

SUJET DE THESE / PhD SUBJECT

TITRE / TITLE:

Formulation et caractérisation de résines phénoliques biosourcées et fonctionnalisées en vue de la production de revêtements et de matériaux poreux.

Formulation and characterization of biobased and functionalized phenolic resins for the production of coatings and porous materials

RESUME :

Les résines phénoliques et matériaux développés¹⁻⁵ que nous avons développés et ceux qu'il est proposé de développer dans le cadre de ce projet visent à lever les verrous scientifiques qui se situent principalement au niveau : i) du développement de résine, revêtements protecteurs et de matériaux poreux à plus de 90% biosourcés dont les caractéristiques et propriétés sont au moins équivalentes, sinon supérieures, à celles des matériaux conventionnels non biosourcés, ii) du développement de produits à faible impact sanitaire et environnemental, répondant aux besoins des réglementations et des consommateurs et l'une des clés résiderait dans l'obtention de résines fonctionnelle à base notamment de lignine ayant de bonnes caractéristiques. De ce fait, ce projet participe à l'effort d'innovation impliquant le remplacement des composés aromatiques actuels par des composés biosourcés (lignine et tanins), l'économie d'énergie et la réduction des émissions de CO₂.

ABSTRACT:

The phenolic resins and materials that we have developed¹⁻⁵ and those that it is proposed to develop within the framework of this project aim to remove the scientific locks which are mainly at the level of: i) the development of resin , protective coatings and porous materials that are more than 90% bio-based, whose characteristics and properties are at least equivalent, if not superior, to those of conventional non-bio-based materials, ii) the development of products with low health and environmental impact, meeting the needs regulations and consumers. and one of the keys would lie in obtaining functional resins based in particular on lignin with good characteristics. As a result, this project contributes to the innovation effort involving the replacement of current aromatic compounds with biosourced compounds (lignin and tannins), energy saving and the reduction of CO₂ emissions..

Mots clés (Keywords):

Résines phénoliques biosourcées, dépolymérisation et fonctionnalisation de la lignine, tanins, revêtements, matériaux poreux.

Biobased phenolic resins, Lignin depolymerization and functionalization , Tannins, coatings, porous materials.

CONDITIONS D'EXERCICE / WORKING CONDITIONS

Laboratoire : IPREM UMR 5254 CNRS/ UPPA

Site web : <https://iprem.univ-pau.fr/en/home.html>

Directeur de thèse (PhD Director): Fatima CHARRIER - EL BOUHTOURY

En collaboration avec le Pr Jalel LABIDI, Groupe de Recherche Procédés de Bioraffinerie (BioRP), Université du Pays Basque, Espagne.

(In Collaboration with Pr Jalel L, Biorefinery Processes research group (BioRP), University of the Basque Country, Spain)

Lieu (Place) : IPREM, 371, rue du Ruisseau, 40004 Mont de Marsan

Date début (start): 1er décembre 2023 (December 1, 2023)	Durée (duration): 3 ans (years)
Employeur (employer): Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)	
Salaire mensuel brut (monthly salary before taxes): 2044,12 € au départ (at the beginning)	

SAVOIR-FAIRE DU LABORATOIRE / HOST LABORATORY PROFILE

Les travaux se dérouleront à l'Institut des Sciences Analytiques et Physico-Chimie de l'Environnement et des Matériaux ([IPREM](#)), Unité Mixte de Recherche CNRS / UPPA (UMR 5254) sur son site de Mont de Marsan (France). L'équipe a focalisés ses travaux, ses dernières années, sur l'élaboration et la caractérisation de résines biosourcées en visant des applications dans les domaines du collage, de la protection (biologique, anti-feu, anti-corrosion) ainsi que l'élaboration de matériaux poreux pouvant trouver des utilisations dans les domaines de l'isolation et/ou de la dépollution des métaux lourds par exemple.

The work will take place at the Institute of Analytical Sciences and Physico-Chemistry for Environment and Materials ([IPREM](#)), a Joint Research Unit CNRS / UPPA (UMR 5254) on its Mont de Marsan site (France). The team has focused its work, its last years, on the development and characterization of biosourced resins, aiming for applications in the fields of bonding, protection (biological, anti-fire, anti-corrosion) as well as the elaboration of porous materials which can find uses in the fields of insulation and/or depollution of heavy metals for example.

MISSION - ACTIVITÉS PRINCIPALES / MISSION – PRINCIPAL ACTIVITIES

I. Le contexte scientifique / *Scientific Context*

Ce projet, à fort potentiel environnemental, s'inscrit pleinement dans une stratégie de développement d'une économie circulaire et contribuera à déclencher la production et l'utilisation de matériaux verts. En effet, vu les contraintes énergétiques et environnementales, la demande de résines phénoliques biosourcées est de plus en plus forte et vu les domaines d'application des résines phénoliques⁶ (adhésifs à bois, moulage, isolation, revêtements etc) et l'importance de leur marché, une résine biosourcée innovante est un élément fort qui peut aider et contribuer à répondre à la politique d'économie d'énergie. Les résines phénol-formaldéhyde (PF) sont généralement synthétisées à l'aide de produits pétrochimiques tels que le phénol et le formaldéhyde, il existe donc une tendance croissante à substituer ces derniers par des composés moins toxiques et plus respectueux de l'environnement. C'est ainsi que la substitution du formaldéhyde peut être réalisée par l'utilisation d'aldéhydes moins toxiques et aux performances similaires et les composés renouvelables de nature phénolique représentent une alternative de substitution du phénol⁷, parmi ceux-ci, les tanins et les lignines sont les plus utilisés⁸. Cependant, l'utilisation de la lignine en remplacement du phénol et plus généralement sa valorisation posent des difficultés. Ces dernières sont principalement dues à sa structure complexe et variable⁹. Ainsi, les étapes de dépolymérisation, de fonctionnalisation et de caractérisation de la lignine ont leur importance dans l'élaboration de résines aux propriétés maîtrisées.

This project, with strong environmental potential, is fully in line with a circular economy development strategy and will help to trigger the production and use of green materials. Indeed, given the energy and environmental constraints, the demand for biosourced phenolic resins is increasingly strong and given the fields of application of phenolic resins⁶ (wood adhesives, molding, insulation, coatings, etc.) and the importance of their market, an innovative biosourced resin is a strong element that can help and contribute to responding to energy saving policy. Phenol-formaldehyde (PF) resins are typically synthesized using petrochemicals such as phenol and formaldehyde, so there is a growing trend to substitute these with less toxic and more environmentally friendly compounds. This is how the substitution of formaldehyde can be achieved by the use of less toxic aldehydes and with similar performances and renewable compounds of phenolic nature represent an alternative of substitution of phenol⁷, among these,

tannins and lignins are the most used. However, the use of lignin as a replacement for phenol and more generally its valorization pose difficulties. These are mainly due to its complex and variable structure⁹. Thus, the stages of depolymerization, functionalization and characterization of lignin are important in the development of resins with controlled properties.

II. Les objectifs / Objectives

L'objectif général de cette thèse sera de produire des résines phénoliques biosourcées en remplaçant totalement le phénol par des lignines et tanins en ciblant des applications dans les domaines des revêtements et des matériaux poreux. La finalité du projet est d'améliorer les formulations développées en effectuant une dépolymérisation partielle de la lignine et en fonctionnalisant les fragments obtenus. Ceci en vue de produire des résines aux caractéristiques maîtrisées afin de mettre en adéquation leurs propriétés avec les domaines d'applications visés.

The purpose of this PhD will be to produce biosourced phenolic resins by completely replacing phenol with lignins and tannins, targeting applications in the fields of coatings and porous materials. The goal is to improve the formulations developed by carrying out a partial depolymerization of the lignin and by functionalizing the obtained fragments. This is in order to produce resins with controlled characteristics in order to match their properties with the targeted fields of application.

III. Plan de travail / Work plan

- Dépolymérisation partielle de lignines de différents types dont la lignine Kraft (après précipitation) et organosolve.
 - Caractérisation physico-chimique des fragments de lignine (SEC, RMN,...)
 - Modifications et fonctionnalisation chimique des lignines obtenues et leur caractérisation
 - Optimisations des formulations des résines et du procédé d'élaboration de la résine
 - Développement de revêtements et de matériaux poreux et essais.
 - Analyse environnementale avancée
-
- Partial depolymerization of lignins of different types including Kraft lignin (after precipitation) and organosolve lignin.
 - Physico-chemical characterization of lignin fragments (SEC, NMR, etc.)
 - Modifications and chemical functionalization of the lignins obtained and their characterization
 - Optimizations of resin formulations and the resin production process.
 - Development of coatings and porous materials and testing.
 - Advanced environmental analysis

IV. Références bibliographiques (*Literature References*)

- 1- Chupin L., Charrier B., Pizzi A., Perdomo A., Charrier-El Bouhtoury F. Study of thermal durability properties of tannin–lignosulfonate adhesives. *Journal of Thermal Analysis and Calometry*, 2015, 119, 1577-1585.
- 2- de Hoyos-Martínez P.L., Issaoui H., Herrera R., Labidi J., Charrier-El Bouhtoury F. Wood fireproofing coatings based on biobased phenolic resins. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9 (4), 1729–1740.
- 3- Cardoso Gonçalves G., Gimeno F., Dicharry C., Allouche J., Charrier-El Bouhtoury F., Dupin J.C. Design of Sol–Gel Hybrid Bio-sourced Lignin/Silica Hydrophobic Nanocomposites through a Dip-Coated Evaporation-Induced Self-Assembly Method. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10 (38), 12783-12795.
- 4- Merle J., Birot M., Deleuze H., Mitterer C., Carré H. and F. Charrier El Bouhtoury. New biobased foams from wood byproducts. *Materials & Design*, 2016, 91, 186-192.

5- I ssaoui, H, de Hoyos-Martinez, P.L., Pellerin, V., Dourges, A.M., Deleuze, H., Bourbigot S., Charrier – El Bouhtoury F. Effect of catalysts and curing temperature on the properties of biosourced phenolic foams. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9 (18), 6209–6223.

6- Pilato, L. Phenolic Resins: 100 Years and Still Going Strong. *React. Funct. Polym.* **2013**, 73 (2), 270–277.

7- Li X.; Pizzi A.; Zhou X.; Fierro V.; Celzard, A. Formaldehyde-Free Prorobitenidin/Profi Setinidin Tannin/Furanic Foams Based on Alternative Aldehydes: Glyoxal and Glutaraldehyde. *J. Renew. Mater.*, 2015, 3 (2), 142–150.

8- Charrier - EL Bouhtoury F. Innovative Green Foams: Properties and Applications. Green Polymer Composites Technology. Chapter 2. Publisher : CRC Press, 11/2016: pages 19-30, ISBN: 978-1-4987-1546-1.

9- Pang T., Wang G., Sun H., Sui W., Si C. Lignin fractionation: Effective strategy to reduce molecule weight dependent heterogeneity for upgraded lignin valorization. *Industrial Crops and Products*, 2021, 165, 113442.

COMPÉTENCES REQUISES / REQUIRED COMPETENCES

- Une excellente formation académique dans les Universités et/ou les Écoles d'Ingénieurs, niveau master.

- Connaissances en chimie et/ou physico-chimie des polymères et matériaux polymères et en techniques analytiques.

- Des connaissances en bioraffinerie seront très appréciées.

- Autonomie, dynamisme, créativité, bonnes capacités de communication orales et écrite.

- *An excellent academic background in Universities and/or Engineering schools, level master degree.*

- *Knowledge in chemistry & physico-chemistry of polymers, polymeric-materials and analytical techniques.*

- *Knowledge in biorefining will be very much appreciated.*

- *Autonomy, dynamism, creativity, good communication skills.*

- *An excellent academic background in materials chemistry, biobased materials, and organic synthesis.*

- *Autonomy, dynamism, creativity, good communication skills.*

CRITÈRES D'ÉVALUATION DE LA CANDIDATURE / CRITERIA USED TO SELECT CANDIDATE

Processus de sélection (*Selection process steps*):

- Constitution d'un Jury de sélection. (*Establishment of the selection committee.*)

- Sélection des candidats sur dossier de candidature. (*evaluation of the applicants cv's*)

- Audition des candidats et classement. (*Interview with the selected candidates and ranking.*)

Critères d'évaluation de la candidature (*Criteria used in selection of the candidate*):

- La motivation, la maturité scientifique et la curiosité du candidat. (*The candidate's motivation, scientific maturity and curiosity.*)

- Ses notes et son classement en M1 et en M2. (*candidate's marks and rankings in M1 and M2.*)

- Maîtrise de l'anglais. (*English proficiency*)

CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE / REQUIRED DOSSIER,

Envoyer par email un dossier de candidature comprenant (send an e-mail with your candidature containing):

- CV (CV)
- lettre de motivation (cover letter detailing candidate's motivations)
- Copie du diplôme (copy of the diploma)
- Master ou diplôme équivalent : relevé détaillé des notes obtenues dans chaque matière et classement (candidate's MSc or equivalent : marks and ranking)
- lettres de recommandation (any letters of recommendation)
- coordonnées de personnes du milieu professionnel (minimum two) à contacter (contact details for 2 referees)

DATE LIMITE DE DEPOT DU DOSSIER (limiting date) :

25 juin 2023 / June 25, 2023

CONTACTS e-mail :

PhD Advisor: fatima.charrier@univ-pau.fr

Instructions à lire pour l'offre d'allocation de thèse (1) et la fiche bilan de la sélection (2) du doctorant avant recrutement en tant que doctorant contractuel (3)

Deux documents : le 1^{er} pour affichage et diffusion de l'offre sur les sites web, le 2^{ème} pour présenter le bilan de la sélection pour avis du Bureau de l'Ecole Doctorale. Ces deux étapes sont internes à l'ED et préalables à celle du recrutement en tant que doctorant contractuel salarié par l'UPPA, étape propre à la DRH.

En application de la charte européenne du chercheur, pour la sélection puis la procédure de sélection et enfin de recrutement d'un doctorant, veuillez suivre les instructions suivantes :

1) **OFFRE D'ALLOCATION DE THESE** : à compléter et transmettre à l'ED pour affichage sur le site web. L'affichage de l'offre doit également se faire sur au moins 3 autres supports de communication, par exemple : <http://www.intelligence.fr/> ; <http://ec.europa.eu/euraxess/> ; <http://www.phdinfrance.net/offer.php> ; <http://www.docteurs-chimie.org/>

Constituer le jury de sélection composé de personnes de sexe différent et de 3 personnes au minimum. De plus, un membre du Conseil de l'ED211 devra faire partie du comité pour l'audition des candidats (liste disponible sur l'intranet ED211).

Pour toute demande de co-direction de thèse par un enseignant chercheur ou chercheur non habilité à diriger des recherches, une demande officielle d'autorisation à co-diriger la thèse est obligatoire (dossier disponible sur [l'intranet ED211](#)). Ce dossier devra être transmis à l'école doctorale avant réception du dossier d'inscription du doctorant concerné. L'ED transmettra ensuite la demande à la commission de la recherche de l'UPPA qui statuera.

Auditionner obligatoirement les candidats retenus et enfin établir un classement pour la sélection. Pour les candidats qui ne seraient pas encore titulaires du Master, il est possible de noter la mention "sous réserve d'obtention du Master 2". Cette procédure devrait permettre de recruter de très bons candidats en adéquation avec le projet que vous avez proposé. Cette étape doit idéalement se tenir fin mai début juin. L'inscription en doctorat pourra être finalisée dès que le Master aura été totalement validé et l'attestation de réussite au Master transmise à l'ED.

2) **FICHE BILAN DE SELECTION** : à compléter et transmettre à l'ED pour examen par le Bureau de l'Ecole Doctorale qui donnera l'accord final pour la sélection du candidat. Après avis favorable du Bureau de l'ED, le futur doctorant pourra débuter son inscription en doctorat en allant sur le site de l'école doctorale : <http://ed-sea.univ-pau.fr/fr/faire-sa-these/inscription.html>

3) **CONTRAT DOCTORAL UPPA** : faire établir l'**autorisation financière de recrutement** par votre laboratoire, voir sur le site de la DRH3 : <https://intranet.univ-pau.fr/fr/mes-outils/recruter/un-agent-contractuel.html>
La demande est à transmettre avant le 5 de chaque mois pour examen par la commission de recrutement (COMREC). Après avis favorable de la COMREC, le contrat de travail du doctorant pourra être établi par les services de la DRH1 (maryse.regnaut@univ-pau.fr) avec qui le doctorant doit prendre contact. Le doctorant devra remettre son certificat de scolarité à la DRH1.

Pour les financements E2S, cette autorisation financière est établie directement par E2S et il n'y a pas passage en COMREC.

Si le doctorant est étranger et a besoin d'une convention d'accueil pour obtenir son visa, après accord de la COMREC ou de E2S, il faut contacter Mme REGNAUT qui transmettra la convention à la Préfecture.