



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **7 novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **DUBUIS Alexis**

Titre de la thèse : « *Déformulation de matrices complexes : vers une méthodologie raisonnée adaptée aux matrices issues des procédés de valorisation de la biomasse* ».



## Résumé

La conversion de la biomasse lignocellulosique en biocarburants et molécules biosourcées produit des matrices liquides complexes thermosensibles qui couvrent une large gamme de polarités et de masses moléculaires. Les outils analytiques développés dans la littérature donnent une description partielle de ces matrices oxygénées. Pour en comprendre la réactivité et mieux guider le développement des procédés de conversion, une meilleure caractérisation est nécessaire. L'objectif de cette thèse est de démontrer l'apport d'une dimension de fractionnement pertinente en amont de techniques séparatives pour accéder à la caractérisation à l'échelle moléculaire d'échantillons ex-biomasse. Une déformulation complète et structurée par familles chimiques est visée, sans perte ni modification des composés. Deux voies de fractionnement ont été investiguées : (1) fractionnement par solubilité à l'aide de l'extraction liquide-liquide (LLE) et de la chromatographie de partage centrifuge (CPC) et (2) fractionnement par taille avec la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Ces techniques se veulent complémentaires à une analyse par chromatographie liquide à polarité de phase inversée avec détection par spectroscopie ultraviolet-visible et spectrométrie de masse haute résolution (RPLC-UV/HRMS). Des méthodes de fractionnement LLE, CPC et SEC ont été développées sur molécules modèles afin d'identifier les mécanismes et la sélectivité chimique mis en jeu. Des cartographies 2D inédites ont ainsi été obtenues, assurant un gain important en pouvoir résolutif et une structuration nouvelle des chromatogrammes en comparaison à l'approche RPLC-UV/HRMS. Dans un second temps, le potentiel des couplages SECxRPLC-UV/HRMS et CPCxRPLC-UV/HRMS pour la description de matrices complexes a été illustré via l'étude de deux échantillons issus d'expérimentations en unités pilotes et de compositions chimiques très différentes, représentant deux voies possibles de transformation (biochimique et thermochimique) de biomasse lignocellulosique. La complémentarité entre les approches de séparation mises au point a ainsi permis de doubler le nombre de pics détectés tout en bénéficiant de l'organisation chimique des composés. Cette aide précieuse à l'identification a été renforcée par les informations structurales délivrées via les différents modes de détection, en particulier l'HRMS. La compréhension de la structuration des cartographies 2D a été présentée et discutée afin de proposer la stratégie la plus adaptée pour déformuler complètement un échantillon en s'appuyant sur la mesure de descripteurs pertinents. Enfin, l'une des approches développées dans cette thèse a été mise en œuvre pour l'isolement sélectif et l'élucidation structurale de molécules clés au sein d'une matrice complexe à l'aide d'expériences en fragmentation MS et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).