



Lox F.<sup>1</sup>, Crine M.<sup>1</sup>, Toye D.<sup>1\*</sup>, Desmet J.<sup>2</sup>, Rooke J.C.<sup>2</sup>, Su B.-L.<sup>2</sup>, Duprez M.-E.<sup>3ab</sup>, Hantson A.-L.<sup>3a</sup>, Thomas D.<sup>3b</sup>, Bochenek M.<sup>4</sup>, Agathos S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Génie Chimique, Université de Liège, Allée du 6 août 6Bc, 4000 Liège – <sup>2</sup> Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université de Namur, Rue de Bruxelles 61, 5000 Namur – <sup>3</sup> Service de Chimie et Biochimie Appliquées<sup>a</sup>, Service de Génie des Procédés Chimiques<sup>b</sup> Faculté Polytechnique, Université de Mons, Place du Parc 20, 7000 Mons – <sup>4</sup> Laboratoire de Génie Biologique, Université Catholique de Louvain, Croix du Sud 2, 1348 Louvain-la-Neuve  
\*Auteur correspondant : Dominique.Toye@ulg.ac.be



**Contexte** Dans le cadre du projet FOTOBIO MAT (programme Greenomat, RW), les quatre laboratoires universitaires co-auteurs du présent poster, se sont associés pour développer un matériau hybride photosynthétique (MHPS) fabriqué par encapsulation de micro-algues du genre *Dunaliella* dans des matrices poreuses à base de silice et d'alginate, en vue de sa mise en œuvre dans un photobioréacteur (PBR) à biomasse fixée destiné à la conversion du CO<sub>2</sub> en métabolites à haute valeur ajoutée (caroténoïdes).

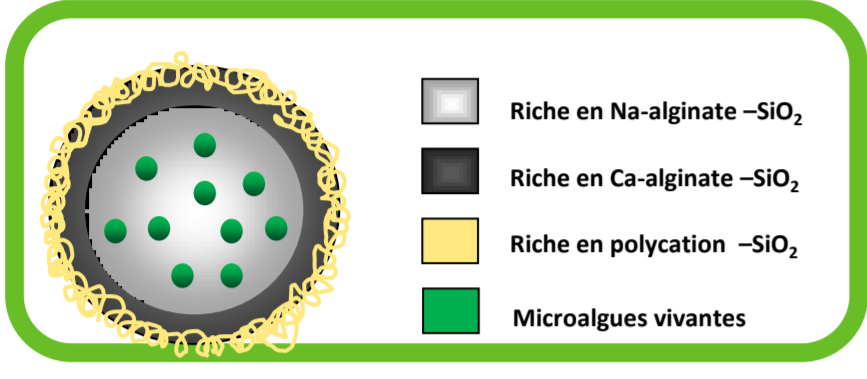


Figure 1 : Structure des MHPS

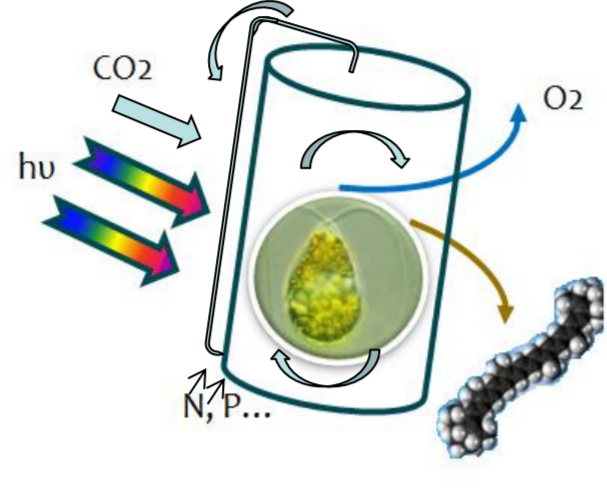


Figure 2 : Principe du PBR

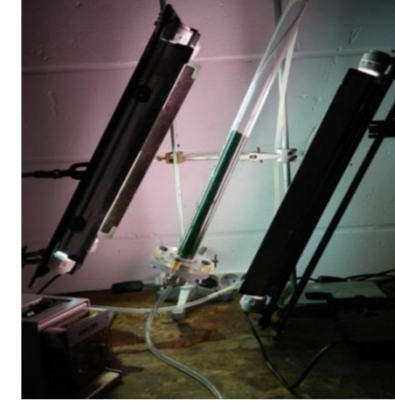


Figure 3 : PBR incliné

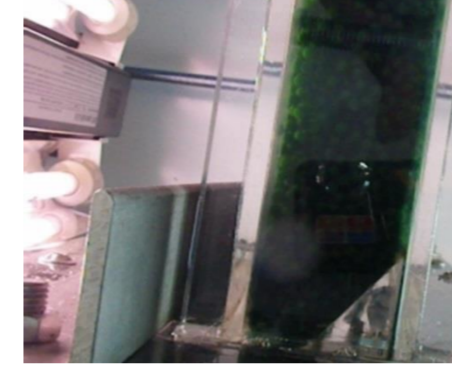


Figure 4 : PBR rectangulaire

**Objectifs** ■ Conception d'un dispositif de fabrication simple à grande échelle du MHPS, délivrant un matériau homogène, robuste, transparent, biocompatible, à géométrie adéquate, reproductible, homogène, ajustable, de propriétés constantes au sein d'un lot et reproductibles entre lots successifs, permettant la production et l'extraction par un processus « vert » des métabolites.

■ Conception de méthodes de caractérisation simples des propriétés physiques et d'échanges du MHPS.

**Protocole de base de CNANO – UNAMUR (1)**

- Mélange des réactifs de base repris dans une seringue (a&b)
  - Acide silicique (stocké à T = 5°C pH = 2.5) (45% M)
    - pH ajusté à 5.1 (ajout de NaOH) (1% M)
  - Alginate (3%) stocké à T ambiante avec un pH > 8.5 (45% M)
  - Milieu de culture- Algues (0,3% MS) à T ambiante, pH = 7-9 (9% M)
- Extrusion (manuelle) de gouttes à l'aide d'une seringue (c)
- Durcissement des billes par mûrissement dans une solution de réticulation - coacervation (à base de Ca<sup>2+</sup> et de polycations) (d)

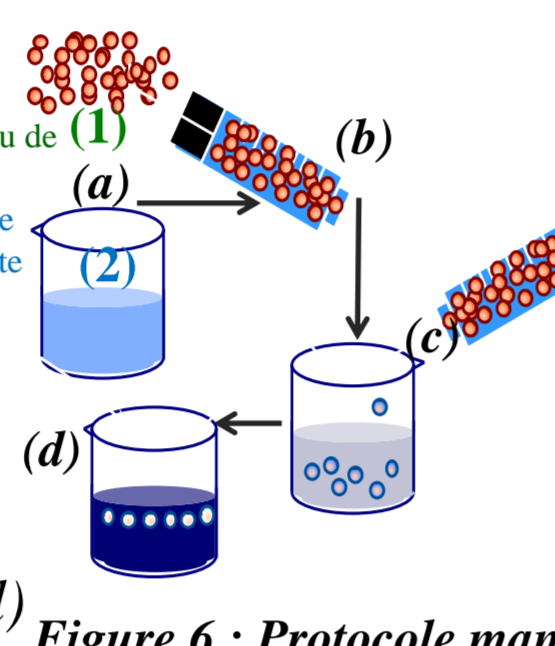


Figure 6 : Protocole manuel

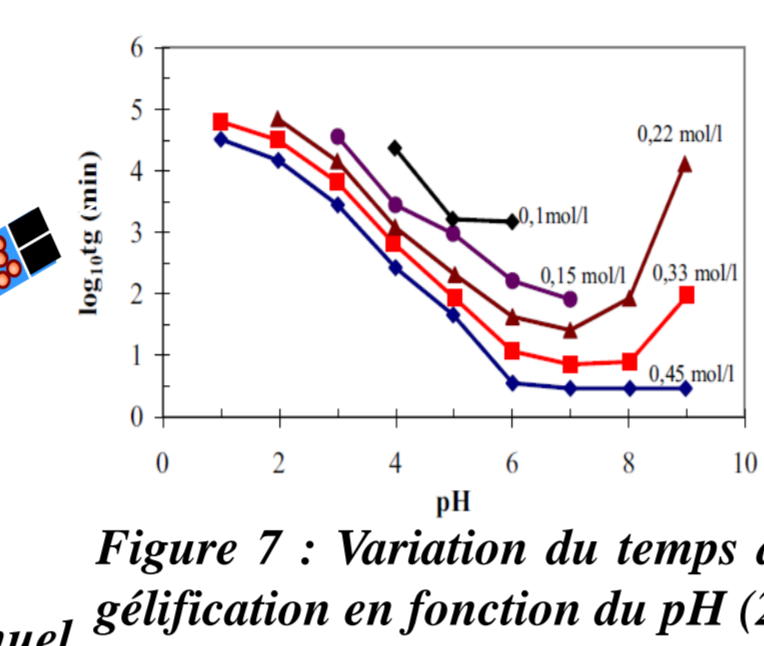


Figure 7 : Variation du temps de gélification en fonction du pH (2)

**Limites du protocole**

- Gélification en masse de l'acide silicique
  - A pH 5 et T ambiante
    - temps gel < 5 min
- Processus manuel

**Paramètres influant le temps de gel** et **Paramètres influant les propriétés du MHPS**

- Concentration en silice (condition fixée par le protocole)
- Température (t<sub>gel</sub> ↑ si T° ↓)
- pH
- Quantité de MC, algues, concentration des réactifs;
- Hauteur de chute, aiguille (forme, longueur, diamètre);
- débit (seringues – pompes);
- Agitation;
- Température (de mélange, de la solution de réticulation-coacervation);
- Durée de réticulation-coacervation...

t<sub>fabrication</sub> << t<sub>gel max</sub>

**Adaptation du protocole** Passage d'une production de laboratoire (5mL) à une production au niveau du pilote (1,2 à 3 L) et une production industrielle (300mL/h)

**1. Diminution de la température**

- Utilisation des solutions réfrigérées
- Utilisation d'un seringue à double enveloppe réfrigérée

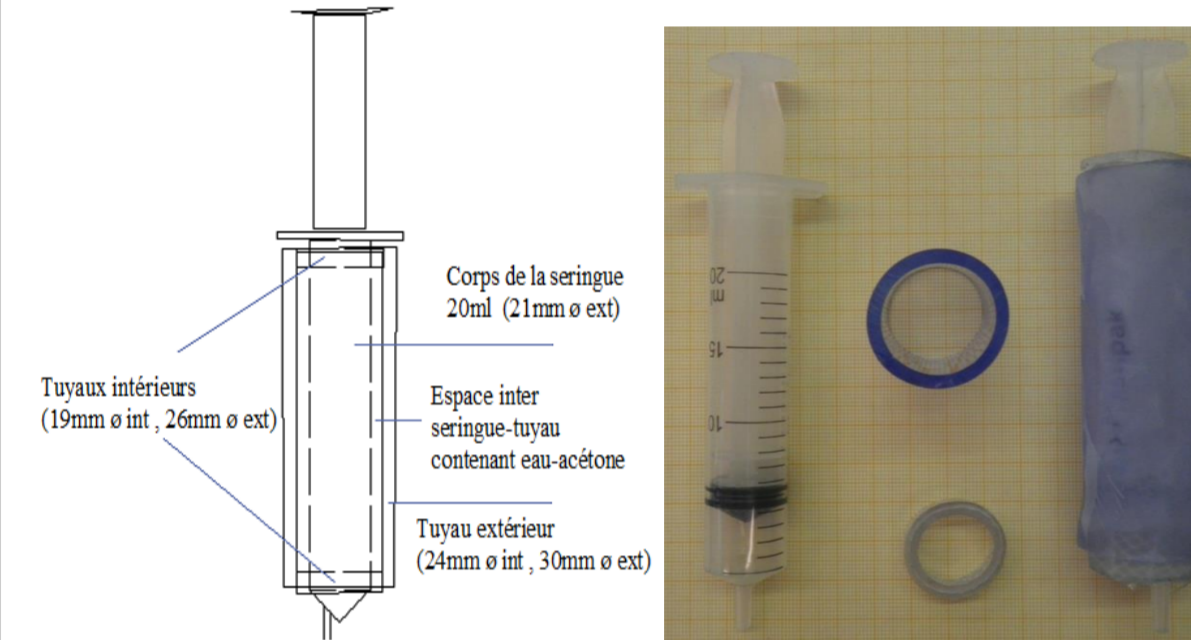


Figure 8 : Seringue à double enveloppe « réfrigérée »

t<sub>gel</sub> = t<sub>utilisation</sub> < 20 minutes  
⇔ 15 mL de production

**2. Diminution du temps avant mise en contact**

- Séparation des solutions dans 2 seringues
- Utilisation mélangeur statique -- pousse-seringues

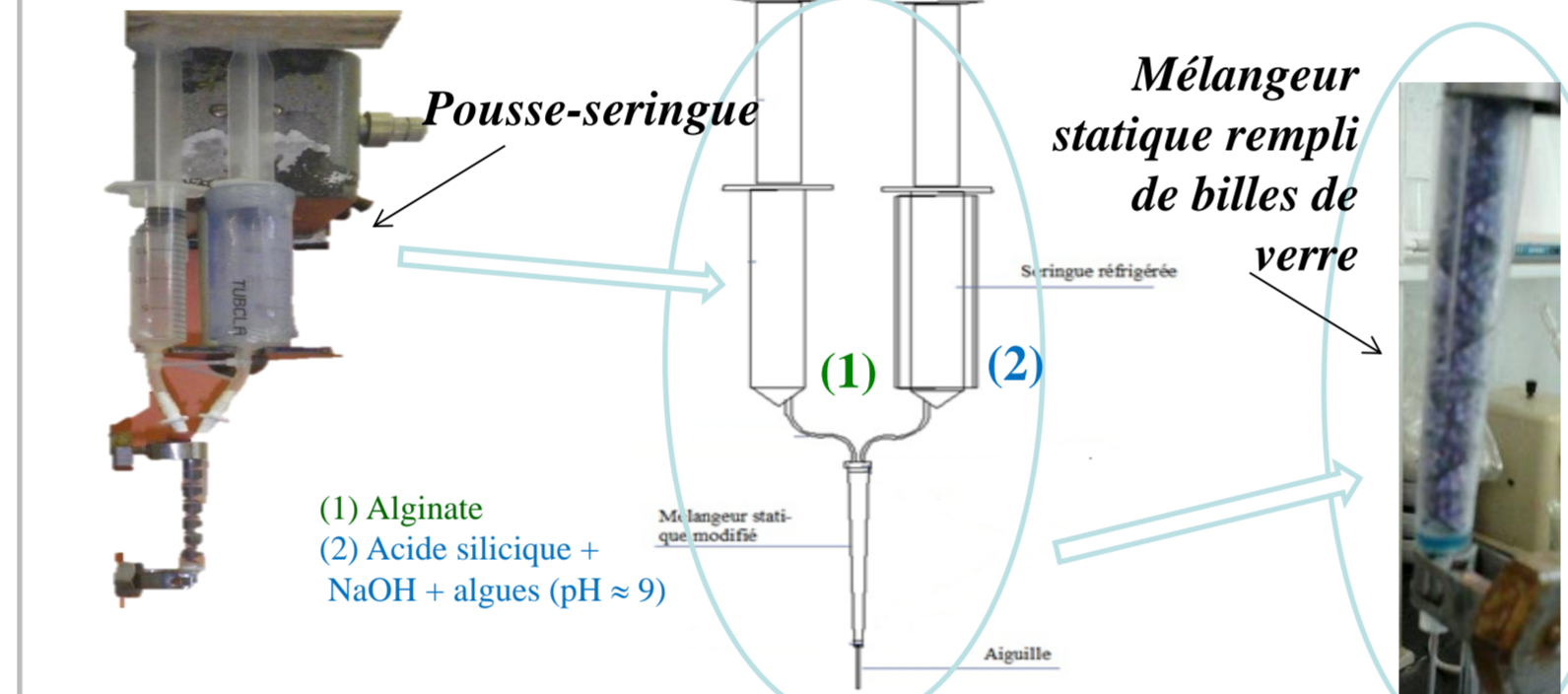


Figure 9 : Pousse-seringue et mélangeur statique (1<sup>ère</sup> version)

t<sub>gel</sub> ≈ t<sub>utilisation</sub> = 20 minutes ⇔ 40 mL de production et matériel non réutilisable

**3. Retarder l'ajustement du pH**

- Ajout du NaOH dans la solution d'alginate

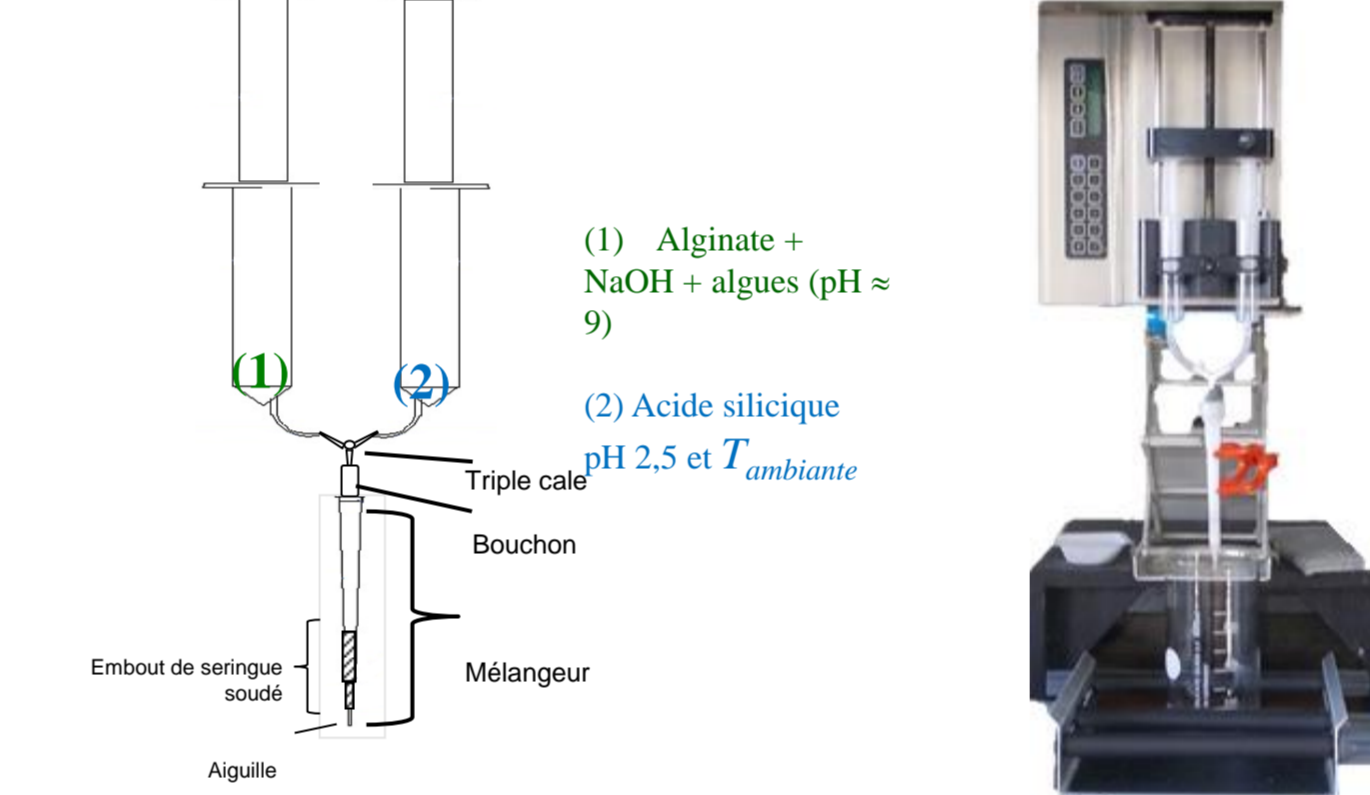


Figure 10 : Pousse-seringue et mélangeur statique (2<sup>ème</sup> version)

t<sub>gel</sub> >> t<sub>utilisation</sub> ⇔ X x 40 mL de production et matériel réutilisable > 3x

**4. Contrôle de la tailles des billes**

- Utilisation d'un flux d'air coaxial

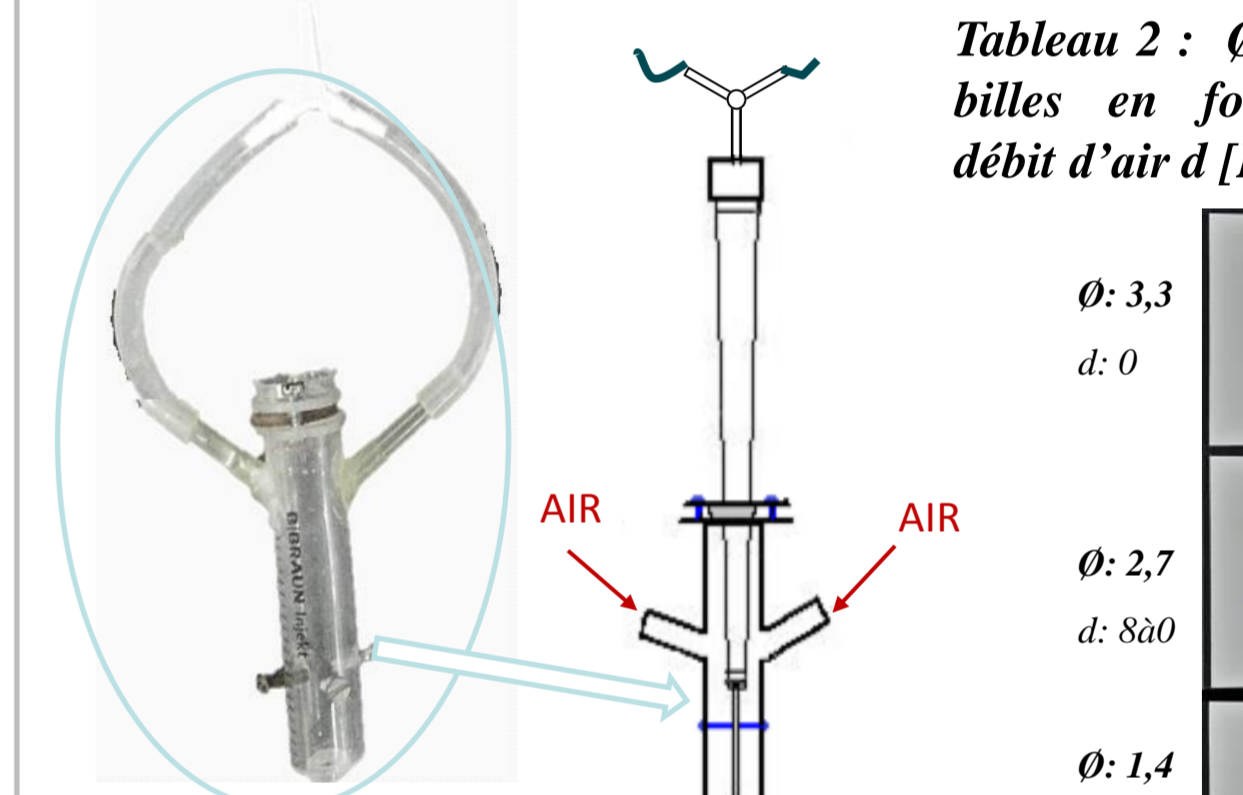


Figure 11 : Système coaxial pour le flux d'air

Taille de 3,5 à 1,4 mm de diamètre

Tableau 2 : Ø [mm] des billes en fonction du débit d'air d [L/h]

Ø: 3,3	d: 0
Ø: 2,7	d: 800
Ø: 1,4	d: 1800

**Caractérisation du MHPS**

**Caractérisation des billes au LGC**

- Analyse d'images (Photographies + Programme Matlab) (mesure sur un grand nombre de billes/lot)

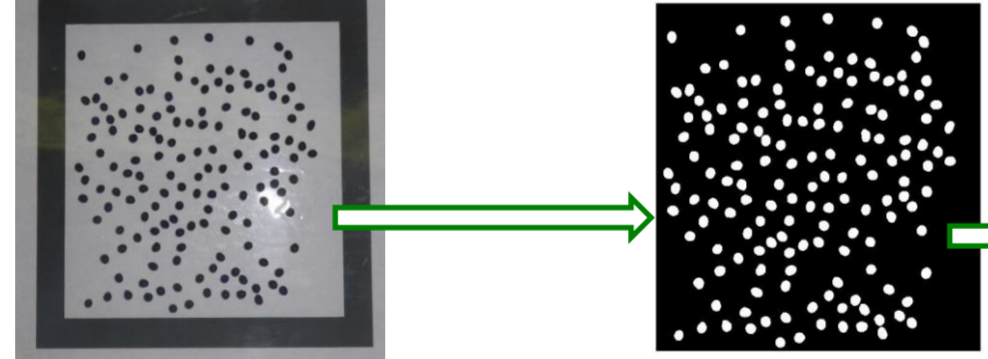


Figure 13 : Pousse-seringue et mélangeur statique (2<sup>ème</sup> version)

→ Diamètre moyen - sphéricité - uniformité

Tableau 3 : Exemple de résultat sur lot débit de 20 L/min

Résultats (149 billes)	Diamètre (mm)			facteur d'excentricité [-]	Surface [mm <sup>2</sup> ]
	petit	grand	équivalent		
moyenne	2,877	3,314	3,083	0,476	7,4742
LC à 95%	0,185	0,329	0,157	0,212	0,7558
Erreur [-]	0,064	0,099	0,050	0,446	0,1011

- Vitesse terminale de chute dans le milieu de culture (solution de densité voisine à celle du composé → vitesse chute <<<< ) → Masse volumique
- Pycnométrie (dans le milieu de culture et/ou d'utilisation)

**Caractérisation UMONS- UNAMUR**

- Isothermes de Type II (IUPAC) – indicatrices de matériaux macroporeux (>50nm)
- Grande augmentation en surface spécifique et porosité de matrice hybride par rapport aux capsules d'alginate
- Porosité de la couche distale vers le cœur des billes et distribution homogène des cellules

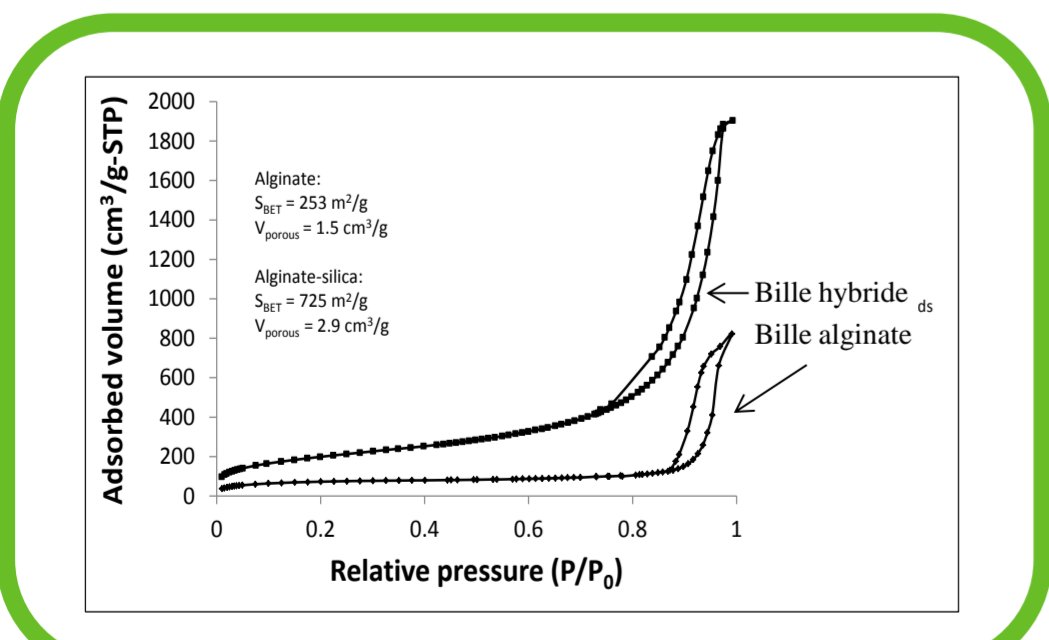


Fig. 14: Propriété de texture : Porosité. Comparaison entre billes hybrides et billes d'alginate

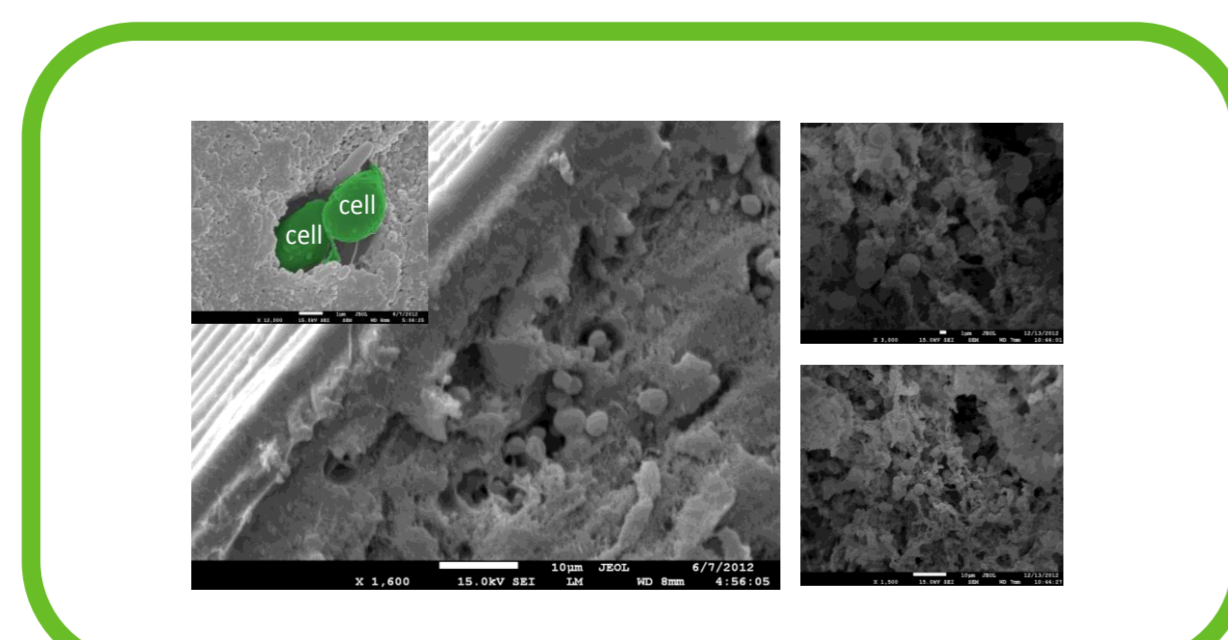


Fig. 15: Image MEB d'une coupe transversale d'une bille hybride

Table 4 : Résistance mécanique des billes de compositions différentes

Composition de billes	Modulus de Young / E(kPa)
Alginate	78
Alginate/Polycation	117
Alginate/Silica	296
Alginate/Silica /Polycation	325

**5. Processus continu**

- Utilisation de pompes volumétriques (péristaltiques)
  - Processus d'injection en continu
- 300 mL/h de réactifs utilisés
- 240 mL/h à 300 mL/h de MHPS produits (f (t[Solution coacervation-réticulation]))

- Régulation du diamètre
  - Flux d'air coaxial
  - Débit des pompes
  - Temps/T°/composition de la solution RC
  - Ø mm ∈ [ 3,72 à 0,8 ]
- Variabilité de la densité
  - % [acide silicique]
  - Temps/T°/composition de la solution RC
  - d ∈ [ 1,08 à 1,007 ]

**Impact des paramètres de design et des conditions opératoires sur les propriétés du MHPS**

- Forme (sphéricité) – Diamètre
  - Géométrie de la tête d'injection (forme, longueur, diamètre)
  - Hauteur de chute avant et dans la solution de coacervation – réticulation;
  - Cisaillage (agitation) dans la solution de coacervation – réticulation;
  - Débit d'alimentation des solutions (silice – alginate)
- Densité – Résistance mécanique (dureté)
  - Composition de la solution de coacervation et de la solution de conservation (milieu de culture, solution saline...)
  - Temps de séjour dans la solution de coacervation – réticulation

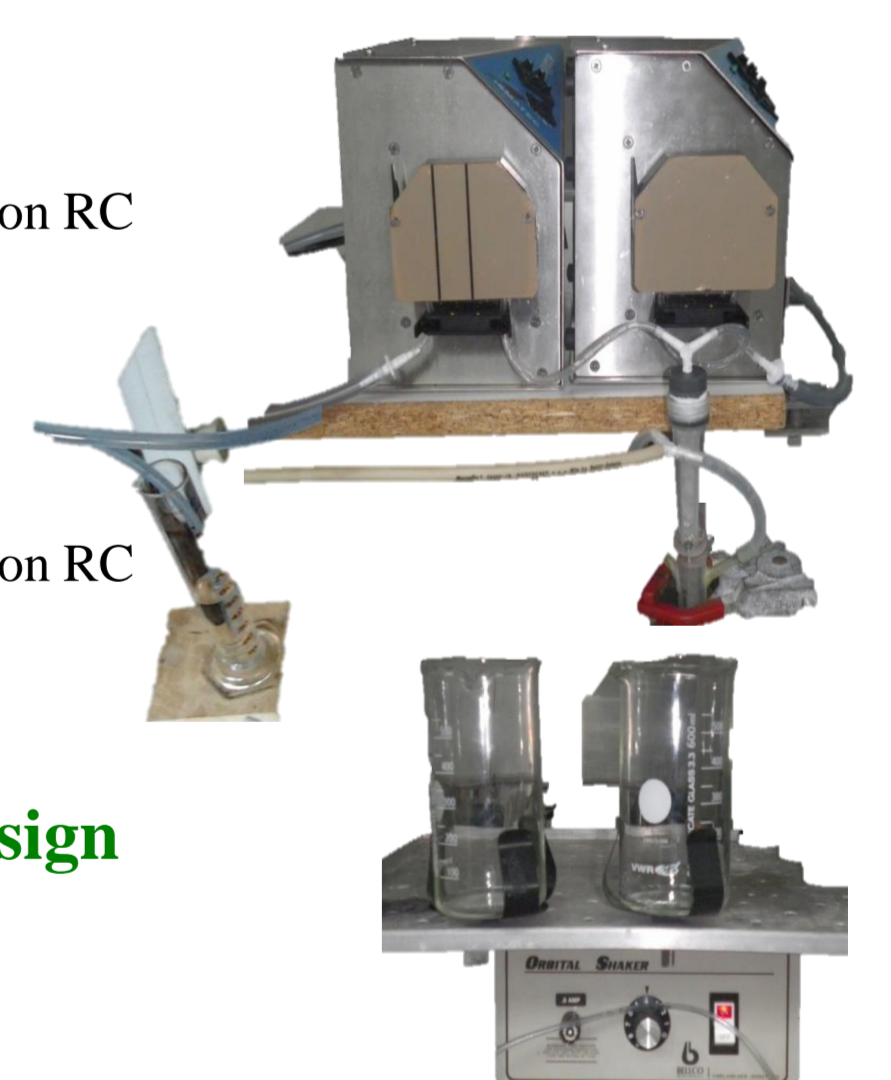


Figure 12 : Dispositif continu à flux d'air coaxial

**Conclusions et perspectives** Des chercheurs de quatre départements de différentes universités réparties sur le territoire de la Région Wallonne se sont associés pour délivrer un protocole de production de Matériaux Hybrides PhotoSynthétiques à l'échelle du laboratoire, du pilote et à l'usage industriel. Ils ont fourni des méthodes de caractérisation de ces MHPS. L'étape suivante d'évolution du procédé passe par l'utilisation d'un mélangeur de trois solutions Acide Silicique – Alginate et régulant du pH – Matériel biologique et milieu de culture. Il peut être envisagé de fournir un modèle prédefini des propriétés physico-chimiques (densité, résistance, diamètre, porosité, surface spécifique...) du MHPS en fonction des différents paramètres de fabrication dudit matériel (répartition des réactifs, composition des solutions, débit d'air, vitesse d'ajout, temps et température de réticul-coacervation...)

**Références** 1 : J. Desmet, C. Meunier, J. Rooke, B. L. Su, en cours.

2 : M.J. Munoz-Aguado, M. Gregorkiewitz, "Sol-gel synthesis of microporous amorphous silica from purely inorganic precursors". J. colloid and Interface Sci., 1997, vol. 185, p. 459-465..

**Remerciements** Le projet FOTOBIO MAT est financé par la Région Wallonne.