



Point d'avancement du projet ALPO

En plus d'être utilisées comme source de compléments alimentaires, les microalgues ont montré des résultats prometteurs dans la production de monomères et de biomatériaux. La diversité des espèces de microalgues permet la production de divers monomères qui peuvent être utilisés dans la synthèse de polymères. Cependant, les avantages des microalgues ne se limitent pas à leurs produits, mais dépassent ceux de ces derniers en offrant un résultat de production plus élevé grâce à leur photosynthèse efficace, leur tolérance aux conditions extrêmes et leur nature non compétitive des ressources alimentaires¹.

Trouver les monomères adéquats est l'une des premières étapes de la production de polymères issus de la biomasse. Cependant, il est crucial de prendre en considération le processus de polymérisation lui-même et son impact sur l'environnement. Ainsi, certains solvants, catalyseurs, sous-produits et paramètres de réaction pourraient être modifiés pour réduire l'empreinte écologique des réactions de polymérisation et influencer les propriétés du polymère final.

Les enzymes ont été largement utilisées ces dernières années dans plusieurs réactions de polymérisation, principalement pour la polycondensation et la polymérisation par ouverture de cycle, et offrent de nombreux avantages par rapport aux méthodes classiques de polymérisation, principalement en raison de leur sélectivité, leur nature non toxique, leur recyclabilité et la basse température de réaction qu'elles nécessitent².

Dans le cadre de nos travaux³, la Novozym 435, un biocatalyseur immobilisé de type *Candida antarctica* lipase B, a été utilisée pour catalyser la réaction de polycondensation du 1,6-hexanediol et de l'adipate de diéthyle en masse ou en solution dans l'éther diphenylique. En utilisant la méthodologie basée sur les plans d'expériences (Figure 1), *c'est-à-dire* une technique statistique qui étudie les relations entre les variables d'entrée et de sortie, des facteurs tels que la température, la charge enzymatique et la température ont été évalués. Les résultats ont montré comment ces facteurs influencent différemment la réaction de polymérisation et notamment le degré de polymérisation, et comment la polymérisation peut être modifiée dans différents milieux réactionnels (en masse vs. en solvant organique) où le vide appliqué apparaît comme étant le facteur le plus influent sur la taille de polymère (*i.e.* le poids moléculaire moyen en nombre (M_n)) lorsque la réaction est réalisée dans le diphenyl éther. En revanche, la charge catalytique, *c'est-à-dire* la quantité d'enzyme introduite, s'est avérée être le paramètre le plus influent



dans les conditions de réaction en masse (*i.e.* sans solvant). En outre, les modèles statistiques développés dans ce travail ont permis de prédire le poids moléculaire des polyesters synthétisés en fonction du choix des niveaux de paramètres. Enfin, l'enzyme a été recyclée jusqu'à trois cycles consécutifs sans présenter de perte d'activité significative.

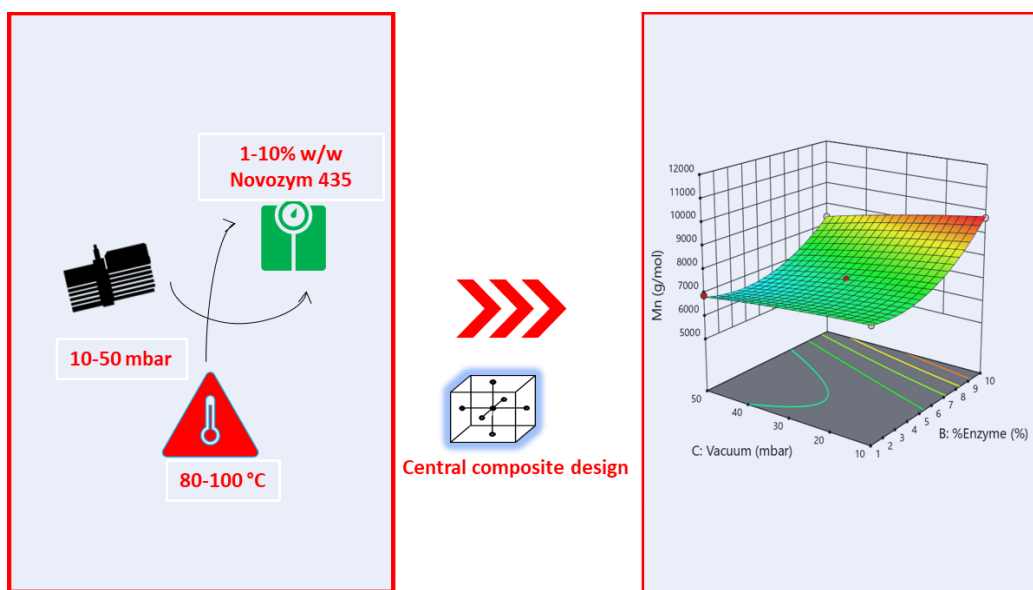


Figure 1. Une approche statistique pour déterminer les effets des paramètres réactionnels clés sur le poids moléculaire des polyesters produits par catalyse enzymatique.

Références:

- (1) Barkia, I.; Saari, N.; Manning, S. R. Microalgae for High-Value Products Towards Human Health and Nutrition. *Mar Drugs* **2019**, *17* (5). <https://doi.org/10.3390/md17050304>.
- (2) Douka, A.; Vouyiouka, S.; Papaspyridi, L.-M.; Papaspyrides, C. D. A Review on Enzymatic Polymerization to Produce Polycondensation Polymers: The Case of Aliphatic Polyesters, Polyamides and Polyesteramides. *Progress in Polymer Science* **2018**, *79*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.001>.
- (3) Nasr, K.; Meimoun, J.; Favrelle-Huret, A.; Winter, J. D.; Raquez, J.-M.; Zinck, P. Enzymatic Polycondensation of 1,6-Hexanediol and Diethyl Adipate: A Statistical Approach Predicting the Key-Parameters in Solution and in Bulk. *Polymers* **2020**, *12* (9), 1907. <https://doi.org/10.3390/polym12091907>.



Voortgang van het ALPO-project

Microalgen worden niet alleen gebruikt als bron van voedingssupplementen, maar zijn ook veelbelovend voor de productie van bouwstenen voor de chemie en voor bio-gebaseerde materialen. De diversiteit aan microalgen maakt de productie mogelijk van diverse soorten monomeren die kunnen worden gebruikt bij de synthese van polymeren. De voordelen van microalgen blijven echter niet beperkt tot hun producten, maar gaan verder doordat zij een hogere productiviteit hebben dankzij hun efficiënte fotosynthese, hun tolerantie voor extreme omstandigheden. Bovendien concurreren ze niet met productie van voedsel in de landbouw ¹.

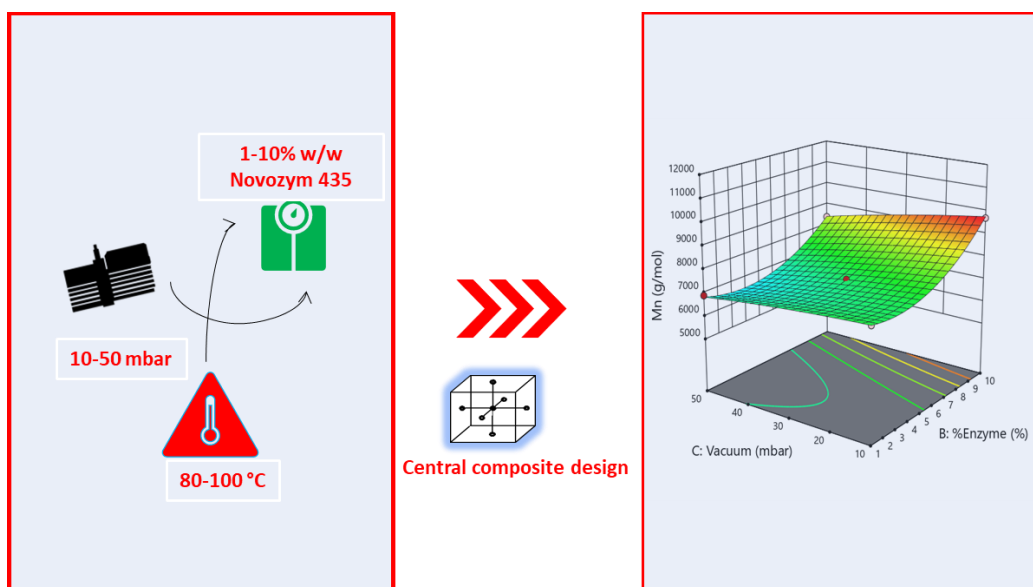
Het vinden van de juiste monomeren is een van de eerste stappen bij de productie van polymeren die van biomassa zijn afgeleid. Het is echter van cruciaal belang rekening te houden met het polymerisatieproces zelf en de impact daarvan op het milieu. Zo zouden bepaalde oplosmiddelen, katalysatoren, bijproducten en reactieparameters kunnen worden bijgestuurd om de milieuvoetafdruk van de polymerisatiereacties te verkleinen en de eigenschappen van het uiteindelijke polymeer te optimaliseren.

Enzymen zijn de afgelopen jaren op grote schaal gebruikt bij verschillende polymerisatiereacties, vooral bij polycondensatie en ring-opening polymerisatie, en bieden veel voordelen ten opzichte van conventionele polymerisatiemethoden, vooral door hun selectiviteit, niet-toxische aard, recycleerbaarheid en de lage reactietemperatuur die zij vereisen².

In ons werk³ werd Novozym 435, een geïmmobiliseerde biokatalysator van het type lipase B van de schimmel *Candida antarctica*, gebruikt voor het katalyseren van de polycondensatiereactie van 1,6-hexaandiol en diethyladipaat in bulk of in oplossing in difenylether. Met behulp van een op het ontwerp gebaseerde methodologie (figuur 1), een statistische techniek die de relaties tussen input- en outputvariabelen onderzoekt, werden factoren zoals temperatuur, enzymbelasting en temperatuur geëvalueerd. Uit de resultaten bleek hoe deze factoren de polymerisatiereactie en in het bijzonder de polymerisatiegraad verschillend beïnvloeden en hoe de polymerisatie kan worden gewijzigd in verschillende reactiemediën (massa vs. organisch oplosmiddel), waarbij het toegepaste vacuüm de meest invloedrijke factor op de polymeergrootte (d.w.z. aantal gemiddeld molecuulgewicht (Mn)) blijkt te zijn wanneer de reactie wordt uitgevoerd in difenylether. Daarentegen bleek de katalytische lading, d.w.z. de hoeveelheid ingebracht enzym, de meest invloedrijke parameter te zijn onder de



massareactieomstandigheden (d.w.z. zonder oplosmiddel). Bovendien kon met de statistische modellen die in dit werk werden ontwikkeld het molecuulgewicht van de gesynthetiseerde polyesters worden voorspeld in functie van de parameters. Tenslotte kon het enzym tot drie opeenvolgende cycli worden gerecycleerd zonder noemenswaardig verlies van activiteit.



Figuur 1: Een statistische benadering om de effecten van de belangrijkste reactieparameters op het molecuulgewicht van enzymatisch gekatalyseerde polyesters te bepalen.

Referenties:

- (1) Barkia, I.; Saari, N.; Manning, S. R. Microalgae for High-Value Products Towards Human Health and Nutrition. *Mar Drugs* **2019**, *17* (5). <https://doi.org/10.3390/md17050304>.
- (2) Douka, A.; Vouyiouka, S.; Papaspyridi, L.-M.; Papaspyrides, C. D. A Review on Enzymatic Polymerization to Produce Polycondensation Polymers: The Case of Aliphatic Polyesters, Polyamides and Polyesteramides. *Progress in Polymer Science* **2018**, *79*, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.001>.
- (3) Nasr, K.; Meimoun, J.; Favrelle-Huret, A.; Winter, J. D.; Raquez, J.-M.; Zinck, P. Enzymatic Polycondensation of 1,6-Hexanediol and Diethyl Adipate: A Statistical Approach Predicting the Key-Parameters in Solution and in Bulk. *Polymers* **2020**, *12* (9), 1907. <https://doi.org/10.3390/polym12091907>.