condensations de types novolaque ou résol comme observées lors de la fabrication de résine phénol-formaldéhyde. Ce résultat innovant montre que d'autres mécanismes de réticulation sont en jeu et qu'il faut se détacher de ceux des phénols-formaldéhydes familiers pour les comprendre. Un

Conclusion

traitement thermique des unités guaïacols peut entraîner une déshydratation en position benzylique générant un carbocation. Lorsque le phénol est libre, ce carbocation peut se réarranger en méthylène quinone, une structure très réactive en présence de nucléophiles. Si aucun nucléophile ne s'ajoute, le carbocation se réarrange suivant un équilibre céto-énolique conduisant à la formation d'une cétone en β . Cette cétone peut à son tour se réarranger pour générer des aldéhydes capables de se condenser suivant des liaisons acétals. Lorsque le phénol n'est pas libre, la déshydratation de la position benzylique peut quand même se faire. Cependant, la réactivité du carbocation généré est limitée par l'absence de structure de type méthylène quinone.

Le sulfonate en position benzylique de certaines unités guaïacols caractérisent les lignosulfonates. Il a été montré qu'ils ne sont pas de bons groupements partants lors de traitements thermiques et qu'ils ne permettent pas la formation de carbocations benzyliques, donc de structures méthylènes quinones. Par conséquent, lors de la transformation, ils limitent la réactivité de ces unités. Leur intérêt s'arrête donc à donner la propriété de solubilité dans l'eau aux lignosulfonates, indispensable pour les manipuler avec facilité dans des procédés industriels. Cependant, les hydroxyles en β et γ d'une unité sulfonée restent disponibles pour réagir comme nucléophiles sur un carbocation issu d'une unité non sulfonée. L'étude d'un mélange de modèle **GD** et **G-SO₃H** tel que GD+G-SO₃H+Glucose+DAP permettrait de vérifier le potentiel caractère nucléophile de ces unités sulfonées. L'étude de la réactivité d'un groupement sulfonate d'ammonium n'a pas pu être faite, faute d'avoir pu obtenir un modèle suffisamment fiable. En effet, l'échange du proton de l'acide sulfonique du modèle **G-SO₃H** par un ammonium reste pour le moment un challenge. De plus, le suivi des groupements sulfonates dans les études des LS a montré que leur nature ne semble pas la même et qu'il y a potentiellement des liaisons esters sulfoniques. Le développement d'un tel modèle permettrait de répondre à ces questions et motive d'autant plus à le réaliser. Enfin, il a été montré que les liaisons β -O-4, liaisons les plus abondantes dans les lignosulfonates, se rompent suite à un traitement thermique. Elles libèrent, d'une part, des carbocations susceptibles de réagir et de constituer des points de réticulation, et d'autre part, des phénols libres activant des unités guaïacols par des structures méthylène quinone.

Les études menées avec les modèles ont permis de décrire les réactivités des principaux motifs structuraux rencontrés dans les lignosulfonates. Elles se complèteraient, en étudiant un système mettant en jeu des mélanges de modèles de lignosulfonates. Ces études permettraient de mettre en évidence l'impact de certaines structures sur d'autres et de compléter notre connaissance du système.

En présence d'un catalyseur d'ammonium, le glucose est capable de créer des structures polymériques très denses *via* les réactions de Maillard. Malgré leur découverte au début du XIX^{ème} siècle et les nombreuses publications à leur sujet, ces réactions restent mal connues et mal maîtrisées. Il a été montré qu'elles initient la réticulation et la formation d'insolubles dans nos formulations à base de lignosulfonates. La source d'ammonium, indispensable pour les initier, est soit apportée par le contre-ion des lignosulfonates, soit par le DAP. Cependant, le DAP semble moins efficace pour donner son ammonium au système en comparaison des lignosulfonates d'ammonium. Le caractère ionique des lignosulfonates semble particulier et serait intéressant à étudier. En revanche, la partie phosphate du DAP ne semble pas intervenir dans la réactivité du système.

Lors de nos transformations, quatre voies de dégradation du glucose ont été identifiées. Les deux premières voies transforment le glucose en γ -lactones et δ -lactones. Malgré l'ouverture de leurs cycles lors de la cuisson, elles ne participent pas à la réticulation du système et s'accumulent dans les solubles. Elles constituent néanmoins un marqueur de la transformation du système en insolubles. La troisième voie identifiée est la formation de déoxyfructosazine, un marqueur spécifique de la réaction

de Maillard. Son rôle dans la condensation du système n'a pas été étudié faute de temps, mais constituerait une étude très intéressante à réaliser pour compléter la connaissance du système. La difficulté réside à développer un modèle relativement stable de cette molécule. En effet, la réaction du glucose avec de l'ammonium permet d'obtenir la déoxyfructosazine mais aussi de nombreux autres sous-produits qui doivent être éliminés. Enfin, la voie la plus intéressante est celle qui transforme le glucose en HMF, un aldéhyde capable de se condenser avec des unités guaïacols *via* des liaisons éthers et acétals, créant ainsi des points de réticulations.

Ces travaux de thèse ont identifié que la transformation du glucose en HMF, catalysée par la présence d'ammonium permettait de réticuler les lignosulfonates dans nos conditions de cuisson. Des liaisons impliquées dans cette réticulation ont été identifiées et sont principalement des liaisons éthers et acétals entre l'aldéhyde du HMF et les nombreux hydroxyles de lignosulfonates. Ainsi, il a été montré que des liaisons covalentes sont impliquées dans la formation d'un liant à base de lignosulfonates d'ammonium et de glucose.

La structure polyphénolique des lignosulfonates s'est donc montrée efficace pour remplacer les molécules de phénol pétro-dépendant. Les dérivés de la lignine constituent donc bien une alternative prometteuse pour l'obtention de molécules aromatiques biosourcés. Le développement des bioraffineries permettra d'améliorer la séparation des constituants de la biomasse lignocellulosique et de produire des lignines *natives* plus pures. De nombreux projets de recherche travaillent actuellement sur la dépolymérisation de la lignine pour la production de petites molécules aromatiques d'ici l'horizon 2020 notamment avec l'aide des liquides ioniques.

La transformation de la biomasse lignocellulosique semble s'orienter vers des procédés enzymatiques et bactériens propices pour respecter les douze principes de la *chimie verte*. La lignocellulose sera-t-elle un nouveau pétrole *vert* ? Dans un avenir proche, ses produits dérivés peuvent être présents dans notre quotidien sous de nombreuses formes. L'utiliser aujourd'hui c'est parier sur une nouvelle chimie issue des biotechnologies et du Vivant.

Partie Expérimentale

Sommaire

I. Matières premières, solvants et conditions expérimentales	193
II. Caractérisation	193
II.A. Ultrafiltration	193
II.B. Quantification des fonctions sulfonates	193
II.C. Quantification des phénoliques libres	194
II.D. Distribution moléculaire	196
II.E. Dosage des sucres libres	197
II.F. Analyses RMN	197
II.F.1) RMN phase solide	197
II.F.2) RMN en phase liquide	197
II.G. Analyses LC-MS	198
II.H. Analyses GC-MS	198
III. Etude de la réactivité des LS	199
III.A. Cuisson des LS	199
III.A.1) Protocole	199
III.A.2) Formulations.....	200
IV. Etude de la réactivité des modèles	203
IV.A. Synthèse des monolignols dihydroxylés	203
IV.B. Synthèse des modèles monolignols sulfonés	206
IV.C. Synthèse du dimère β-O-4	209
IV.D. Réactivité des modèles	211

I. Matières premières, solvants et conditions expérimentales

Des lignosulfonates d'ammonium et sodium (ARBOT5N18) ont été fournis par Tembec sous forme de poudre. Des lignosulfonates de sodium (DP1664), calcium (DP1663) et ammonium (DP3163) ont été fournis par Borregaard également sous forme de poudre. Ils ont été utilisés tels quels sans purification préalable. Tous les réactifs ont été fournis par Sigma-Aldrich® et ont été utilisés sans aucune purification préalable. Les évaporations ont été faites sous pression réduite à une température en dessous de 35 °C sauf indication contraire. L'eau utilisée est purifiée par distillation, ou par un système millipore MilliQ qui permet d'obtenir une eau de type 1 (résistivité de 18,2 MΩ·cm à 25 °C). Les chromatographies sur colonne ont été réalisées avec un système de chromatographie automatique flash PuriFlash et des pré-colonnes INTERCHIM PF-30Si-HP (30 µm gel de silice).

Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un Nexus Nicolet 470 équipé d'un mode ATR (Attenuated Total Reflectance) avec le logiciel OMNIC 7.3. Les spectres obtenus ont été acquis à l'air ambiant en 10 scans, avec soustraction d'un background.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil Netzsch TG 209 couplé à un spectromètre infrarouge Thermo Nicolet 6700. Quelques milligrammes de produit sont chauffés sous air sec dans un creuset en alumine de 25 °C à 650 °C avec une rampe de 20 K.min⁻¹.

II. Caractérisation

II.A. Ultrafiltration

Un système Millipore Labscale™ TFF System équipé d'une membrane Pellicon® XL 50 Cassette en polyéthers sulfonés Biomax 5 avec un cut off de 5 – 12 kD a été utilisé pour ultrafiltrer une solution de 5 g de LS dans 100 mL d'eau distillée. Avant l'ultrafiltration, la solution est premièrement filtrée sur papier filtre Whatman N°1 (d'une porosité de 11 µm), puis sur un Sartorius® 1392 (5 – 8 µm) et enfin sur un filtre Whatman GF/F (0,7 µm). Les volumes totaux de filtrat et rétentat sont ajustés à 500 mL et 25 mL sont prélevés et lyophilisés. La masse obtenue permet de déterminer les bilans massiques de l'ultrafiltration.

II.B. Quantification des fonctions sulfonates

60 mg de matériels secs ou lyophilisés sont pesés et dilués dans 25 mL de méthanol (Aldrich 99%). Une spatule d'Amberlite® IR120 est ajoutée et la solution est laissée sous agitation pendant un minimum de 30 min à T.A. L'Amberlite® est ensuite filtrée sur frité et le méthanol est évaporé à sec. Un échantillon acidifié est obtenu. L'échantillon acidifié est repris dans 490 mL d'eau distillée. 10 mL d'une solution de NaCl 0,05 M sont ajoutés pour favoriser la dissociation des ions. Les fonctions acides sont dosées par une solution de NaOH à 0,05 M et suivi par conductimétrie. Une courbe en V est obtenue. L'équivalence est détectée graphiquement au minimum de conductance.

$$n(SO_3H_{dosé}) = V_{éq} \cdot C_{NaOH}$$

$n(SO_3H_{dosé})$: Quantité molaire de groupements sulfonates dosés dans l'échantillon (mol)

$V_{éq}$: Volume à l'équivalence de solution titrante de soude versée (L)

C_{NaOH} : Concentration de la solution titrante de soude (mol.L⁻¹)

II.C. Quantification des phénoliques libres

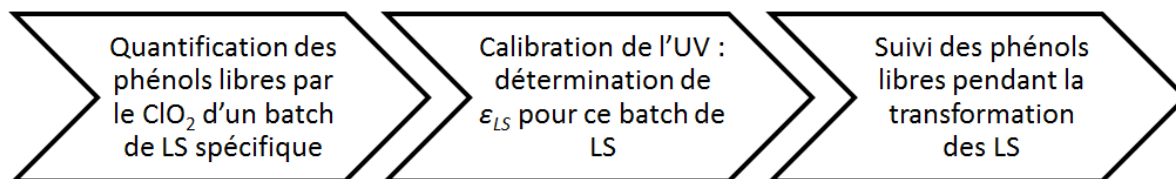


Figure 179 : Stratégie de dosage des phénols libres dans les LS

1. Préparation de la solution titrante de ClO_2 .

1,5 g de chlorite de sodium (ClO_2Na) est introduit dans un bicol de 50 mL. Dans une ampoule de coulée, 10 mL d'acide sulfurique (2 M) sont versés goutte-à-goutte très doucement sur le chlorite de sodium. Une réaction violente et exothermique se fait qui libère du ClO_2 gazeux. Le ClO_2 est mis à barboter à l'aide d'une canule dans de l'eau distillée à 0 °C qui se colore progressivement en jaune (Figure 180). Une solution titrante de ClO_2 est obtenue. La concentration en ClO_2 doit être préalablement déterminée avant de pouvoir l'utiliser.

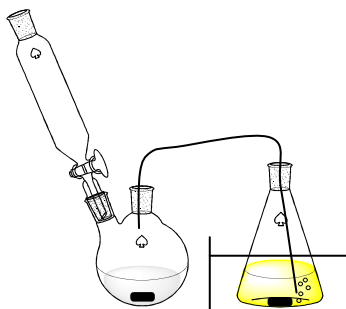


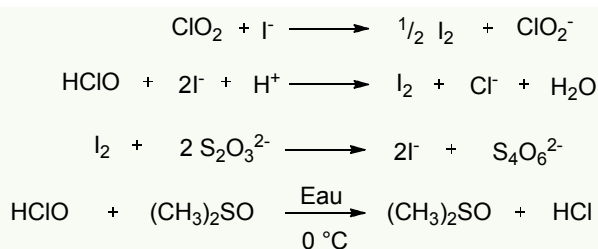
Figure 180 : Représentation schématique du montage pour la fabrication de la solution de ClO_2

Dans un bécher de 100 mL, sont introduits 25 mL de tampon équimolaire de KH_2PO_4 et K_2PO_4 à 0,5 M, 20 mL d'une solution de KI à 1 M et 1 mL précisément de solution ClO_2 à titrer. Le dosage de l'iode formé est réalisé par une solution de thiosulfate de sodium à 0,03 M. Avant l'équivalence une pointe de spatule d'empois d'amidon est introduit ce qui colore la solution en bleu. L'équivalence est détectée lorsque la solution devient incolore.

$$C_{\text{ClO}_2} = \frac{C_{\text{thio}} \cdot V_{\text{éq}}}{4V_{\text{ClO}_2}}$$

- C_{ClO_2} : Concentration en ClO_2 dans la solution titrante.
- C_{thio} : Concentration de la solution en thiosulfate de sodium
- $V_{\text{éq}}$: Volume à l'équivalence de thiosulfate de sodium
- V_{ClO_2} : Volume de solution de ClO_2 dosé

2. Quantification des phénols libres par le ClO_2 d'un échantillon de LS



Dans un erlenmeyer, à 0°C , 10 mg de l'échantillon sec à doser sont introduits et dilués dans 25 mL d'un tampon équimolaire de KH_2PO_4 et K_2PO_4 à 0,5 M, 1 mL de DMSO et 5 mL de solution ClO_2 . La solution est laissée sous agitation à 0°C pendant 5 min le temps que la réaction se fasse. A T.A., 10 mL d'une solution de KI à 1 M sont ajoutés. Il y a coloration de la solution en jaune. Le I_2 formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium à 0,03 M. Avant l'équivalence une pointe de spatule d'empois d'amidon est introduite ce qui colore la solution en bleu. L'équivalence est détectée lorsque la solution devient incolore.

$$\begin{aligned} n_{\text{ClO}_2 \text{ introduit}} &= V_{\text{ClO}_2} \cdot C_{\text{ClO}_2} \\ n_{\text{ClO}_2 \text{ excès}} &= \frac{C_{\text{thio}} \cdot V_{\text{éq}}}{4} \\ n(\text{ArOH}) &= \frac{n_{\text{ClO}_2 \text{ introduit}} - n_{\text{ClO}_2 \text{ excès}}}{2} \end{aligned}$$

$n_{\text{ClO}_2 \text{ excès}}$: Quantité de ClO_2 qui n'a pas réagi (mol)

$n_{\text{ClO}_2 \text{ introduit}}$: Quantité de ClO_2 initialement introduit pour réagir avec les phénols (mol)

$n(\text{ArOH})$: Teneur en phénols libres quantifiés dans l'échantillon de LS (mol)

3. Calibration de l'UV et détermination du coefficient d'extinction molaire des LS

Dans une fiole jaugée de 25 mL (V_1), 15 mg d'échantillons secs à doser (m_{LS}) sont dilués dans de l'eau milliQ (S_1). Une solution diluée S_2 est préparée en diluant 1 mL (V_2) de S_1 dans une fiole jaugée de 10 mL (V_3). Avant de compléter jusqu'à trait de jauge, quelques gouttes de HCl 1 N sont ajoutés pour ajuster le pH à 5. Une seconde solution diluée est préparée de la même manière mais avec un pH ajusté à 10 avec une solution NaOH 1 N. La mesure de l'absorbance de la solution basique est faite à l'aide d'un spectrophotomètre UV1800 Shimadzu à double faisceau en utilisant comme référence la solution acide. Selon la loi de Beer-Lambert nous avons :

$$\varepsilon_{300 \text{ nm}} = \frac{A \cdot V}{C_{\text{ArOH}} \cdot l}$$

A : Absorbance mesurée

C_{ArOH} : Concentration en phénols libres dans l'échantillon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

l : Trajet optique (1,00 cm)

$\varepsilon_{300 \text{ nm}}$: Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde $\lambda = 300 \text{ nm}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Sept solutions du même batch de LS, dont la concentration en phénols libres a été préalablement déterminée par dosage au ClO_2 , sont préparées avec une concentration en phénols libres variant de

Partie Expérimentale

$3,7 \cdot 10^{-2}$ à $1,8 \cdot 10^{-1}$ mmol.L⁻¹ (Tableau 20). Le coefficient d'extinction molaire à 300 nm est déterminé pour chaque solution et le coefficient d'extinction molaire à 300 nm du batch est obtenu par détermination graphique du coefficient directeur de la droite $A = \varepsilon \cdot C$.

Tableau 20 : Coefficients d'extinctions molaires à 300 nm utilisés

Echantillons	A à 300 nm	C _{ArOH} (mol.L ⁻¹)	ε _{300 nm} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
LSNaT (1)	0,0367	7,46E-05	492
LSNaT (2)	0,0289	5,59E-05	516
LSNaT (3)	0,0189	3,73E-05	506
LSNaT (4)	0,1013	1,81E-04	561
LSNaT (5)	0,0646	1,20E-04	536
LSNaT (6)	0,0472	9,03E-05	522
LSNaT (7)	0,0298	6,02E-05	495
Batch LSNaT	Coefficient directeur A = ε · C		539

Le ratio H, G et S des LSAT étant similaire à celui des LSNaT, le même coefficient d'extinction molaire à 300 nm a été utilisé.

4. Quantification des phénols libres par UV dans les LS après transformation

Les solutions à analyser en UV sont préparées de la même manière que pour la calibration. Le calcul de la quantité de phénols libres par gramme de LS est décrit ci-dessous.

$$\text{mol (ArOH) / gLS} = \frac{A \cdot V_1 \cdot V_3}{\varepsilon_{300 \text{ nm}} \cdot l \cdot V_2 \cdot m_{LS}}$$

mmol (ArOH) / gLS : Quantité de phénols libres par gramme de LS

A : Absorbance mesurée

*V*₁ : Volume total de la solution S₁ (L)

*V*₂ : Volume dilué de la solution S₁ dans S₂ (L)

*V*₃ : Volume total de la solution S₂ (L)

*m*_{LS} : Masse d'échantillons de LS analysés (g)

II.D. Distribution moléculaire

La distribution moléculaire des échantillons est déterminée par GPC. L'appareil utilisé est une HPLC Shimadzu, équipé d'un détecteur à barrette de diode à 263 nm. Deux colonnes Agilent PL-Aquagel Mixed et PL-Aquagel 30 sont montées en série et thermostatées à 30 °C. L'éluant utilisé est une solution aqueuse de NaNO₃ 0,05 M à un débit de 1 mL.min⁻¹. Le système est calibré avec des polystyrènes sulfonés de Mn de 254 000, 14 800 et 4 400. 1 mg d'échantillon à analyser est dissous dans 1 mL d'éluant NaNO₃ 0,05 M et filtré sur un filtre 0,2 µm avant injection.

II.E. Dosage des sucres libres

Les sucres libres (arabinose, galactose, glucose, mannose et xylose) sont quantifiés par chromatographie ionique à détection ampérométrique.

L'appareil utilisé est une chromatographie en phase liquide, équipée d'une colonne CarboPac PA1 (4 x 250mm) avec une pré-colonne de même phase et un détecteur ampérométrique (ED40) équipé d'une électrode d'or. Les échantillons sont élués à $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ par une solution de soude à $4\cdot 10^{-3} \text{ M}$. Les sucres libres sont dosés à l'aide d'un étalon interne, le fucose, après détermination des coefficients de réponse de solutions de référence à $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les solutions de références ont été faites à l'aide des sucres arabinose, galactose, glucose, mannose et xylose commerciaux.

10 mg de LS à analyser sont dissous dans 1,4 mL d'eau milliQ. 50 μL de cette solution de LS sont dilués dans 2 mL d'eau milliQ et constituent l'échantillon à analyser. 100 μL d'une solution de fucose à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sont dilués dans 2 mL d'eau milliQ. 15 μL de cette solution diluée de fucose sont ajoutés à la solution de 2 mL de LS dilués. L'échantillon est filtré (0,2 μm) dans un vial avant injection.

II.F. Analyses RMN

Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). La multiplicité des différents signaux est indiquée à l'aide des abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), dd (doublet de doublet), q (quadruplet), b (large), m (multiplet).

II.F.1) RMN phase solide

L'échantillon est introduit dans un rotor 4 mm en zirconia. Tous les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker AVANCE III 400 MHz avec une fréquence de résonance du ^{13}C de 100,62 MHz équipé d'une sonde double résonance H/X 4 mm. La séquence de polarisation croisée a été paramétrée avec un pulse 90° proton de 3,5 μs , un temps de contact de 1 ms ou 2,5 ms et un temps de recyclage de 5 ou 10 s. Les spectres ont été acquis avec une vitesse de rotation de 9 000 Hz et un nombre de scans de 12 000 ou 20 000. Les spectres ont été référencés à partir du déplacement chimique du groupement carbonyle de la glycine situé à 176,03 ppm et décomposés avec des fonctions lorentzienne - gaussienne à l'aide du logiciel Peakfit®.

II.F.2) RMN en phase liquide

Les spectres RMN ^1H ont été obtenus avec un appareil Bruker avance III HD 400 Ascend équipé d'une sonde Bruker BioSpin BBO, fonctionnant à 20°C et 400 MHz pour les ^1H et 100 MHz pour les spectres RMN ^{13}C . Tous les spectres ont été acquis en utilisant TopSpin 3.0. Environ 5 mg de chaque échantillon sont dissous dans un solvant deutéré adapté (CD_3OD , DMSO-d_6 , CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) et analysé dans tube en verre de 5 mm (types 5P, 228,5 mm). Les spectres HSQC et HMBC ont été obtenus suivant des séquences classiques proposées par TopSpin, avec respectivement une taille de FID de 1024 et 2048, et un nombre de scan de 16 et 250.

II.G. Analyses LC-MS

5 μL échantillons, dilués dans du DMSO ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ont été analysés par chromatographie en phase liquide avec une détection UV à barrette de diode et spectroscopie de masse par ionisation électro spray (ESI-MS). Une colonne Highpurity C18 ($4,6 \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) non thermostatée a été utilisée avec un gradient d'éluion binaire de 0,1 % d'acide acétique / acétonitrile suivant le programme 0 – 2 min 80 / 20 (v / v), montée à 50 / 50 de 2 – 7 min, isocratique à 50 / 50 de 7 – 27 min, montée à 0 / 100 de 27 – 37 min. Les spectres en modes positif et négatif ($50 - 900 m/z$) ont été enregistrés avec une trappe d'ions Finnigan LCQ-DECA (longueur d'un scan (m/z) = 1,0 ; temps de scan (ms) = 5,0) avec respectivement une tension du cône de 25 V et 20 V, une tension capillaire de 3 500 V, une température du vaporiseur de 300 °C et une température capillaire de 350 °C. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Thermo Xcalibur™ 2.2.

II.H. Analyses GC-MS

1. Dérivatisation de l'échantillon

10 mg d'échantillons sont préalablement séchés au speed-vac pendant 1,5 h. 10 μL d'une solution de 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de méthoxyamine dans la pyridine sont ajoutés à l'échantillon et la réaction est laissée 90 min à 28 °C sous agitation dans un thermomixer pour Eppendorf. 90 μL de *N*-méthyl-*N*-triméthylsilyl-trifluoroacétamide (MSTFA) sont ensuite ajoutés et la réaction est laissée 30 min supplémentaires à 37 °C. A.T.A., 45 μL sont transférés dans un vial pour injection.

2. Analyses GC-MS

2 h après la dérivation, 1 μL d'échantillon est injecté en mode splitless dans une chromatographie gazeuse Agilent 7890A couplée avec un spectromètre de masse Agilent 5975C. Une colonne Rxi-5SilMS de Restek (30 m avec 10 m de colonne de garde) a été utilisée avec une rampe en température de 70 °C (7 min) - $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ - 350 °C (3 min) et un débit d'hélium de $0,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, avec une température de l'injecteur à 250 °C, de la ligne de transfert à 290 °C, de la source à 250 °C et du quadripôle à 150 °C. La masse a été calibrée avec des alcanes linéaires (C_{10} , C_{12} , C_{19} , C_{22} , C_{28} , C_{32} , C_{36}).

3. Traitement des données

Les données ont été traitées à l'aide du logiciel ADMIS. L'identification des produits de dégradation du glucose a été faite à l'aide d'une librairie NIST, Golm, et Fiehn.

III. Etude de la réactivité des LS

III.A. Cuisson des LS

III.A.1) Protocole

La Figure 181 présente le protocole utilisé pour réaliser les cuissons des LS.

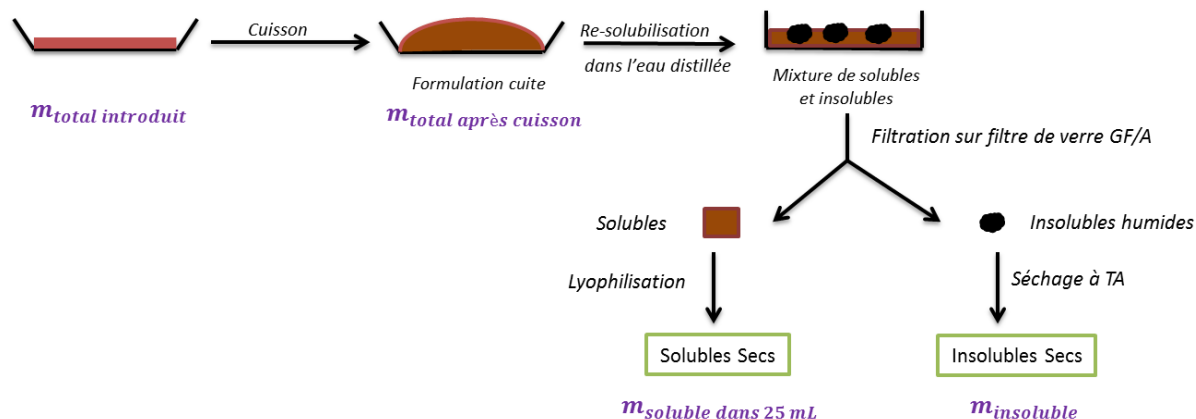


Figure 181 : Protocole des cuissons

1. Préparation de la solution mère de LS

Une solution mère de LS à $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$ dans de l'eau distillée est préparée. Il est important d'utiliser la même solution mère de LS pour une même campagne afin de limiter des effets dus à l'hétérogénéité des LS.

2. Préparation et cuisson des formulations

Chaque composant des formulations (Glucose, DAP, etc.) sont pesés directement dans une coupelle en aluminium ($\varnothing 57 \text{ mm}$). 5 mL de solution mère de LS sont introduits. Le contenu d'extrait sec de la coupelle est appelé $m_{totale\ introduit}$. La coupelle est placée sur une table d'agitation jusqu'à homogénéisation de la formulation. La coupelle est ensuite placée dans une étuve Memmert ventilée et thermostatée à la température de cuisson et temps nécessaire. En sortie d'étuve, après retour à T.A., le contenu de la coupelle est pesée $m_{total\ après\ cuisson}$. Chaque formulation est répétée deux fois pour vérifier la répétabilité de l'expérience et des bilans massiques. Toutes les formulations testées ont été comparées à leurs témoins non cuits.

3. Traitement des cuissons

A T.A., le contenu de la coupelle est re-solubilisé dans de l'eau distillée. Afin de séparer les solubles et insolubles, le contenu de la coupelle est filtré sur buchner équipé d'un filtre de verre GF/A de porosité de $1,6 \mu\text{m}$. Les insolubles sont séchés à T.A. pendant 24 h puis pesés. Une masse totale d'insolubles $m_{insoluble}$ est obtenue. Le volume de solubles obtenu est ajusté dans une fiole jaugée $V_{dilution}$ (500 mL). 25 mL sont prélevés à l'aide d'une pipette jaugée $V_{pipette}$ et lyophilisés pour obtenir une masse de solubles $m_{lyophilisée}$. Le calcul ci-dessous permet de déterminer la masse totale de soluble dans $V_{dilution}$.

Partie Expérimentale

4. Bilans Massiques

Les bilans massiques sont obtenus après une moyenne pondérale de deux formulations identiques.

$$m_{soluble} = \frac{V_{dilution} \cdot m_{lyophilisée}}{V_{pipette}}$$

Calcul de la perte en volatile issue de la cuisson :

$$m_{pertes} = m_{total\ introduit} - m_{insoluble} - m_{soluble}$$

$V_{dilution}$: Volume de dilution des solubles (mL)
$m_{lyophilisée}$: Masse d'échantillon obtenue après lyophilisation (g)
$V_{pipette}$: Volume prélevée de solubles et lyophilisé (mL)
$m_{total\ introduit}$: Masse totale d'extrait sec introduit avant cuisson (g)
$m_{insoluble}$: Masse d'insolubles totale filtrés (g)
$m_{soluble}$: Masse de soluble totale (g)

III.A.2) Formulations

1. Etudes de la formulation

Formulation	LS (0,4 g/mL)	Sucre ou dérivé (g)	Catalyseur (g)	Conditions de cuisson	Etude
LSAT		---	---		
LSAT+Glucose		D-Glucose (1,0)	---		
		D-Glucose (1,5)	---		
		D-Glucose (3,0)	---		
LSAT+DAP	LSAT (5 mL)	---	DAP (0,15)	190 °C, 20 min	Impact de la formulation
LSAT+Glucose+DAP		D-Glucose (1,5)	DAP (0,05)		
			DAP (0,15)		
			DAP (0,25)		
Glucose+DAP		D-Glucose (1,5)	DAP (0,50)		
LSNaT		---	---		
LSNaT+Glucose	LSNaT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	---	190 °C, 20 min	Impact du contre-ion sodium
LSNaT+DAP		---	DAP (0,15)		
LSNaT+Glucose+DAP		D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)		
LSCaB+Glucose	LSCaB (5 mL)	D-Glucose (1,5)	---	190 °C, 20 min	Impact du contre-ion calcium,
LSCaB+Glucose+DAP		D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)		
LSNaB+Glucose	LSNaB (5 mL)	D-Glucose (1,5)	---	190 °C, 20 min	sodium et ammonium de
LSNaB+Glucose+DAP		D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)		
LSAB+Glucose	LSAB (5 mL)	D-Glucose (1,5)	---	190 °C, 20 min	LS d'un même fournisseur
LSAB+Glucose+DAP		D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)		

2. Etude de la température de cuisson

Formulation	LS (0,4 g/mL)	Sucre ou dérivé (g)	Catalyseur (g)	Conditions de cuisson	Etude
LSNaT+Glucose+DAP	LSNaT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)	170 °C, 20 min	Impact de la température de cuisson
				180 °C, 20 min	
				190 °C, 20 min	
				200 °C, 20 min	

3. Impact du pH

Le pH des solutions a été ajusté avec HCl à 37 % ou des pastilles de NaOH à l'aide d'un pH-mètre.

Formulation	LS (0,4 g/mL)	Sucre ou dérivé (g)	Catalyseur (g)	Conditions de cuisson	Etude
LSNaT+Glucose	LSNaT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	pH 3	190 °C, 20 min	Impact du pH et étude des mécanismes de types novolaque et résol
LSNaT+Glucose Incubé à pH 3			---		
			pH 10		
LSNaT+Glucose Incubé à pH 10			---		
LSNaT+Glucose+DAP			pH 3		
	DAP (0,15), pH 3				
LSAT+Glucose+DAP	LSAT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	DAP (0,15), pH 3		
			DAP (0,15), pH 10		

4. Impact du HMF

Formulation	LS (0,4 g/mL)	Sucre ou dérivé (g)	Catalyseur (g)	Conditions de cuisson	Etude
LSAT+HMF	LSAT (5 mL)	HMF (0,10)	---	190 °C, 5 min	Impact du HMF et sa cinétique de réaction
				190 °C, 10 min	
				190 °C, 20 min	
LSAT+HMF+DAP		HMF (0,10)	DAP (0,15)	190 °C, 5 min	
				190 °C, 10 min	
				190 °C, 20 min	

Partie Expérimentale

5. Etudes de la cinétique de cuisson

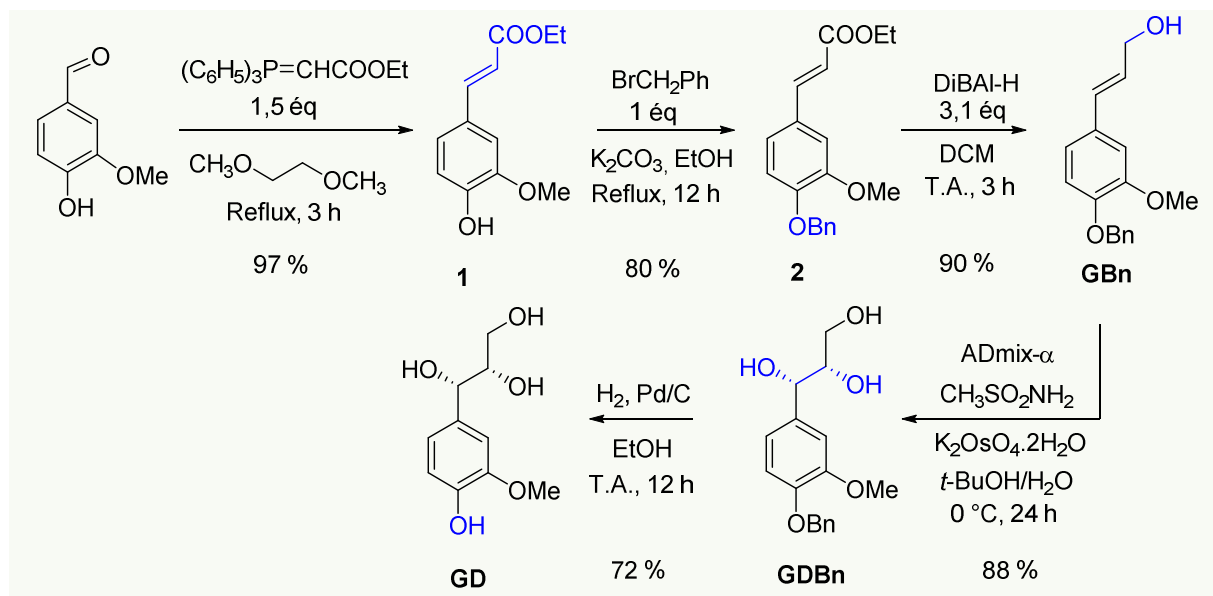
Formulation	LS (0,4 g/mL)	Sucre ou dérivé (g)	Catalyseur (g)	Conditions de cuisson	Etude
LSNaT+Glucose+DAP	LSNaT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)	190 °C, 1 min	Impact du temps de cuisson
				190 °C, 5 min	
				190 °C, 10 min	
				190 °C, 20 min	
LSNaT+Glucose	LSNaT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	---	190 °C, 1 min	
				190 °C, 5 min	
				190 °C, 10 min	
				190 °C, 20 min	
LSAT+Glucose+DAP	LSAT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)	190 °C, 60 min	
				190 °C, 1 min	
				190 °C, 5 min	
				190 °C, 7 min	
LSAT+Glucose+DAP	LSAT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	DAP (0,15)	190 °C, 10 min	
				190 °C, 20 min	
				190 °C, 20 min	

6. Impact du sulfite de sodium

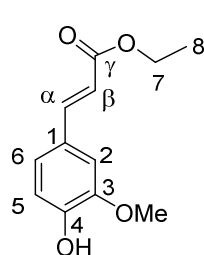
Formulation	LS (0,4 g/mL)	Sucre ou dérivé (g)	Catalyseur (g)	Conditions de cuisson	Etude
Glucose+DAP+Na₂SO₃	---	D-Glucose (1,5)	DAP (0,15) Na ₂ SO ₃	190 °C, 20 min	Impact du sulfite de sodium
LSAT+Glucose+Na₂SO₃	LSAT (5 mL)	D-Glucose (1,5)	Na ₂ SO ₃		
LSAT+HMF+Na₂SO₃		HMF (0,10)	Na ₂ SO ₃		
LSAT+HMF+DAP+Na₂SO₃			DAP (0,15) Na ₂ SO ₃		

IV. Etude de la réactivité des modèles

IV.A. Synthèse des monolignols dihydroxylés



1 La vanilline (2,0 g, 13 mmol, 1 \u00e9q) et l'(\u00e9thoxycarbonylm\u00e9thyl\u00e8n)-triphenylphosphorane (9,0 g, 26 mmol, 2 \u00e9q.) sont dissous dans du 1,2-dim\u00e9thoxyethane (43 mL, C = 0,3 M). La r\u00e9action est mise \u00e0 reflux \u00e0 85 \u00b0C pendant 3 h, puis est refroidie \u00e0 T.A. et hydrolys\u00e9e par 150 mL d'eau distill\u00e9e. La phase aqueuse est extraite \u00e0 l'ac\u00e9tate d'\u00e9thyle (3 x 100 mL), les phases sont combin\u00e9es et lav\u00e9es avec une solution satur\u00e9e de NaCl, s\u00e9ch\u00e9e sur MgSO₄ et \u00e9vapor\u00e9e \u00e0 sec. La purification sur silice (7/3 Cyclohexane/Ac\u00e9tate d'\u00e9thyle) donne le produit **1** (2,8 g, Rdt = 97%).

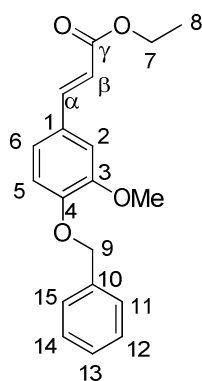


NMR ¹H (CDCl₃): 1,33 (t, 3H, J = 6,0 Hz, H_{\u03b8}), 3,93 (s, 3H, OMe), 4,25 (q, 2H, J = 6,9 Hz, H_{\u03b7}), 5,82 (s, 1H, OH), 6,27 (d, 1H, J = 16, 2 Hz, H_{\u03b2}), 6,91 (d, 1H, J = 7,7 Hz, H_{\u03b6}), 7,03 (s, 1H, H_{\u03b2}), 7,06 (d, 1H, J = 7,9 Hz, H_{\u03b5}), 7,63 (d, 1H, J = 15,6 Hz, H_{\u03b1}) ppm.

NMR ¹³C (CDCl₃): 14,5 (C_{\u03b8}), 56,1 (OMe), 60,5 (C_{\u03b7}), 109,5 (C_{\u03b2}), 114,9 (C_{\u03b5}), 115,9 (C_{\u03b2}), 123,2 (C_{\u03b6}), 127,2 (C_{\u03b1}), 144,8 (C_{\u03b1}), 148,0 (C_{\u03b4}), 149,4 (C_{\u03b3}), 167,4 (C_{\u03b3}) ppm.

MS (EI+, 25 eV): m/z (%) = 223 (80), 177 (87), 89 (100) ppm.

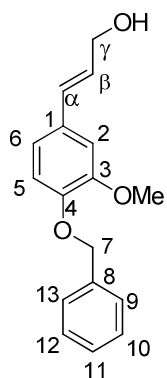
2 **1** (10 g, 45 mmol, 1 \u00e9q) et le carbonate de potassium (6,9 g, 50 mmol, 1,1 \u00e9q) sont ajout\u00e9s dans 100 mL d'\u00e9thanol anhydre (C = 0,5 M). Le bromure de benzyle (7,7 g, 45 mmol, 1 \u00e9q) est ensuite ajout\u00e9 et la r\u00e9action est laiss\u00e9e sous agitation et sous argon toute une nuit \u00e0 T.A. Une solution h\u00e9t\u00e9rog\u00e8ne est obtenue. Les sels de K₂CO₃ r\u00e9siduels sont filtr\u00e9s sur fritt\u00e9 et l'\u00e9thanol est \u00e9vapor\u00e9 \u00e0 sec. Le produit est repris dans le DCM et filtr\u00e9 sur fritt\u00e9 et purifi\u00e9 sur silice (7/3 Cyclohexane/ Ac\u00e9tate d'\u00e9thyle) pour donner le produit **2** (13,7 g, Rdt = 88%).



NMR ^1H ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$) : 1,28 (t, 3H, $J = 7,1$ Hz, H_8), 3,91 (s, 3H, OMe), 4,20 (q, 2H, $J = 7,1$ Hz, H_7), 5,19 (s, 2H, H_9), 6,45 (d, 1H, $J = 15,9$ Hz, H_α), 7,07 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz, H_2), 7,2, (dd, 1H, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 2,0$ Hz, H_6), 7,35 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz, H_5), 7,33 – 7,51 (b, 5H, $\text{H}_{11} - \text{H}_{15}$), 7,62 (d, 1H, $J = 15,8$ Hz, H_β) ppm.

NMR ^{13}C ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$) : 13,9 (C_8), 55,6 (OMe), 59,9 (C_7), 70,6 (C_9), 110,9 (C_2), 113,8 (C_5), 116,2 (C_β), 122,7 (C_6), 127,8 – 128,6 ($\text{C}_{11} - \text{C}_{15}$), 137,5 (C_{10}), 144,5 (C_α), 150,4 (C_4), 150,8 (C_3), 166,7 (C_γ) ppm.

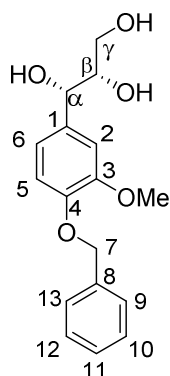
GBn **2** (12 g, 38 mmol, 1 éq) sont dissous dans du DCM (80 mL, $C = 0,47$ M). Le DiBAI-H (137 mL, 80 mmol, 2,1 éq, $C = 1$ M dans THF) est ajouté doucement à 0 °C sous atmosphère inerte. La réaction est laissée sous agitation à T.A. pendant 3 h. Le milieu réactionnel est neutralisé par ajout d'une solution saturée de sels de tétrahydrate tartrate de sodium et de potassium. La solution hétérogène obtenue est laissée sous agitation pendant toute une nuit à T.A. La phase aqueuse est extraite une première fois avec du DCM (1 x 50 mL), puis de l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL). Les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 et évaporées à sec. Purification sur silice (6/4 Cyclohexane/ Acétate d'éthyle) donne le composé **GBn** (9,6 g, Rdt = 94 %).



NMR ^1H ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$) : 3,86 (s, 3H, OMe), 4,20 (td, 2H, $J_1 = 5,5$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, H_γ), 6,30 (dt, 1H, $J_1 = 15,8$ Hz, $J_2 = 5,5$ Hz, H_α), 6,55 (dt, 1H, $J_1 = 15,8$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz, H_β), 6,91 (dd, 1H, $J_1 = 1,9$ Hz, $J_2 = 8,3$ Hz, H_6), 6,96 (d, 1H, $J = 8,3$ Hz, H_5), 7,09 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz, H_2), 7,32 - 7,50 (b, 5H, $\text{H}_8 - \text{H}_{13}$) ppm.

NMR ^{13}C ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$) : 55,2 (OMe), 62,5 (C_γ), 70,6 (C_9), 109,8 (C_2), 114,2 (C_5), 119,2 (C_6), 127,6 (C_9 et C_{13}), 127,7 (C_β), 128,3 ($\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$), 129,1 (C_α), 131,0 (C_1), 137,7 (C_8), 148,1 (C_4), 150,1 (C_3) ppm.

GDBn L'Admix- α (10,4 g soit 1,4 g pour 1 mmol de composé **GBn**), le $\text{K}_2\text{Os}_2\text{O}_4$ (une pointe de spatule) et le MeSO_2NH_2 (0,7 g, 7,4 mmol, 1 éq) sont dissous dans un mélange de *t*-BuOH / Eau 50 / 50 (74 mL, $C = 0,1$ M de **GBn**) à T.A. et le complexe est laissé sous agitation pendant 3 h le temps qu'il se forme. Le milieu réactionnel est ensuite placé à 0 °C sous argon pendant 30 min. Puis le produit **GBn** (2,0 g, 7,4 mmol, 1 éq) est repris dans le DCM et ajouté sur le complexe. La réaction est laissée 24 h à 0 °C. A T.A. 12,4 g de Na_2SO_3 (1,2 g pour 1 d'Admix- α) sont ajoutés pour neutraliser l'osmium. Le milieu réactionnel est extrait avec du DCM (1 X 150 mL) puis la phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle (3 X 100 mL). Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 et évaporée à sec. La purification sur silice (6/4 Cyclohexane/ Acétate d'éthyle) donne le composé **GDBn** sous forme d'un solide blanc (1,9 g, Rdt = 88 %).

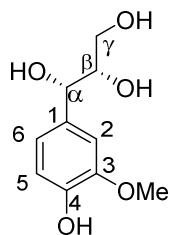


NMR ^1H (DMSO- d_6) : 3,15 (m, 1H, $H_{\alpha 1}$), 3,34 (m, 1H, $H_{\alpha 2}$), 3,46 (m, 1H, $J = 5,2$ Hz, H_{β}), 3,75 (s, 3H, OMe), 4,45 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz, H_{α}), 5,05 (s, 2H, H_7), 6,79 (m, 1H, H_6), 6,93 (m, 1H, H_5), 6,95 (m, 1H, H_2), 7,39 (m, 5H, $H_9 - H_{13}$) ppm.

NMR ^{13}C (DMSO- d_6) : 55,2 (OMe), 63,1 (C_{γ}), 73,11 (C_{β}), 76,3 (C_{α}), 111,4 (C_2), 113,7 (C_5), 119,1 (C_6), 128,16 (C_9 et C_{13}), 128,21 ($C_{10} - C_{12}$), 128,8 (C_{11}), 132,9 (C_1) 137,0 (C_8), 147,0 (C_4), 149,1 (C_3) ppm.

HRMS (ESI-TOF) m/z : $[M + \text{Na}]^+$ calculée pour $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Na}$ 327,1203 ; Mesurée 327,1217.

GD **GDBn** (1,48 g, 4,9 mmol, 1 éq) est solubilisé dans 250 mL d'éthanol anhydre ($C = 0,20$ M). Sous argon, une spatule de palladium sur charbon est ajoutée et le milieu est placé sous atmosphère de dihydrogène. Après une nuit de réaction, le milieu est filtré sur silite et évaporé à sec et 1,01 g de produit **BO4** est obtenu (Rdt = 96 %).

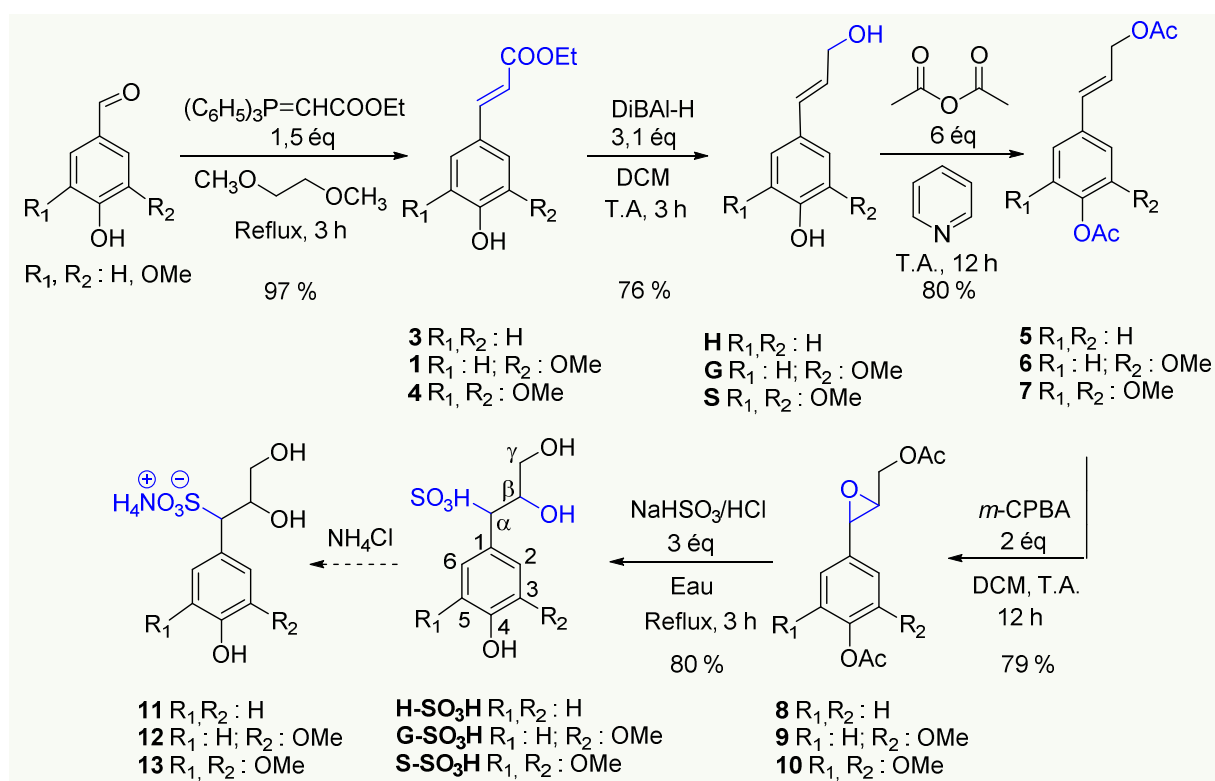


NMR ^1H (DMSO- d_6) : 3,14 (m, 1H, $H_{\alpha 1}$), 3,32 34 (m, 1H, $H_{\alpha 2}$), 3,43 (m, 1H, H_{β}), 3,72 (s, 3H, OMe), 4,38 (m, 1H, H_{α}), 6,67 (m, 2H, H_5 et H_6), 6,89 (s, 1H, H_2) ppm.

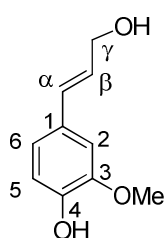
NMR ^{13}C (DMSO- d_6) : 55,5 (OMe), 62,6 (C_{γ}), 72,9 (C_{β}), 76,0 (C_{α}), 111,0 (C_2), 114,8 (C_5), 119,1 (C_6), 134,25 (C_1), 145,4 (C_4), 147,0 (C_3) ppm.

HRMS (ESI-TOF) m/z : $[M - \text{H}]^-$ calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5$ 213,068; Mesurée 213,0757

IV.B. Synthèse des modèles monolignols sulfonés



G 1 (2,5 g, 11 mmol, 1 éq) est dissous dans du DCM (28 mL, $C = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le DiBAL-H (35 mL, 34,1 mmol, 3,1 éq, $C = 1 \text{ M}$ dans DCM) est ajouté doucement à 0°C sous atmosphère inerte. La réaction est laissée sous agitation à T.A. pendant 3 h. Le milieu réactionnel est neutralisé par ajout d'une solution saturée de sels de tétrahydrate tartrate de sodium et de potassium. La solution hétérogène obtenue est laissée sous agitation pendant toute une nuit à T.A. La phase aqueuse est extraite une première fois avec du DCM (1 x 50 mL), puis de l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ et évaporée à sec. Purification sur silice (6/4 Cyclohexane/ Acétate d'éthyle) donne le composé **G** sous forme de poudre (1,5 g, Rdt = 76 %)

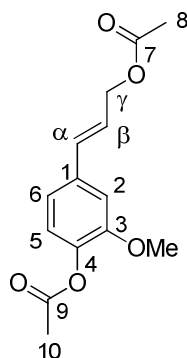


NMR 1H ($CDCl_3$) : 3,91 (s, 3H, OMe), 4,31 (d, 2H, $J = 5,2 \text{ Hz}$, H_γ), 5,61 (s, 1H, OH), 6,26 (d,t 1H, $J_d = 15,5 \text{ Hz}$, $J_t = 5,2 \text{ Hz}$, H_β), 6,56 (d, 1H, $J = 15,7 \text{ Hz}$, H_α), 6,92 (s, 1H, H_2), 6,89 (d, 1H, $J = 5,2 \text{ Hz}$, H_6), 6,87 (d, 1H, $J = 5,3 \text{ Hz}$, H_5) ppm.

NMR ^{13}C ($CDCl_3$) : 56,0 (OMe), 64,0 (C_γ), 108,5 (C_2), 114,6 (C_5), 120,5 (C_6), 126,5 (C_β), 129,4 (C_α), 131,6 (C_1), 145,8 (C_4), 146,8 (C_3) ppm.

MS (EI+, 25 eV) : m/z (%) = 181 (3) $[M + H]^+$, 163 (100).

6 G (2,38 g, 13 mmol, 1 éq) est dissous dans de l'acétique anhydre (7,5 mL, 78 mmol, 6 éq). De la pyridine (C = 2,0 M, 6,6 mL) est ajoutée à T.A. sous atmosphère inerte. La réaction est laissée sous agitation pendant 4 h à T.A. Le milieu réactionnel est ajouté goutte à goutte dans 200 mL d'eau distillée à 0 °C, puis la phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL), séchée sur MgSO₄ et évaporée. La purification sur silice (7/3 Cyclohexane/Acétate d'éthyle) donne le composé **6**, sous forme d'une huile translucide (2,79 g, Rdt : 80 %).

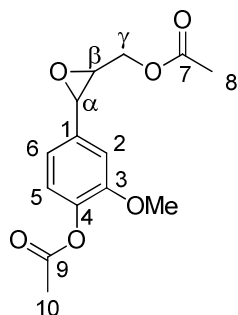


NMR ¹H (CDCl₃): 2,10 (s, 3H, CH₃), 2,31 (s, 3H, CH₃), 3,85 (s, 3H, OMe), 4,71 (d, 2H, *J* = 6,25Hz, H_γ), 6,21 (d,t, 1H, *J*_d = 16,0Hz, H_β), 6,60 (d, 1H, *J* = 15,8 Hz, H_α), 6,95 (s, 1H, H₂), 6,97 (d, 1H, H₆), 6,98 (d, 1H, H₅) ppm.

NMR ¹³C (CDCl₃): 20,8 (CH₃), 21,1 (CH₃), 56,0 (OMe), 65,0 (C_γ), 110,4 (C₂), 119,5 (C₅), 123,0 (C_β), 123,7 (C₆), 133,7 (C_α), 135,4 (C₁), 139,8 (C₄), 151,3 (C₃), 169,1 (C=O), 170,9 (C=O) ppm.

MS (EI+, 25 eV) : *m/z* (%) = 287 (100) [M + Na]⁺.

9 **6** (2,45 g, 9,3 mmol, 1 éq) et *m*-CPBA (3,19 g, 18 mmol, 2 éq) sont dissous dans du DCM fraîchement distillé (C = 3,0 M dans **6**, 30,9 mL) à 0 °C. La réaction est laissée sous agitation à T.A. toute une nuit et est neutralisée avec une solution de Na₂SO₃ à 10 %wt/wt (100 mL). La phase organique est lavée avec une solution de Na₂CO₃ 10 %wt/wt (3 x 200 mL), puis une solution saturée de NaCl (1 x 100 mL), séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Aucune purification n'est faite. Le composé **9** est obtenu sous forme d'un solide blanc en mélange avec sa forme hydrolysée (2,05 g, rdt : 79%).



NMR ¹H (CDCl₃): 2,12 (s, 3H, CH₃), 2,31 (s, 3H, CH₃), 3,22 (bd, 1H, H_β époxyde), 3,83 (s, 3H, OMe), 4,01 (bd, 1H, H_β hydrolysé), 4,10 (bd, 1H, H_γ époxyde), 4,13 (bd, 1H, *J* = 6,6 Hz, H_α époxyde), 4,27 (bdd, 2H, H_γ hydrolysé), 4,47 (bd, 1H, H_γ époxyde), 4,75 (bs, 1H, H_α hydrolysé), 6,84 (s, 1H, H₂), 6,84 (d, 1H, *J* = 8,1 Hz, H₆), 6,90 (d, 1H, *J* = 8,1 Hz, H₅) ppm.

NMR ¹³C (CDCl₃): 20,69 - 21,1 (CH₃), 55,9 - 56,4 (OMe), 59,4 (C_β époxyde), 60,5 (C_α époxyde), 64,09 (C_γ époxyde), 65,1 (C_α hydrolysé), 73,6 (C_β hydrolysé), 74,2 (C_α hydrolysé), 109,2 - 110,6 (C₂), 118,3 - 118,8 (C₆), 122,8 - 122,9 (C₅), 135,3 (C₁ époxyde), 139,1 - 139,5 (C₄), 139,9 (C₁ hydrolysé), 151,3 - 151,5 (C₃), 169,1 - 171,7 (C=O) ppm.

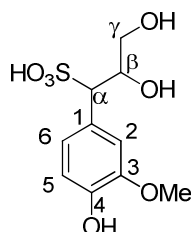
MS (EI+, 25 eV) : *m/z* (%) = 281 (100) [M + H]⁺, 263 (70), 221 (65), 61 (5).

G-SO₃H

9 (2,2 g, 7,8 mmol, 1 éq) sont dissous dans une solution aqueuse de NaHSO₃ à 40 %wt/wt (2,46 g, 23 mmol, 6,25 mL, 3 éq). Quelques gouttes de HCl à 37 % sont ajoutées rapidement en faisant attention au dégagement de SO₂ gazeux. La réaction est mise à reflux toute une nuit et est neutralisée par ajout de quelques gouttes de HCl 37 % jusqu'à ne plus voir de dégagement de SO₂ gazeux. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle (3 x 200 mL) pour éliminer les produits organiques qui n'ont pas réagi, puis évaporée à sec. Le produit est ensuite repris dans un minimum de méthanol pour éliminer les sels résiduels par filtration. L'opération est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de sels résiduels solides. Le produit est purifié par

Partie Expérimentale

chromatographie sur Sephadex® LH-20 avec MeOH comme éluant. Le composé **G-SO₃H** sous forme d'un solide blanc est obtenu (1,75, Rdt : 80%)



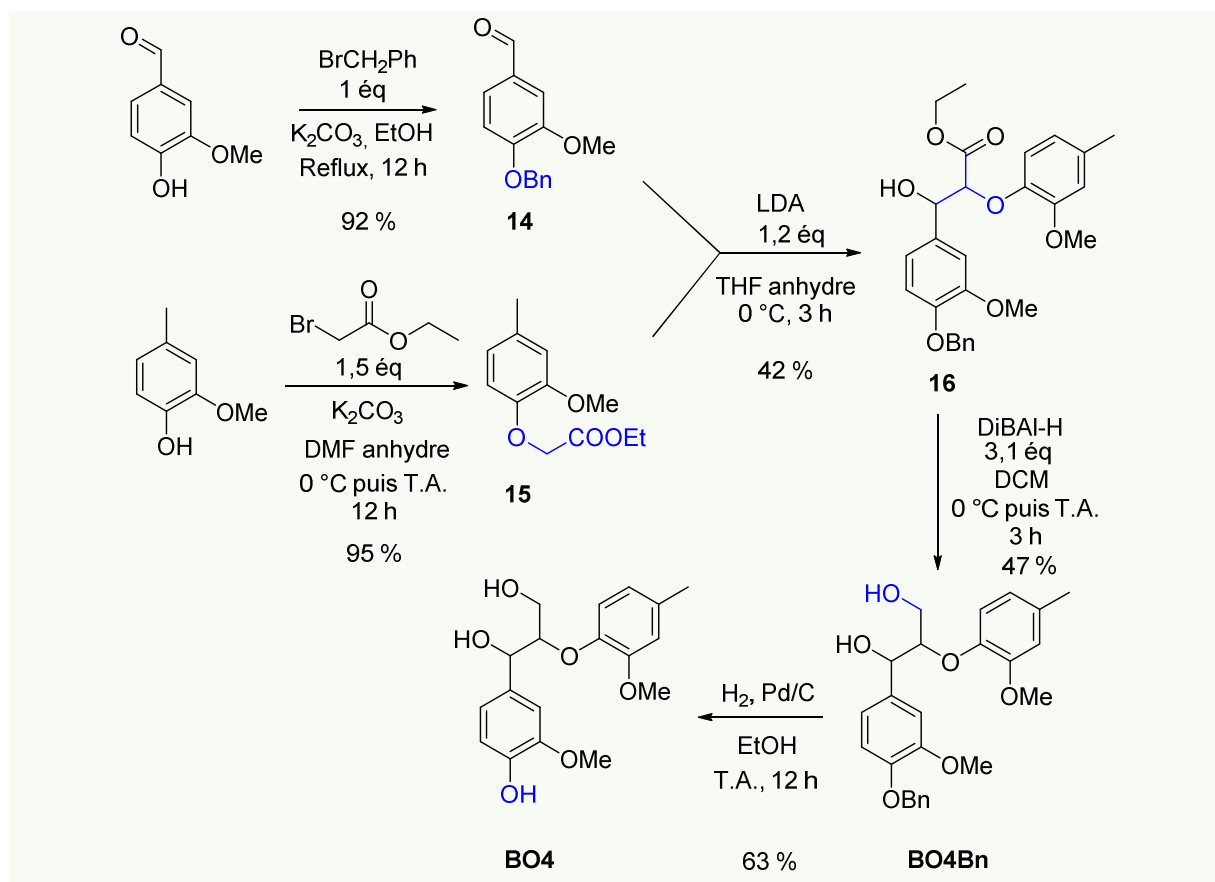
NMR ¹H (CD₃OD): 3,20 (dd, 1H, $J_1 = 5,5$ Hz, $J_2 = 11,8$ Hz, H_{γa}), 3,39 (bd, $J = 5,7$ Hz, 2H, H_{γb}), 3,45 (bdd, 1H, $J_1 = 11,8$ Hz, H_{γa}), 3,81 (s, 3H, OMe), 3,93 (d, 1H, $J = 9,9$ Hz, H_{αa}), 4,01 (d, 1H, $J = 3,7$ Hz, H_{αa}), 4,28 (b, 1H, H_{βa}), 4,45 (b, 1H, H_{βb}), 6,70 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, H_{6b}), 6,71 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, H_{6a}), 6,82 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, H_{5a}), 6,89 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz, H_{5b}), 7,00 (s, 1H, H_{2a}), 7,18 (s, 1H, H_{2b}) ppm.

NMR ¹³C (CD₃OD): 56,3 (OMe), 64,7 (C_{γa}), 65,01 (C_{γb}), 68,3 (C_{αb}), 68,8 (C_{γa}), 73,0 (C_{βb}), 74,0 (C_{βa}), 114,3 (C_{2a}), 115,3 (C_{2b}), 115,5 (C_{5b}), 115,9 (C_{5a}), 123,8 (C_{6a}), 124,9 (C_{6b}), 126,6 (C_{1b}), 127,4 (C_{1a}), 147,1 (C_{4b}), 147,3 (C_{4a}), 148,3 (C_{3b}), 148,7 (C_{3a}) ppm.

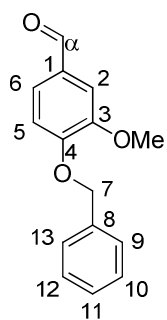
MS (EI+, 25 eV): m/z (%) = 279 (2) [M - H]⁻, 214 (5), 179 (10), 130 (10), 89 (100).

HRMS (ESI-TOF) m/z : [M - H]⁻ calculée pour C₁₀H₁₃O₇S 277.0387 ; Mesurée 277.0376.

Les produits **H-SO₃H** et **S-SO₃H** sont obtenus de la même manière que **G-SO₃H**, sauf qu'au lieu d'utiliser de la vanilline comme produit de départ, sont utilisés respectivement le 4-hydroxybenzaldéhyde et le syringaldéhyde. **H-SO₃H** : HRMS (ESI-TOF) m/z : [M - H]⁻ calculée pour C₉H₁₁O₆S 247.0282 ; Mesurée 247.0269. **S-SO₃H** : HRMS (ESI-TOF) m/z : [M - H]⁻ calculée pour C₁₁H₁₅O₈S 307.0493 ; Mesurée 307.0479.

IV.C. Synthèse du dimère β -O-4

14 La vanilline (5,0 g, 33 mmol, 1 éq) et le carbonate de potassium (4,5 g, 33 mmol, 1 éq) sont dissous dans 26 mL d'éthanol anhydre ($C = 1,27$ M dans vanilline). Le bromure de benzyle (3,9 mL, 33 mmol, 1 éq) est ajouté et la réaction est mise à reflux toute une nuit sous argon. Le milieu réactionnel est ensuite filtré pour éliminer les sels résiduels et l'éthanol est évaporé à sec. Le produit est repris dans le DCM et filtré de nouveau. La purification sur silice (7/3 Cyclohexane/ Acétate d'éthyle) donne le composé **14** (7,3 g, Rdt = 92 %).



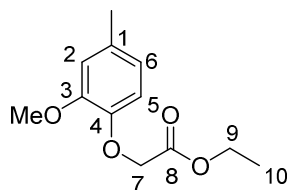
NMR 1H ($CDCl_3$) : 3,95 (s, 3H, OMe), 5,25 (s, 2H, H_7), 7,00 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz, H_5), 7,45 – 7,33 (b, H_2, H_6, H_9-H_{13}), 9,84 (s, 1H, H_α) ppm.

NMR ^{13}C ($CDCl_3$) : 56,2 (OMe), 71,0 (C), 109,6 (C_2), 112,6 (C_5), 126,7 (C_6), 127,4 (C_9 et C_{13}), 128,4 (C_{11}), 128,9 (C_{10} et C_{12}), 136,2 (C_8), 130,5 (C_1), 150,3 (C_3), 153,8 (C_4), 191,0 (C_α) ppm.

15 Dans une verrerie sèche, le *p*-créosol (4,5 g, 33 mmol, 1 éq) et le carbonate de potassium sec sont dissous dans 66 mL de DMF anhydre ($C = 0,5$ M de *p*-créosol). La réaction est laissée sous agitation et argon, à T.A. pendant 30 min. Enfin, le bromoacétate d'éthyle (8,26 g, 50 mmol, 1,5 éq) est ajouté goutte à goutte à 0 °C. La réaction est laissée toute une nuit à T.A. De l'eau déminéralisée (200 mL) est ajoutée pour hydrolyser la réaction. La phase aqueuse est extraite à

Partie Expérimentale

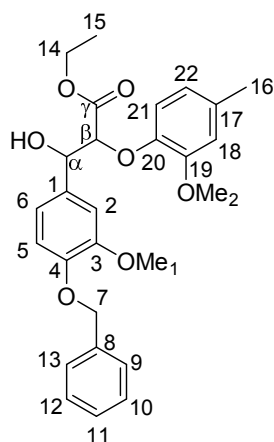
l'acétate d'éthyle (3 x 250 mL), la phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. La purification sur silice (8/2 Cyclohexane/Acétate d'éthyle) donne le composé **15** (7,0 g, Rdt = 95 %).



NMR ^1H (CDCl_3) : 1,28 (t, 3H, $J = 7,0$ Hz, H_{10}), 2,30 (s, 3H, CH_3), 3,86 (s, 3H, OMe), 4,24 (q, $J = 7,0$ Hz, H_9), 4,64 (s, 2H, H_7), 6,66 (dd, 1H, $J_1 = 2,0$ Hz, $J_2 = 8,1$ Hz, H_6), 6,72 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz, H_5), 6,74 (d, 1H, $J = 8,1$ Hz, H_2) ppm.

NMR ^{13}C (CDCl_3) : 14,3 (C_{10}), 21,2 (CH_3), 56,0 (OMe), 61,3 (C_9), 67,1 (C_7), 113,3 (C_2), 115,0 (C_5), 121,0 (C_6), 132,5 (C_1), 145,3 (C_4), 149,6 (C_3), 169,4 (C_8) ppm.

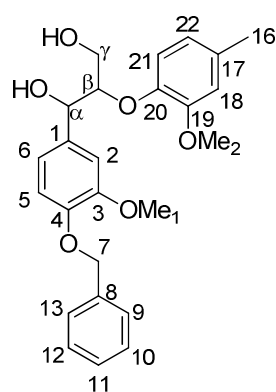
16 De la diisopropylamine (3,64 g, 36 mmol, 1,2 éq) est ajoutée dans 40 mL de THF anhydre ($C = 0,9$ M). A 0°C , du *n*-BuLi (22,5 mL (1,6 mL dans *n*-hexane), 36 mmol, 1,2 éq) est ajouté pour former le LDA au bout de 1 h (coloration de la solution en jaune pâle). Le milieu réaction est ensuite refroidi à -78°C et le produit **14** (7,2 g, 30 mmol, 1 éq) et **15** (6,7 g, 30 mmol, 1 éq) sont ajoutés après avoir été repris dans 80 mL de THF ($C = 0,38$ M). La réaction est laissée à réagir pendant 3 h à -78°C . Une solution saturée de NaCl (200 mL) est ajoutée pour neutraliser la réaction. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle, puis la phase organique est séchée sur MgSO_3 et évaporée à sec. La purification sur silice (8/2 Cyclohexane/ Acétate d'éthyle) donne le composé **16** (5,7 g, Rdt = 42 %).



NMR ^1H (CDCl_3) : 1,26 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, H_{15}), 2,30 (s, 3H, H_{16}), 3,83 (s, 3H, OMe_1), 3,88 (s, 3H, OMe_2), 4,11 (q, 2H, $J = 7,2$ Hz, H_{14}), 4,41 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz, $\text{H}_{\beta 1}$), 4,67 (d, 1H, $J = 4,8$ Hz, $\text{H}_{\beta 2}$), 5,03 (d, 1H, $J = 7,4$ Hz, $\text{H}_{\alpha 1}$), 5,12 (d, 1H, $J = 4,8$ Hz, $\text{H}_{\alpha 2}$), 5,19 (s, 2H, H_7), 6,62 – 7,07 (b, 6H, $\text{H}_2, \text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_{18}, \text{H}_{21}, \text{H}_{22}$), 7,28 – 7,43 (b, 5H, H_{9-13}) ppm.

NMR ^{13}C (CDCl_3) : 14,2 (C_{15}), 21,4 (C_{16}), 56,0 (OMe_2), 56,1 (OMe_1), 61,3 (C_{14}), 71,2 (C_7), 73,9 ($\text{C}_{\alpha 2}$), 75,1 ($\text{C}_{\alpha 1}$), 84,5 ($\text{C}_{\beta 2}$), 86,3 ($\text{C}_{\beta 1}$), 110,9 (C_2), 113,4 - 113,8 ($\text{C}_5, \text{C}_{17}, \text{C}_{21}$), 119,4 (C_6), 121,5 (C_{22}), 127,4 (C_9), 127,9 (C_{13}), 128,7 (C_{10} et C_{12}), 132,5 (C_{17}), 134,1 (C_1), 137,4 (C_8), 145,2 (C_{20}), 148,1 (C_4), 150,3 (C_3), 150,5 (C_{19}), 169,55 (C_7) ppm.

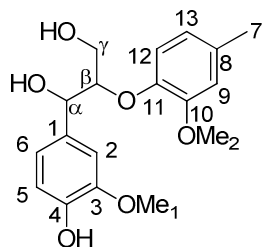
BO4Bn Dans une verrerie sèche, **16** (5,7 g, 12 mmol, 1 éq) est solubilisé dans 41 mL de DCM ($C = 0,3$ M). Le DiBAI-H (38 mL (1 M dans THF), 37 mmol, 3,1 éq) est ajouté doucement à 0°C et sous argon. La réaction est laissée sous agitation à T.A. pendant 3 h. Le milieu réactionnel est neutralisé par ajout d'une solution saturée de sels de tétrahydrate tartrate de sodium et de potassium. La solution hétérogène obtenue est laissée sous agitation pendant toute une nuit à T.A. La phase aqueuse est extraite une première fois avec du DCM (1 x 50 mL), puis de l'acétate d'éthyle (3 x 100 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Purification sur silice (6/4 Cyclohexane/ Acétate d'éthyle) donne le composé **BO4Bn** (2,6 g, Rdt = 47 %).



NMR ^1H (CDCl_3) : 2,21 (s, 3H, H_{16}), 3,60 (dd, 1H, $J_1 = 12,13 \text{ Hz}$, $J_2 = 3,2 \text{ Hz}$, H_γ), 3,68 (s, 3H, OMe_1), 3,74 (s, 3H, OMe_2), 3,89 (dd, 1H, $J_2 = 3,1 \text{ Hz}$, H_γ), 4,07 (b, 1H, H_β), 4,95 (d, 1H, $J = 4,6 \text{ Hz}$, H_α) 5,14 (s, 2H, H_7), 6,70 – 6,98 (b, 6H, H_2 , H_5 , H_6 , H_{18} , H_{21} , H_{22}), 7,43 – 7,29 (b, 5H, H_{9-13}) ppm.

NMR ^{13}C (CDCl_3) : 21,2 (C_{16}), 56,0 (OMe_1), 56,2 (OMe_2), 60,84 (C_γ), 71,3 (C_7), 72,7 (C_α), 87,9 (C_β), 109,9 (C_2), 113,2 – 114,2 (C_5 , C_{16} , C_{20}), 118,4 (C_6), 121,3 (C_{22}), 127,4 – 128,7 (C_9 - C_{13}), 133,1 (C_{17}), 134,5 (C_1), 137,3 (C_8), 147,7 (C_{20}), 150,0 (C_4), 151,5 (C_3 et C_{19}) ppm.

B04 **BO4Bn** (1,2 g, 2,8 mmol, 1 éq) est solubilisé dans 150 mL d'éthanol anhydre ($C = 0,19 \text{ M}$). Sous argon, une spatule de palladium sur charbon est ajoutée et le milieu est placé sous atmosphère de dihydrogène. Après une nuit de réaction, le milieu est filtré sur silite et évaporé à sec. Aucune purification n'est faite et permet d'obtenir 0,60 g de produit **BO4** (Rdt = 63 %).



NMR ^1H (CDCl_3) : 2,28 (s, 3H, H_7), 3,63 (d, 1H, $J = 7,33 \text{ Hz}$, H_γ), 3,77 (s, 3H, OMe_1), 3,80 (s, 3H, OMe_2), 3,83 (b, 1H, H_γ), 4,07 (q, 1H, $J = 4,8 \text{ Hz}$, H_β), 4,92 (d, 1H, $J = 4,0 \text{ Hz}$), 6,65 – 6,97 (b, 6H, H_2 , H_5 , H_6 , H_9 , H_{12} , H_{13}) ppm.

NMR ^{13}C (CDCl_3) : 21,2 (C_7), 55,8 (OMe_1), 58,22 (OMe_2), 60,6 (C_γ), 72,7 (C_α), 86,9 (C_β), 109,0 (C_2), 113,1 (C_9 et C_{12}), 114,5 (C_5), 119,1 (C_6), 120,13, 121,9 (C_{13}), 132,1 (C_8), 133,7 (C_1), 144,6 (C_{11}), 145,2 (C_4), 146,8 (C_{10}), 150,9 (C_3) ppm.

IV.D. Réactivité des modèles

Les conditions réactionnelles sont résumées dans le Tableau 21. Dans un ballon de 50 mL, le modèle et les réactifs correspondants sont dissous dans le solvant adapté. Le ballon est ensuite chauffé à 190 °C pendant 20 min. Le temps nécessaire pour atteindre les 190 °C par la plaque chauffante est compté dans les 20 min de cuisson. Le milieu réactionnel est ensuite repris dans 30 mL l'eau distillée et les insolubles sont filtrés sur fritté. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle (2 x 50 mL) et évaporée à sec. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec.

Tableau 21 : Conditions réactionnelles des études faites avec les modèles

Modèles	Réactifs	Solvant
p-créosol (50 mg, 1 éq, 0,36 mmol)	D-Glucose (65 mg, 1 éq, 0,36 mmol) DAP (6,7 mg, 0,14 éq, 0,050 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (1 mL)
	Acide lévulinique (42 mg, 1 éq, 0,36 mmol) DAP (6,7 mg, 0,14 éq, 0,050 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (1 mL)
	Ribonolactone (50 mg, 1 éq, 0,36 mmol) DAP (6,7 mg, 0,14 éq, 0,050 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (1 mL)
	HMF (45 mg, 1 éq, 0,36 mmol) DAP (6,7 mg, 0,14 éq, 0,050 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (1 mL)
GD (50 mg, 1 éq, 0,23 mmol)	D-Glucose (41 mg, 1 éq, 0,23 mmol) DAP (4 mg, 1 éq, 0,032 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (0,5 mL)
	DAP (4 mg, 1 éq, 0,032 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (0,5 mL)
	Ribonolactone (35 mg, 1 éq, 0,23 mmol) DAP (4 mg, 1 éq, 0,032 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (0,5 mL)
	HMF (29 mg, 1 éq, 0,23 mmol) DAP (4 mg, 1 éq, 0,032 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (0,5 mL)
	Phloroglucinol (29 mg, 1 éq, 0,23 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (0,5 mL)
GDBn (50 mg, 1 éq, 0,16 mmol)	D-Glucose (29 mg, 1 éq, 0,16 mmol) DAP (2 mg, 0,14 éq, 0,02 mmol)	Eau pH 4 (HCl)/EtOH 5/5 (1 mL)
	DAP (2 mg, 0,14 éq, 0,02 mmol)	Eau pH 4 (HCl)/EtOH 5/5 (1 mL)
	Ribonolactone (24 mg, 1 éq, 0,16 mmol) DAP (2 mg, 0,14 éq, 0,02 mmol)	Eau pH 4 (HCl)/EtOH 5/5 (1 mL)
	HMF (20 mg, 1 éq, 0,16 mmol) DAP (2 mg, 0,14 éq, 0,02 mmol)	Eau pH 4 (HCl) 4/EtOH 5/5 (1 mL)
	Phloroglucinol (20 mg, 1 éq, 0,16 mmol)	Eau pH 4 (HCl) 4/EtOH 5/5 (1 mL)
G-SO3H (50 mg, 1 éq, 0,18 mmol)	D-Glucose (32 mg, 1 éq, 0,18 mmol) DAP (3 mg, 0,14 éq, 0,025 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (0,5 mL)
	HMF (22 mg, 1 éq, 0,18 mmol) DAP (3 mg, 0,14 éq, 0,025 mmol)	Eau pH 4 (HCl) (0,5 mL)
BO4 (100 mg, 1 éq, 0,30 mmol)	D-Glucose (54 mg, 1 éq, 0,30 mmol) DAP (5,7 mg, 0,14 éq, 0,042 mmol)	Eau pH 4 (HCl)/EtOH 5/5 (1 mL)
	DAP (5,7 mg, 0,14 éq, 0,042 mmol)	Eau pH 4 (HCl)/EtOH 5/5 (1 mL)
	HMF (38 mg, 1 éq, 0,30 mmol) DAP (5,7 mg, 0,14 éq, 0,042 mmol)	Eau pH 4 (HCl)/EtOH 5/5 (1 mL)
BO4Bn (100 mg, 1 éq, 0,24 mmol)	D-Glucose (43 mg, 1 éq, 0,24 mmol) DAP (4 mg, 0,14 éq, 0,03 mmol)	Eau pH 4/EtOH/Acétone 5/5 (1,5 mL)
	DAP (4 mg, 0,14 éq, 0,03 mmol)	Eau pH 4/EtOH/Acétone 5/5 (1,5 mL)
	HMF (30 mg, 1 éq, 0,24 mmol) DAP (4 mg, 0,14 éq, 0,03 mmol)	Eau pH 4/EtOH/Acétone 5/5 (1,5 mL)

Références Bibliographique

1. Baekeland, L. H. Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde. US942699, 1907.
2. Baekeland, L. H. Condensation Product and Method of Making Same. US0942809, 1907.
3. Kettering, C., F., Biographical Memoir of Leo Hendrik Baekeland. *National Academy of Sciences of the United States of America - Biographical Memoirs* **1946**, 24, (8), 279.
4. Crespy, D.; Bozonnet, M.; Meier, M., 100 Years of Bakelite, the Material of a 1000 Uses. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, (18), 3322-3328.
5. Alonso, M.; Rodríguez, J.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; Garcia, J.; Gilarranz, M., Characterization and structural modification of ammoniac lignosulfonate by methylation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, (11), 2661-2668.
6. Goodman, S. H., *Handbook of thermoset plastics*. William Andrew: 1998.
7. Grenier-Loustalot, M. F.; Larroque, S.; Grande, D.; Grenier, P.; Bedel, D., Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics. *Polymer* **1996**, 37, (8), 1363-1369.
8. Grenier-Loustalot, M. F.; Larroque, S.; Grenier, P.; Bedel, D., Phenolic resins: 3. Study of the reactivity of the initial monomers towards formaldehyde at constant pH, temperature and catalyst type. *Polymer* **1996**, 37, (6), 939-953.
9. Paju, J.; Pehk, T.; Christjanson, P., Structure of phenol-formaldehyde polycondensates. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* **2009**, 58, (1), 45-52.
10. Engineers, N. B. o. C., *Phenolic Resins Technology Handbook*. NIIR PROJECT CONSULTANCY SERVICES: 2007.
11. Mansouri, H. R. Amélioration des Résines Urée-Formaldéhyde et Phénol-Formaldéhyde pour le Collage des Panneaux à Base de Bois. Sciences et Technologies Industrielles, Henri Poincaré, Nancy, 2007.
12. ECHA, E. C. A. Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation. [en ligne]. Disponible sur: <http://echa.europa.eu/candidate-list-table> consulté le (23/10/2014).
13. Bornstein, L. F. Lignin-based composition board binder comprising a copolymer of a lignosulfonate, melamine and an aldehyde. US4130515, 1978.
14. Clarke, M. R.; Dolenko, A. J. Methylated kraft lignin polymer resin. US4113675, 1978.
15. Allan, G. G. Process for the partial substitution of ammonium lignosulfonate for phenol in phenolic-aldehyde resin adhesives. 1978.
16. Janiga, E. R. Lignosulfonate-phenol-formaldehyde resin binder in sheet material and method of making said sheet material. US4701383, 1987.
17. Lin, S. Y. Method for polymerization of lignosulfonates. US4332589, 1982.
18. El Mansouri, N. E.; Yuan, Q.; Huang, F., Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. *BioResources* **2011**, 6, (3), 2647-2662.
19. Allan, G. G. Process for the partial substitution of ammonium lignosulfonate for phenol in phenolic-aldehyde resin adhesives. US 4172544, 1978.
20. Pérez, J. M.; Rodríguez, F.; Alonso, M. V.; Oliet, M.; Echeverría, J. M., Characterization of a novolac resin substituting phenol by ammonium lignosulfonate as filler or extender. *BioResources* **2007**, 2, (2), 270-83.
21. Jaffrenou, B.; Serughetti, D.; Douce, J. Mineral Wool Sizing Composition Comprising a Monosaccharide and/or a Polysaccharide and an Organic Polycarboxylic acid and Insulating Products Obtained. WO2009/080938A2, 2009.
22. Stofko, J. Bonding of Solid Lignocellulosic Material. US4,183,997, 1980.
23. Stofko, J. Steam Bonding of Solid Lignocellulosic Material. EP,0063404, 1982.
24. Schwarz Lignin-Based Glue. WO2007/048494, 2007.

25. Bidlack, J.; Malone, M.; Benson, R. In *Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants*, Proc. Okla. Acad. Sci, 1992; 1992; pp 51-56.
26. Hatakeyama, T.; Izuta, Y.; Hirose, S.; Hatakeyama, H., Phase transitions of lignin-based polycaprolactones and their polyurethane derivatives. *Polymer* **2002**, 43, (4), 1177-1182.
27. Freudenberg, K.; Neish, A. C., *Constitution and biosynthesis of lignin*. Springer-Verlag: 1968.
28. Hüttermann, A.; Mai, C.; Kharazipour, A., Modification of lignin for the production of new compounded materials. *Applied microbiology and biotechnology* **2001**, 55, (4).
29. Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W., Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology* **2010**, 153, (3), 895.
30. Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M., Lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology* **2003**, 54, (1), 519-546.
31. Reale, S.; Attanasio, F.; Spreti, N.; De Angelis, F., Lignin chemistry: Biosynthetic study and structural characterisation of coniferyl alcohol oligomers formed in vitro in a micellar environment. *Chemistry-A European Journal* **2010**, 16, (20), 6077-6087.
32. Whetten, R. W.; MacKay, J. J.; Sederoff, R. R., Recent advances in understanding lignin biosynthesis. *Annual review of plant biology* **1998**, 49, (1), 585-609.
33. Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M., The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews* **2010**, 110, (6), 3552-3599.
34. Fox, C. Chemical and Thermal Characterization of Three Industrial Lignins and Their Corresponding Lignin Esters. University of Idaho, Moscow, 2006.
35. Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J., Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crop. Prod.* **2004**, 20, (2), 131-141.
36. Tronchet, M.; BALAGUÉ, C.; KROJ, T.; JOUANIN, L.; ROBY, D., Cinnamyl alcohol dehydrogenases-C and D, key enzymes in lignin biosynthesis, play an essential role in disease resistance in Arabidopsis. *Molecular plant pathology* **2010**, 11, (1), 83-92.
37. Reale, S.; Di Tullio, A.; Spreti, N.; De Angelis, F., Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins. *Mass spectrometry reviews* **2004**, 23, (2), 87-126.
38. Barakat, A.; Winter, H.; Rondeau-Mouro, C.; Saake, B.; Chabbert, B.; Cathala, B., Studies of xylan interactions and cross-linking to synthetic lignins formed by bulk and end-wise polymerization: a model study of lignin carbohydrate complex formation. *Planta* **2007**, 226, (1), 267-281.
39. Jin, Z.; Katsumata, K. S.; Lam, T. B. T.; Iiyama, K., Covalent linkages between cellulose and lignin in cell walls of coniferous and nonconiferous woods. *Biopolymers* **2006**, 83, (2), 103-110.
40. Burr, S. J.; Fry, S. C., Extracellular cross-linking of maize arabinoxylans by oxidation of feruloyl esters to form oligoferuloyl esters and ether-like bonds. *The Plant Journal* **2009**, 58, (4), 554-567.
41. Wallace, G.; Russell, W. R.; Lomax, J. A.; Jarvis, M. C.; Lapierre, C.; Chesson, A., Extraction of phenolic-carbohydrate complexes from graminaceous cell walls. *Carbohydrate research* **1995**, 272, (1), 41-53.
42. Marcia, M. d. O., Feruloylation in grasses: current and future perspectives. *Molecular plant* **2009**, 2, (5), 861-872.
43. Jacquet, G.; Pollet, B.; Lapierre, C.; Mhamdi, F.; Rolando, C., New ether-linked ferulic acid-coniferyl alcohol dimers identified in grass straws. *Journal of agricultural and food chemistry* **1995**, 43, (10), 2746-2751.
44. Lam, T.; Kadoya, K.; Iiyama, K., Bonding of hydroxycinnamic acids to lignin: ferulic and p-coumaric acids are predominantly linked at the benzyl position of lignin, not the β -position, in grass cell walls. *Phytochemistry* **2001**, 57, (6), 987-992.
45. Heitner, C.; Dimmel, D., *Lignin and lignans: advances in chemistry*. CRC: 2009.

46. Glasser, W. G., Lignins. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Sons, J. W., Ed. 1987; Vol. 8, pp 795-852.
47. Gosselink, R.; De Jong, E.; Guran, B.; Abacherli, A., Co-ordination network for lignin--standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Ind. Crop. Prod.* **2004**, 20, (2), 121-129.
48. Sanders, J., Biorefinery, the bridge between Agriculture and Chemistry. **2007**.
49. Chung, H.; Washburn, N. R., Chemistry of lignin-based materials. *Green Materials* **2012**, 1, (3), 137-160.
50. Zhang, Y. H. P., Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **2008**, 35, (5), 367-375.
51. Brosse, N.; Mohamad Ibrahim, M. N.; Abdul Rahim, A., Biomass to bioethanol: Initiatives of the future for lignin. *ISRN Materials Science* **2011**, 2011.
52. Sixta, H., *Handbook of pulp*. 2006.
53. Mancera, C.; Ferrando, F.; Salvado, J.; El Mansouri, N., Kraft lignin behavior during reaction in an alkaline medium. *Biomass and Bioenergy* **2011**, 35, 2072-2079.
54. Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H., *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. Wiley-Interscience New York: 1971.
55. Areskog, D. Structural Modifications of Lignosulfonates. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2011.
56. Vishtal, A.; Kraslawski, A., Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources* **2011**, 6, (3).
57. NOP, N. O. P., Lignin Sulfonate - Aquaculture - Aquatic Animals. In Agriculture, U. S. D. o., Ed. 2013; pp 1-20.
58. IHS Chemicals Lignosulfonates. [en ligne]. Disponible sur: <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/lignosulfonates.aspx> consulté le (24/10/2014).
59. Thiebaud, S. Valorisation Chimique de Composés Lignocellulosiques : Obtention de Nouveaux Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 1995.
60. Biermann, C. J., *Handbook of pulping and papermaking*. Academic Pr: 1996.
61. Tejado, A.; Pena, C.; Labidi, J.; Echeverria, J.; Mondragon, I., Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource technology* **2007**, 98, (8), 1655-1663.
62. Lora, J. H.; Glasser, W. G., Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *J. Polym. Environ.* **2002**, 10, (1), 39-48.
63. Holladay, J.; Bozell, J.; White, J.; Johnson, D., Top Value-Added Chemicals from Biomass. **2007**, 87.
64. Qiu, X.; Kong, Q.; Zhou, M.; Yang, D., Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114, (48), 15857-15861.
65. Qian, Y.; Deng, Y.; Yi, C.; Yu, H.; Qiu, X., Solution Behaviors and Adsorption Characteristics of Sodium Lignosulfonate under Different pH Conditions. *BioResources* **2011**, 6, (4), 4686-4695.
66. Zhang, W.; Ma, Y.; Wang, C.; Li, S.; Zhang, M.; Chu, F., Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Ind. Crop. Prod.* **2013**, 43, 326-333.
67. Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. V., Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, 12, (8), 2092-2116.

68. El Mansouri, N. E.; Farriol, X.; Salvadó, J., Structural modification and characterization of lignosulfonate by a reaction in an alkaline medium for its incorporation into phenolic resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, (4), 3286-3292.
69. Gothwal, R. K.; Mohan, M. K.; Ghosh, P., Synthesis of low cost adhesive from pulp paper industry waste. *Journal of Scientific and Industrial Research* **2010**, 69, 390-395.
70. Hatakeyama, T.; Asano, Y.; Hatakeyama, H. In *Mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams derived from sodium lignosulfonate mixed with diethylene-, triethylene- and polyethylene glycols*, 2003; Wiley Online Library: 2003; pp 171-180.
71. Fan, J.; Zhan, H., Optimization of Synthesis of Spherical Lignosulphonate Resin and Its Structure Characterization*. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2008**, 16, (3), 407-410.
72. Domínguez, J.; Oliet, M.; Alonso, M.; Rojo, E.; Rodríguez, F., Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin. *Ind. Crop. Prod.* **2013**, 42, 308-314.
73. Wallace, F. J. Manufacture of resins from lignin. US2209289, 1940.
74. Yde, B. Polymerization of lignin at alkaline pH. US 5,665,573, 1997.
75. Vázquez, G.; González, J.; Freire, S.; Antorrena, G., Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins. *Bioresource technology* **1997**, 60, (3), 191-198.
76. Bialski, A.; Bradford, H.; Lewis, N.; Luthe, C., Lignosulfonate polymerization: Effect of cross-linking agents. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, (5), 1363-1372.
77. Alonso, M.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; Astarloa, G.; Echeverría, J., Use of a methylolated softwood ammonium lignosulfonate as partial substitute of phenol in resol resins manufacture. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, (2), 643-650.
78. El Mansouri, N. E. E.; Salvadó, J., Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Ind. Crop. Prod.* **2006**, 24, (1), 8-16.
79. Alonso, M. V.; Oliet, M.; Gilarranz, M., Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Bioresource technology* **2005**, 96, (9), 1013-1018.
80. Park, J.; Chae, J., Microwave-Assisted Demethylation of Methyl Aryl Ethers Using an Ionic Liquid. *Synlett* **2010**, (11), 1651-1656.
81. El Mansouri, N.; Pizzi, A.; Salvadó, J., Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. *European Journal of Wood and Wood Products* **2007**, 65, (1), 65-70.
82. Stofko, J. Steam Bonding of Solid Lignocellulosic Material. EP 0,063,404, 1987.
83. Wang, M.; Yuan, Z.; Cheng, S.; Leitch, M.; Xu, C. C., Synthesis of novolac-type phenolic resins using glucose as the substitute for formaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118, (2), 1191-1197.
84. Liang, F.; song, y.; Huang, C. P.; Li, Y.; Chen, B., Synthesis of novel lignin-based ion exchange resin and its utilization in heavy metals removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, 52, 1267-1274.
85. Aracri, E.; Blanco, C. D.; Tzanov, T., An enzymatic approach to develop a lignin-based adhesive for wool floor coverings. *Green Chemistry* **2014**, 16, (5), 2597-2603.
86. Anderson, M. Laccase/Peroxidase Treatment of Lignosulfonates. WO95/23232, 1995.
87. Mai, C.; Majcherczyk, A.; Hüttermann, A., Chemo-enzymatic synthesis and characterization of graft copolymers from lignin and acrylic compounds. *Enzyme and Microbial Technology* **2000**, 27, (1-2), 167-175.
88. Mai, C.; Milstein, O.; Hüttermann, A., Fungal laccase grafts acrylamide onto lignin in presence of peroxides. *Applied microbiology and biotechnology* **1999**, 51, (4), 527-531.
89. Areskog, D.; Henriksson, G., Immobilisation of laccase for polymerisation of commercial lignosulphonates. *Process Biochemistry* **2011**, 46, 1071-1075.

90. Mai, C.; Schormann, W.; Hüttermann, A., Chemo-enzymatically induced copolymerization of phenolics with acrylate compounds. *Applied microbiology and biotechnology* **2001**, 55, (2), 177-186.
91. Nugroho Prasetyo, E.; Kudanga, T.; Østergaard, L.; Rencoret, J.; Gutiérrez, A.; Del Rio, J. C.; Ignacio Santos, J.; Nieto, L.; Jiménez-Barbero, J.; Martínez, A. T., Polymerization of liginosulfonates by the laccase-HBT (1-hydroxybenzotriazole) system improves dispersibility. *Bioresource technology* **2010**, 101, (14), 5054-5062.
92. Selin, J. F.; Sundman, V.; Rähä, M., Utilization and polymerization of liginosulfonates by wood-rotting fungi. *Archives of Microbiology* **1975**, 103, (1), 63-70.
93. Kharazipour, A.; Mai, C.; Hüttermann, A., Polyphenoles for compounded materials. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, 59, (1-3), 237-243.
94. Li, H. Z. D. Y. X. Q. X. W. Y., A novel and efficient polymerization of liginosulfonates by horseradish peroxidase/H₂O₂ incubation. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2013**, 97, 10309-10320.
95. Aitcin, P.-C., Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow. *Cement and Concrete research* **2000**, 30, (9), 1349-1359.
96. Laurichesse, S.; Avérous, L., Chemical modification of liginins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science* **2013**.
97. Villén, M.; Lucena, J. J.; Cartagena, M. C.; Bravo, R.; García-Mina, J.; de la Hinojosa, M. I. M., Comparison of two analytical methods for the evaluation of the complexed metal in fertilizers and the complexing capacity of complexing agents. *Journal of agricultural and food chemistry* **2007**, 55, (14), 5746-5753.
98. Wang, Z.; Xue, J.; Liu, W., Nitrogen Fixation and Chelating Property of Wheat Ammonium Sulfite Pulping Spent Liquor. *BioResources* **2012**, 7, (1).
99. Lin, N.; Fan, D.; Chang, P. R.; Yu, J.; Cheng, X.; Huang, J., Structure and properties of poly (butylene succinate) filled with liginin: A case of liginosulfonate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 1717-1724.
100. Lü, Q.; Wang, C.; Cheng, X., One-step preparation of conductive polyaniline-liginosulfonate composite hollow nanospheres. *Microchimica Acta* **2010**, 169, (3), 233-239.
101. Matsushita, Y.; Yasuda, S., Preparation and evaluation of liginosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis liginin. *Bioresource technology* **2005**, 96, (4), 465-470.
102. Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T. In *Environmentally Compatible Hybrid-Type Polyurethane Foams Containing Saccharide and Liginin Components*, 2005; Wiley Online Library: 2005; pp 219-226.
103. Hatakeyama, H., Thermal analysis of environmentally compatible polymers containing plant components in the main chain. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2002**, 70, (3), 755-795.
104. Maillard, L. C., Action des Acides Aminés sur les Sucres : Formation des Mélanoïdines par Voie Méthodique. *Compte Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1912**, 154, 66-68.
105. Hodge, J. E., Dehydrated foods, chemistry of browning reactions in model systems. *Journal of agricultural and food chemistry* **1953**, 1, (15), 928-943.
106. Martins, S. I.; Jongen, W. M.; Van Boekel, M. A., A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science & Technology* **2001**, 11, (9), 364-373.
107. Van Boekel, M., Formation of flavour compounds in the Maillard reaction. *Biotechnology advances* **2006**, 24, (2), 230-233.
108. Yaylayan, V. A.; Huyghues-Despointes, A.; Feather, M., Chemistry of Amadori rearrangement products: analysis, synthesis, kinetics, reactions, and spectroscopic properties. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* **1994**, 34, (4), 321-369.

109. Tsuchidas, H.; Tachibanak, h.; Kitamura, a. z.; Komoto, M., Formation of Deoxyfructosazine and Its 6-Isomer by the Browning Reaction between Fructose and Ammonium Formate. *Agricultural and Biological Chemistry* **1976**, 40, (5), 921-925.
110. Tsuchidas, H.; Tachibanak, h.; Komoto, M., Isolation and Identification of 2-(Dthreo-Trihydroxypropyl)-5-(D-glycero-2-L, 3-L-dihydroxypropyl)pyrazine and Its 6-Isomer from the Browning Reaction between Xylose and Ammonium Formate. *Agricultural and Biological Chemistry* **1976**, 40, (6), 1241-1242.
111. Agyei-Aye, K.; Chian, M. X.; Lauterbach, J. H.; Moldoveanu, S. C., The role of the anion in the reaction of reducing sugars with ammonium salts. *Carbohydrate research* **2002**, 337, (21-23), 2273-2277.
112. Davidek, T.; Clety, N.; Aubin, S.; Blank, I., Degradation of the Amadori compound N-(1-deoxy-D-fructos-1-yl) glycine in aqueous model systems. *Journal of agricultural and food chemistry* **2002**, 50, (19), 5472-5479.
113. Ledl, F.; Beck, J.; Severin, T., Formation of 1-deoxy-d-erythro-2,3-hexodiulose from Amadori *Carbohydrate research* **1988**, 177, 240-243.
114. Singh, R.; Barden, A.; Mori, T.; Beilin, L., Advanced glycation end-products: a review. *Diabetologia* **2001**, 44, (2), 129-146.
115. Pfeifer, Y. V.; Haase, P. T.; Kroh, L. W., Reactivity of thermally treated α -dicarbonyl compounds. *Journal of agricultural and food chemistry* **2013**, 61, (12), 3090-3096.
116. Weenen, H.; Tjan, S. In *Analysis, structure, and reactivity of 3-deoxyglucosone*, ACS symposium series (USA), 1992; 1992.
117. Voigt, M.; Glomb, M. A., Reactivity of 1-Deoxy-D-erythro-hexo-2, 3-diulose: A Key Intermediate in the Maillard Chemistry of Hexoses. *Journal of agricultural and food chemistry* **2009**, 57, (11), 4765-4770.
118. Glomb, M. A.; Pfahler, C., Synthesis of 1-deoxy-d-erythro-hexo-2, 3-diulose, a major hexose Maillard intermediate. *Carbohydrate research* **2000**, 329, (3), 515-523.
119. Glomb, M. A.; R., T., Detection of alpha-Dicarbonyl Compounds in Maillard Reaction Systems and in Vivo. *Journal of agricultural and food chemistry* **2001**, 49, (11), 5543-5550.
120. Heyns, K.; Hauber, R., Determination of the Structure of Specific¹⁴C-labeled Brown Polymerisates of Sorbose by Thermal Fragmentations. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1970**, 733, 159-169.
121. Tressl, R.; Wondrak, G. T.; Garbe, L.-A.; Krüger, R.-P.; Rewicki, D., Pentoses and hexoses as sources of new melanoidin-like Maillard polymers. *Journal of agricultural and food chemistry* **1998**, 46, (5), 1765-1776.
122. Hofmann, T., Studies on melanoidin-type colorants generated from the Maillard reaction of protein-bound lysine and furan-2-carboxaldehyde—chemical characterisation of a red coloured domaine. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A* **1998**, 206, (4), 251-258.
123. Yaylayan, V.; Kaminsky, E., Isolation and structural analysis of Maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system. *Food chemistry* **1998**, 63, (1), 25-31.
124. Cämmerer, B.; Jalyschko, W.; Kroh, L. W., Intact carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton. *Journal of agricultural and food chemistry* **2002**, 50, (7), 2083-2087.
125. Kroh, L. W.; Fiedler, T.; Wagner, J., α -Dicarbonyl Compounds—Key Intermediates for the Formation of Carbohydrate-based Melanoidins. *Annals of the New York Academy of Sciences* **2008**, 1126, (1), 210-215.
126. Herzfeld, J.; Rand, D.; Matsuki, Y.; Daviso, E.; Mak-Jurkauskas, M.; Mamajanov, I., Molecular structure of humin and melanoidin via solid state NMR. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115, (19), 5741-5745.
127. Wang, H.-Y.; Qian, H.; Yao, W.-R., Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food chemistry* **2011**, 128, (3), 573-584.

128. Martins, S. I.; Van Boekel, M. A., A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food chemistry* **2005**, 90, (1), 257-269.
129. Fiedler, T.; Moritz, T.; Kroh, L. W., Influence of α -dicarbonyl compounds to the molecular weight distribution of melanoidins in sucrose solutions: part 1. *European Food Research and Technology* **2006**, 223, (6), 837-842.
130. Antal Jr, M. J.; Mok, W. S.; Richards, G. N., Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose. *Carbohydrate research* **1990**, 199, (1), 91-109.
131. Liu, J.; Tang, Y.; Wu, K.; Bi, C.; Cui, Q., Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and its derivatives promoted by inorganic salt in alcohol. *Carbohydrate research* **2012**, 350, 20-24.
132. Novotny, O.; Cejpek, K.; Velíšek, J., Formation of carboxylic acids during degradation of monosaccharides. *Czech J. Food Sci. Vol* **2008**, 26, (2), 117-131.
133. Bhattacharya, P.; Todi, R.; Tiwari, M.; Bhattacharjee, C.; Bhattacharjee, S.; Datta, S., Studies on ultrafiltration of spent sulfite liquor using various membranes for the recovery of lignosulphonates. *Desalination* **2005**, 174, (3), 287-297.
134. Tsapiuk, E.; Kochkonan, V.; Badekha, V., Change in molecular weight retention curves of ultrafiltration membranes with respect to lignosulfonates under gel formation conditions. *Journal of membrane science* **2002**, 210, (2), 183-196.
135. Toledano, A.; García, A.; Mondragon, I.; Labidi, J., Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* **2010**, 71, (1), 38-43.
136. Chakrabarty, K.; Krishna, K. V.; Saha, P.; Ghoshal, A. K., Extraction and recovery of lignosulfonate from its aqueous solution using bulk liquid membrane. *Journal of membrane science* **2009**, 330, (1-2), 135-144.
137. Lin, S. Y.; Dence, C. W., *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag: 1992.
138. Chang, H.-m., Isolation of Lignin from Pulp. In *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag: 1992; p 71.
139. Konturri, A.; Sundholm, G., The extraction and fractionation of lignosulfonates with long chain aliphatic amines. *Acta Chem. Scand* **1986**, 40, 121-125.
140. Cheng-Fan, L. Low Molecular Weight Lignosulfonate from Spent Sulfite Liquor; Isolation, Purification and Identification. Oregon State University, 1970.
141. Chen, C. L., Determination of Methoxyl Groups. In *Methods in Lignins Chemistry*, Timell, T. E., Ed. Springer Series in Wood Science: 1992; pp 465-472.
142. Ouyang, X.; Lin, Z.; Deng, Y.; Yang, D.; Qiu, X., Oxidative degradation of soda lignin assisted by microwave irradiation. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2010**, 18, (4), 695-702.
143. Faix, O.; Argyropoulos, D. S.; Robert, D.; Neirinck, V., Determination of hydroxyl groups in lignins evaluation of ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, FTIR and wet chemical methods. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1994**, 48, (5), 387-394.
144. Gärtner, A.; Gellerstedt, G.; Tamminen, T., Determination of phenolic hydroxyl groups in residual lignin using a modified UV-method *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **1999**, 14, (2), 163-170.
145. Månsson, P., Quantitative determination of phenolic and total hydroxyl groups in lignins. *Holzforchung* **1983**, 37, (3), 143-146.
146. Faix, O.; Grünwald, C.; Beinhoff, O., Determination of phenolic hydroxyl group content of milled wood lignins (MWL's) from different botanical origins using selective aminolysis, FTIR, ^1H -NMR, and UV spectroscopy. *Holzforchung* **1992**, 46, (5), 425-432.
147. Sen, S.; Sadeghifar, H.; Argyropoulos, D. S., Kraft Lignin Chain Extension Chemistry via Propargylation, Oxidative Coupling, and Claisen Rearrangement. *Biomacromolecules* **2013**, 14, (10), 3399-3408.

148. Delmas, D.; Lachenal, D.; Mortha, G.; Marlin, N.; Calais, C., Titration of free phenolic groups in pulps 10th EWLP, Stockholm, Sweden, August 25–28, 2008. *Holzforschung* **2009**, 63, (6), 705-710.
149. Hamzeh, Y. Evaluation de Nouveaux Procédés de Delignification et Blanchiment en Reacteur a Deplacement de Liqueur, et Comparaison avec les Procédés Traditionnels. Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble, Grenoble, 2005.
150. Behrooz Eshkiki, R.; Mortha, G.; Lachenal, D., A new method for the titration of free phenolic groups in pulps. *Holzforschung* **2007**, 61, (3), 242-246.
151. Lutnaes, B. F.; O.Myrvold, B.; Lauten, R. A.; Endeshaw, M. M., ¹H and ¹³C NMR data of benzylsulfonic acids – model compounds for liginosulfonate. *Magn. Reson. Chem* **2008**, 46, 299-305.
152. Boeriu, C. G.; Bravo, D.; Gosselink, R. J. A.; Van Dam, J. E. G., Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Ind. Crop. Prod.* **2004**, 20, (2), 205-218.
153. Delmas, D. Dosage des groupements phénoliques et quinoniques dans les pâtes cellulosiques. Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2009.
154. Shen, Q.; Zhang, T.; Zhu, M.-F., A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 320, (1), 57-60.
155. Scandinavian Pulp Paper and Board, Total acidic group content. In *Pulps*, Testing Committee: 2002; Vol. SCAN-CM 65:02.
156. Scallan, A. M.; Katz, S.; Argyropoulos, D. S., Conductometric titration of cellulosic fibres. In *Cellulose and Wood Chemistry and Technology*, John Wiley: New York, 1989; p 1457.
157. Mouterde, L. M.; Flourat, A. L.; Cannet, M. M.; Ducrot, P. H.; Allais, F., Chemoenzymatic Total Synthesis of a Naturally Occurring (5-5')/(8'-O-4 ") Dehydrotrimer of Ferulic Acid. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, (1), 173-179.
158. Guan, Y. G.; Zhu, S. M.; Yu, S. J.; Xu, X. B.; Shi, W. H., SO₃2-effects the 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde content in ammonium sulphite–glucose solutions. *International Journal of Food Science & Technology* **2011**, 46, (5), 1007-1013.

Titre : Réactivité des lignosulfonates vis-à-vis de substrats biosourcés et application à la synthèse de matériaux composites innovants.

Mots clés : lignosulfonate, réactivité, modèle, sucre, thermodurcissable,

Résumé :

Les résines phénols-formaldéhydes sont des polymères thermodurs issus de ressources fossiles largement utilisés dans notre quotidien. Pourtant, la raréfaction des ressources fossiles, l'envolée des prix des matières issues du pétrole et les réglementations de plus en plus drastiques (ex. REACH) ont poussé les industriels qui fabriquent ces résines à chercher des alternatives à partir de molécules issues de la biomasse. Les lignosulfonates, des macromolécules polyphénoliques dérivées des lignines, constituent une alternative prometteuse aux phénols pétro-dépendants. Ces travaux proposent l'étude d'une alternative aux résines phénols-formaldéhydes en utilisant des lignosulfonates comme source de composés phénoliques associés à des sucres pour mimer le liant naturel de la paroi cellulaire végétale. Une formulation à base de lignosulfonates et de glucose, en présence d'un catalyseur, a permis d'obtenir un matériau infusible similaire à une résine phénol-formaldéhyde. L'étude présentée dans ce manuscrit, menée en collaboration entre l'équipe APSYNTH de l'UMR INRA/AgroParisTech IJPB de Versailles et Saint-Gobain Recherche, apporte des clés sur la compréhension de la réactivité des lignosulfonates et de la réticulation du système lignosulfonates-glucose-catalyseur.

Title: Reactivity of lignosulfonates towards biobased synthons and its application to the synthesis of innovative composite materials.

Keywords: lignosulfonate, reactivity, modele, sugar, thermoset,

Abstract:

Phenol-formaldehyde resins are petro-based thermosets widely used in everyday life objects. However, strong dependence upon fossil-oil, rising prices and more drastic regulations have driven industrials to find economic, safe and biobased alternatives. Lignosulfonates, polyphenolic macromolecules derived from lignin, are a promising alternative to petro-based phenol. In this work, we developed a new phenol-formaldehyde-like resin by using a system based on lignosulfonates and sugars in order to mimic the natural binder of plant cell wall. A lignosulfonates-glucose formulation, in presence of a catalyst, gave an infusible material similar to a phenol-formaldehyde binder. This study, in collaboration with APSYNTH team from the INRA/AgroParisTech Joint Research Unit IJPB at Versailles and Saint-Gobain Recherche, provides the keys for a better comprehension of lignosulfonates reactivity as well as that of lignosulfonates-glucose-catalyst cross-linking.