

## PROGRAMME INSTITUTS ET INITIATIVES 2024

### **Initiative Maîtrise des Systèmes Technologiques sûrs et Durables - Proposition de thèse**

**Titre de la thèse :** Extraction, caractérisation et dépolymérisation de la lignine issue de supports de pousse de champignons et synthèse de potentiels pesticides à partir des dérivés lignocellulosiques

Acronyme : DEPOLIGN

#### **Directeur.rice de thèse :**

Unité de Recherche : TIMR

NOM : CEBALLOS Prénom : Claire

E-mail : c.ceballos@escom.fr

Adresse professionnelle : ESCOM - Chimie/TIMR, Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale, 1 allée du réseau J-M Buckmaster, 60200 Compiègne

#### **Co-directeur.rice de thèse:**

NOM : LAUNAY Prénom : Franck

E-mail : franck.launay@sorbonne-universite.fr

Adresse professionnelle : Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, Tour 43, 3<sup>ème</sup> étage, 4 place Jussieu, 75005 Paris

Unité de Recherche : Laboratoire de Réactivité de Surface - UMR 7197

**École Doctorale de rattachement :** ED71 - Sciences pour l'ingénieur UTC

#### **Description du sujet de thèse :**

1) L'objectif scientifique, la justification de l'approche scientifique

L'utilisation de matières premières biosourcées est considérée comme une des alternatives à celle du pétrole et de ses dérivés dont les ressources sont limitées. Parmi les molécules d'intérêt, on trouve la lignine, très répandue dans la nature où elle entre dans la constitution des parois végétales. Cette biomolécule dont la structure diffère selon les plantes, leurs conditions de croissance, etc. est un polymère complexe constitué par l'enchaînement de monomères phénoliques très peu valorisés puisque la lignine est souvent utilisée comme combustible. Une des raisons repose sur le manque de méthodes de séparation et caractérisation établies de la lignine : la composition chimique et l'hétérogénéité de composition chimique de la lignine ne sont que très partiellement connus par exemple. Une des étapes clés pour accéder aux composés phénoliques réside dans la maîtrise de la dépolymérisation de la lignine par clivage des liaisons C-C ou C-O. Plusieurs approches co-existent, parmi lesquelles les méthodes oxydantes ou réductrices impliquant des catalyseurs chimiques ou biologiques. Le pleurote, un champignon lignolytique, qui pousse sur des supports constitués principalement de paille de céréales, est réputé altérer la structure de la lignocellulose (Meenakshisundaram et al., 2021). Actuellement, après exploitation, ces supports de pousse sont valorisés par méthanisation. Dans le cadre de ce projet, une caractérisation chimique poussée de la lignine extraite de ces supports de pousse altérés est envisagée avant de procéder à leur dépolymérisation par voie oxydante (Al-Hussaini et al., 2020, 2021), poursuivant ainsi le processus de dégradation entamé. Il est attendu que le couplage du procédé chimique au procédé biologique, lequel fournit des molécules de lignine de plus petites masses molaires moyennes, améliore les rendements en monomères. L'objectif est de produire des synthons comme la vanilline plus efficacement qu'en partant de la lignine brute. Cette dernière est un analogue de la capsaïcine, naturellement produite par les plants de piment pour les protéger des attaques d'agents phytopathogènes fongiques selon un effet biopesticide. Des synthèses par chimie verte de dérivés aminés de vanilline ont été réalisées au sein du laboratoire TIMR (Fayeulle et al., 2021) et leur activité antifongique a été testée pour la protection des cultures végétales. Les premiers résultats montrent que certaines molécules présentent une activité capable de rivaliser avec un fongicide commercial. Ainsi, il apparaît que ces composés biosourcés pourraient constituer une alternative aux fongicides pétro-sourcés toxiques amenés à être interdits dans le cadre des plans gouvernementaux ([Ecophyto II](#)).

Ainsi, les objectifs de ce projet de recherche concernent :

- Extraction de la lignine des supports de pousse de champignons comestibles, puis caractérisation par RMN, électrophorèse capillaire et HPLC.
- Dépolymérisation par voie chimique oxydante de la lignine avec évaluation de l'impact des traitements chimiques, puis purification des oligomères et monomères extraits des supports de pousse et caractérisation chimique par méthodes spectroscopiques et couplage chromatographie-masse.

- Fonctionnalisation par amination réductrice des dérivés de vanilline issus de la dépolymérisation en ayant recours à des méthodologies alternatives et vertes (agents réducteurs, solvants verts, micro-ondes, automate de synthèse...).

Ultérieurement et dans le cadre d'un partenariat avec l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) de l'Université du Littoral-Côte d'Opale (ULCO), ces composés seront testés *in vitro* contre un panel d'agents phytopathogènes.

## 2) L'adéquation à l'initiative/l'Institut

Le sujet de thèse répond aux enjeux et priorités de l'initiative « Maîtrise des Systèmes Technologiques Sûrs et Durables » laquelle vise à constituer et animer une communauté autour d'une recherche portant sur les systèmes créés par l'Homme et à destination de son propre usage. Dans ce cadre, le projet de thèse DEPOLIGN propose d'explorer des méthodes de dépolymérisation vertes (oxydants « propres ») de supports lignocellulosiques de pousser et de valoriser, après fonctionnalisation, les monomères résultants. Les dérivés biosourcés ainsi obtenus pourront être utilisés dans le domaine de l'agroécologie/du biocontrôle avec pour objectif la mise en place de systèmes technologiques acceptables économiquement et socialement respectueux de l'environnement et de l'Homme. Ce projet s'appuie sur des approches interdisciplinaires, voire transdisciplinaires puisqu'il permet le rapprochement et le démarrage de nouvelles collaborations de plusieurs équipes de recherche (TIMR/UTC et LRS et IPCM/Sorbonne Université) dans les domaines de la chimie et de la catalyse sur un projet visant un objectif d'économie circulaire et de développement durable.

**Collaboration envisagée dans le cadre de la thèse :** La thèse se déroulera au sein du LRS et de l'IPCM à Sorbonne Université pendant 18 mois sous la direction du Pr. F. Launay pour ce qui concerne le traitement chimique et la caractérisation de la matière lignocellulosique des supports de pousser en collaboration avec B. Rousseau pour l'extraction. F. Launay possède une expertise reconnue en catalyse hétérogène et homogène supportée avec différentes expériences en matière de couplage de procédés (réactions sono-assistées, réactions tandem) pour la valorisation des déchets (CO<sub>2</sub>, plastiques et lignine 2020, 2021). Les études sur la caractérisation des lignines se feront en collaboration avec Brigitte Rousseau ainsi que Patrice Castignolles de l'équipe des polymères (ECP) de l'IPCM qui apporteront leur expertise en analyse de biopolymères par des techniques de caractérisation avancées RMN-2D, <sup>31</sup>P et électrophorèse capillaire avec (Brigitte Rousseau et al. (2015) et Castignolles et al. (2017)). Les 18 autres mois seront réalisés à l'UTC (TIMR/MAB) sous la direction du Dr C. Ceballos pour la partie purification et fonctionnalisation de dérivés de vanilline et caractérisation. C. Ceballos possède l'expertise dans la caractérisation et fonctionnalisation des dérivés de la lignine par voie verte.

**Quelques-unes de nos publications :** Al-Hussaini L., Launay F., Galvez E., 2020. Vanadium-Substituted Phosphomolybdic Acids for the Aerobic Cleavage of Lignin Models-Mechanistic Aspect and Extension to Lignin. *Materials* 13, 812 / Al-Hussaini L., Valange S., Gálvez M.E., Launay F., 2021. Alternative ball-milling synthesis of vanadium-substituted polyoxometalates as catalysts for the aerobic cleavage of C-C and C-O bonds. *Dalton Trans.* 50, 12850-12859 / Fayeulle, A., Trudel, E., Damiens, A., Josse, A., Ben Hadj Youssef, N., Vigneron, P., Vaysade, M., Rossi, C., Ceballos, C., 2021. Antimicrobial and antioxidant activities of amines derived from vanillin as potential preservatives: Impact of the substituent chain length and polarity. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 22, 100471. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100471>. Meenakshisundaram, S., Fayeulle, A., Leonard, E., Ceballos, C., Pauss, A., 2021. Fiber degradation and carbohydrate production by combined biological and chemical/physicochemical pretreatment methods of lignocellulosic biomass – A review. *Bioresource Technology* 331, 125053 / Mbotchack L., Le Morvan C., Duong K. L., Rousseau B., Tessier M., Fradet A, 2015 *J. Agric. Food Chem.*, 63, 5178 /Thevarajah, J. J., Van Leeuwen, M. P., Cottet, H., Castignolles, P., & Gaborieau, M., 2017. Determination of the distributions of degrees of acetylation of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 40-48.

## Profil du candidat / de la candidate attendu :

Le candidat recherché sera titulaire d'un diplôme de master ou d'ingénieur, avec des compétences en chimie des polymères, chimie organique et catalyse. Il devra être fortement intéressé par le travail expérimental.

## Coordonnées de la personne à contacter :

Franck Launay (franck.launay@sorbonne-universite.fr) / Claire Ceballos (c.cebillos@escom.fr)

**Contacter d'abord le directeur de thèse** avant de renseigner un dossier de candidature en ligne sur

<https://webapplis.utc.fr/admissions/doctorants/accueil.jsf>