

Chapitre 5 : Réaction enzymatique en milieu hétérogène

Une catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont à l'état liquide ou gazeux.

La **vitesse** de la réaction augmente lorsque l'état de division du catalyseur augmente.

L'importance industrielle de la catalyse hétérogène est considérable : on cite souvent le chiffre 80% des produits manufacturés qui subissent une étape de catalyse hétérogène au cours de leur synthèse. La catalyse hétérogène est aujourd'hui essentiellement impliquée dans des procédés conduisant à de forts tonnages. La catalyse hétérogène a un rôle important à jouer pour remplacer certains procédés de chimie fine, rappelons par exemple que dans les procédés d'acylation ou d'alkylation de Friedel et Crafts, l'acide de Lewis (chlorure d'aluminium le plus souvent) est introduit en proportions stœchiométriques ce qui conduit à des rejets très importants. Il serait très intéressant de mettre au point un procédé permettant de faire cette même réaction sur un catalyseur hétérogène sans rejet de sels métalliques dans l'environnement.

1. La nature des catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs mises en œuvre dans toutes ces réactions font appel à : des métaux supportés, des solides acides, basiques ; des oxydes, sulfures, fluorures; des matériaux multifonctionnels, de porosité contrôlée, des matériaux hybrides pouvant induire une chiralité des biocatalyseurs. Dans un premier temps des réactions simples ont été mises en œuvre, puis avec le développement des travaux sur la préparation, la chimie des surfaces, la chimie organométallique, des réactions multiétapes (multistades) sont maintenant mises en œuvre.

1.1. Définition et caractéristiques des réactions enzymatiques en milieu hétérogène

Une réaction enzymatique en milieu hétérogène se caractérise par :

- La présence de plusieurs phases (solide/liquide, liquide/liquide, gaz/liquide).
- Une interface entre ces phases où se déroule l'interaction enzyme-substrat.
- Une diffusion potentiellement limitée des réactifs vers l'enzyme.

Exemples de milieux hétérogènes

- **Systèmes enzyme-immobilisée / substrat en solution**

L'enzyme est fixée sur une surface solide (billes de polymères, membranes, gels) et le substrat est en solution.

- **Systèmes enzyme libre / substrat solide**

L'enzyme est en solution, tandis que le substrat est sous forme solide (ex. : dégradation de la cellulose par la cellulase).

- **Systèmes enzyme en phase aqueuse / substrat en phase organique**

Utilisés dans des réactions en milieux non conventionnels, comme la biocatalyse en présence de solvants organiques.

1.2. Mécanismes de la réaction enzymatique en milieu hétérogène

Contrairement aux réactions homogènes où la cinétique suit souvent un modèle de Michaelis-Menten classique, en milieu hétérogène, d'autres facteurs influencent la réaction :

1.2.1. Étapes du processus

A. Transfert du substrat vers l'enzyme

La diffusion du substrat peut être un facteur limitant. Dans certains cas, une agitation mécanique ou l'utilisation de surfactants est nécessaire pour améliorer la disponibilité du substrat.

B. Fixation du substrat sur l'enzyme

Suivant le modèle clé-serrure ou l'ajustement induit, le substrat doit atteindre le site actif de l'enzyme.

C. Transformation catalytique

Une fois fixé, le substrat est transformé en produit selon un mécanisme enzymatique classique.

D. Désorption du produit et diffusion hors du site enzymatique

Le produit doit être libéré et diffusé dans le milieu réactionnel.

2. Aspect qualitatif de l'acte catalytique en catalyse hétérogène

On distingue selon BALLANDIN cinq étapes

- Diffusion des réactifs
- Adsorption des réactifs
- Réaction en phase adsorbé
- Désorption des produits
- Diffusion des produits vers la phase solide

Les étapes 1 et 5 sont des étapes diffusionnaire qu'ils sont des processus physiques.

Les étapes 2,3 et 4 sont des étapes chimiques.

1. Diffusion : la diffusion est un phénomène physique qui sert à égaliser les concentrations comme sur au niveau de la surface du catalyseur que les réactifs disparaissent c'est à cette endroit que leur concentration sera plus faible, donc il s'établi un courant de diffusion de la phase homogène vers la surface. La diffusion se fait en deux étapes :

- **Diffusion externe :** les grains du catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile épaisse (formé de réactifs et de produits). Pour atteindre la surface interne du catalyseur les réactifs doivent traverser cette couche qui présente une certaine résistance au passage des réactifs ce qui est traduit par une diminution de la concentration ce qui est la Force motrice de la diffusion, le flux des réactifs est proportionnel avec $C_h - C_s$

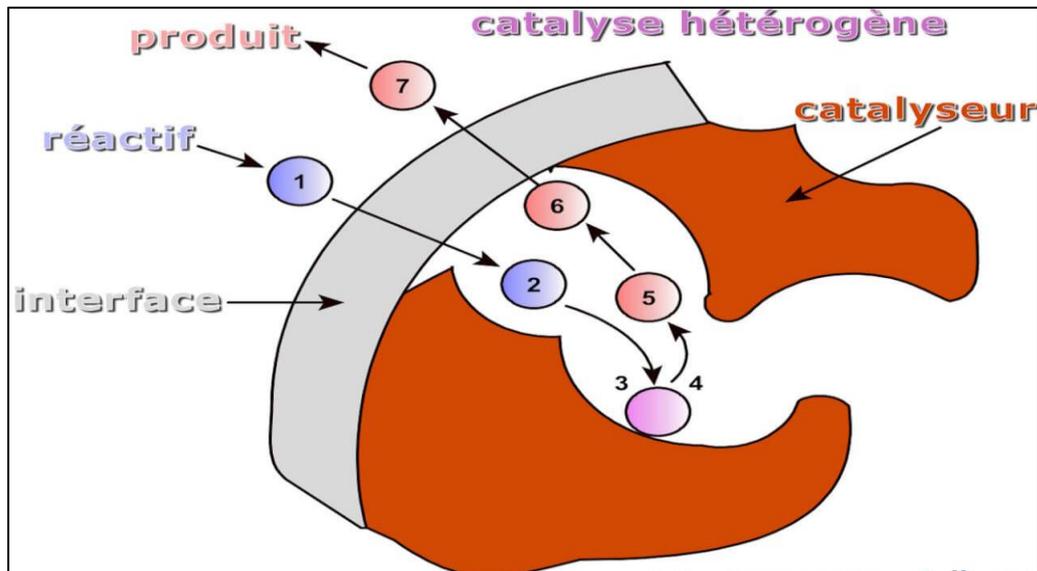
<p>C_h : concentration en phase homogène C_s : concentration à la surface externe du catalyseur</p>

- **Diffusion interne :** la porosité du catalyseur permet aux réactifs l'accès à la surface interne du solide.

2. Adsorption : au voisinage de la surface les molécules vont s'adsorbé et devient plus réactif, elles interagissent entre elles, l'adsorption se fait en deux étapes

- **Adsorption physique :** Les forces mise en jeu sont de nature physique (Vanderwals) elles ne détruisent pas l'individualité des molécules, sont de même type que celle qui assure la cohésion dans les liquides. L'adsorption physique est caractérisée par une réversibilité parfaite c à d par un simple chauffage les molécules sont restitué. L'équilibre est rapidement atteint entre la phase homogène et la phase hétérogène.

L'adsorption physique est un processus non activé, L'adsorption physique est un processus non activé, les molécules sont retenues à la surface dès quel atteindre. Dès qu'on augmente la pression il y a formation de multicouche. Il est non spécifique c.-à-d. que tout solide a une affinité pour tout gaz Désorption facile.



3. Facteurs influençant la réaction

- La nature de l'interface enzyme-substrat : si l'enzyme est immobilisée, la densité de sites actifs accessibles est importante.
- La diffusion du substrat : peut être limitée par la viscosité du milieu ou la solubilité du substrat.
- Les conditions du milieu : pH, température, force ionique influencent l'activité enzymatique.

4. Modélisation cinétique des réactions en milieu hétérogène

Les modèles cinétiques classiques de Michaelis-Menten peuvent être adaptés pour tenir compte des limitations de diffusion. On peut utiliser :

4.1 Modèle de Michaelis-Menten modifié

Si la diffusion est limitante, on peut écrire une expression de vitesse modifiée :

$$v = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S] + K_d}$$

4.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Utilisé lorsque l'enzyme est immobilisée sur une surface solide :

$$v = k \frac{K_s [S]}{1 + K_s [S]}$$

v : vitesse de réaction enzymatique

k : constante de vitesse de la réaction

K_s : constante d'absorption du substrat

[S] : concentration du substrat dans le milieu

5. Applications industrielles des réactions enzymatiques en milieu hétérogène

- **Industrie agroalimentaire**
 - ✓ Hydrolyse enzymatique des polysaccharides (ex. : production de sirop de glucose à partir de l'amidon).
 - ✓ Fermentations impliquant des enzymes immobilisées.
- **Industrie pharmaceutique**
 - ✓ Synthèse de médicaments utilisant des enzymes immobilisées.
 - ✓ Production d'antibiotiques par des enzymes catalysant des réactions spécifiques.
- **Biotechnologies environnementales**
 - ✓ Traitement des déchets organiques par des enzymes fixées sur des supports solides.
 - ✓ Dépollution des hydrocarbures grâce aux enzymes en phase aqueuse.

6. Avantage et inconvénient des réactions enzymatiques en milieu hétérogène

Avantages	Inconvénients
Réutilisation possible des enzymes immobilisée	Diffusion limitée des substrats
Amélioration de la stabilité enzymatique	Complexité du design des réacteurs
Réactions en conditions non conventionnelle	Cout plus élevé des supports d'immobilisation