







Université du Québec  
à Rimouski

**Valorisation de l'acide D-glucarique par une synthèse rapide,  
simple, verte et sans solvant de polyamides linéaires et non  
protégés à partir d'un dérivé estérifié**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise sur mesure en chimie

en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences

PAR

© **Maxime Lévesque Riopel**

**Mars 2022**



**Composition du jury :**

**Sébastien Cardinal, président du jury, Université du Québec à Rimouski**

**Jonathan Gagnon, directeur de recherche, Université du Québec à Rimouski**

**Jean-Sébastien Deschênes, codirecteur de recherche, Université du Québec à Rimouski**

**François Brouillette, examinateur externe, Université du Québec à Trois-Rivières**

Dépôt initial le 16 décembre 2021

Dépôt final le 21 mars 2022



UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI  
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.



Ce mémoire est dédié à l'ensemble des personnes qui m'ont aidé tant sur le plan professionnel que personnel durant ces trois années remplies de défis.



## ***REMERCIEMENTS***

Je remercie d'abord les professeurs Jonathan Gagnon et Jean-Sébastien Deschênes pour m'avoir dirigé pendant ce parcours laborieux. Leurs précieux conseils m'ont permis de m'améliorer, de travailler sur les éléments essentiels et de donner le meilleur de moi-même. J'espère ne pas oublier tout ce qu'ils m'ont inculqué et avoir été à la hauteur de leurs attentes. Leur bonne humeur et leur côté rieur rendaient les réunions décontractées. Leur positivisme m'a permis de constater qu'il est possible de tirer des conclusions de chaque expérience.

Ensuite, je remercie mes collègues de laboratoire Jean-Philippe Denis et Tommy Fraser. Ils m'ont aidé volontairement, très souvent et n'importe quand, et ce, en étant déjà très occupés avec leur maîtrise. J'espère leur avoir rendu service à la hauteur de leur contribution. Peu importe le problème, je sais maintenant que je peux compter sur eux. Les journées au laboratoire passaient trop rapidement et certains moments resteront gravés. Par ailleurs, par le biais de Tommy, la générosité du professeur Sébastien Cardinal à transmettre ses connaissances aura été utile à plus d'une personne.

Je remercie grandement toute l'aide considérable et très généreuse apportée par Steeven Ouellet. Il a été indispensable et il est indissociable de ma réussite. Qu'importe le problème, je pouvais au moins compter sur lui pour le régler immédiatement, et ce, n'importe quand. Il prenait le temps nécessaire même s'il était déjà très occupé. Je remercie également Marie-Ève Anglehart qui a contribué à toute cette aide précieuse. Les réparations de Jonathan Coudé et sa débrouillardise ont été très appréciées. Je remercie Mathieu Millour, Pascal Rioux, Dominique Lavallée et Mélanie Simard aussi pour leur aide.

Je remercie mes parents pour m'avoir supporté depuis le début de mes études. Ce mémoire est l'aboutissement de tous les efforts et les sacrifices qu'ils ont réalisés. Je tiens aussi à remercier mes grands-parents et le reste de ma famille pour leur intérêt et leur support.



## ***AVANT-PROPOS***

Ce document présente la recherche effectuée sur la polymérisation d'un dérivé du glucose pour la formation d'un polyamide en utilisant une méthode jamais appliquée dans ce contexte. Cette étude vise à minimiser les impacts importants des plastiques tant sur le plan environnemental que sur celui de la santé. Ces impacts sont causés par l'utilisation des produits fossiles pour la formation des plastiques, par la gestion inadéquate des déchets qui découle de leur utilisation et par la présence considérable de ces déchets dans l'environnement, notamment dans l'eau. Ces problèmes sont particulièrement inquiétants, puisque la production annuelle de plastique est énorme et ne cesse d'augmenter. Des procédures permettant la formation de polymères de nouvelle génération (biodégradables, recyclables ou provenant de la biomasse) doivent être développés.

L'étude vise à remplacer les produits fossiles par des sucres, puisqu'ils sont disponibles à faibles coûts et en abondance à partir de la biomasse. Les sucres sont aussi polyvalents et leurs propriétés sont modifiables, ce qui offre une large variété d'applications. D'ailleurs, les sucres permettent déjà la formation de divers polymères biodégradables, biocompatibles et non toxiques.

Le projet a alors pour but d'offrir une voie de valorisation pour les sucres et de proposer une méthode de synthèse alternative aux polymères conventionnels à partir de la biomasse. Cette étude démontre que le polyamide devrait pouvoir être formé à partir de n'importe quelle biomasse à condition que le glucose soit séparé des autres molécules contenues dans la biomasse. Néanmoins, la valorisation des résidus (alimentaire, agricole ou forestier), soit un sous-produit inutilisé, représenterait la meilleure option pour la formation du polyamide, puisque les résidus ne compétitionnent pas avec l'alimentation.



## *RÉSUMÉ*

Bien que les plastiques soient essentiels (peu coûteux et durables), leur production est énorme et ne fait qu'augmenter, ce qui cause des impacts considérables sur la santé humaine et animale et sur l'environnement. Ces problèmes, provoqués par la formation (produits fossiles utilisés) des plastiques et la gestion inappropriée de leurs déchets, peuvent être atténués par le développement de polymères biosourcés, biodégradables et recyclables. L'abondance et le faible coût des sucres en font une classe de molécules de choix pour la synthèse de polymères biosourcés. La modification des groupes fonctionnels des sucres et de leur structure représente aussi un avantage. De plus, les sucres possèdent une diversité stéréochimique et dans leurs propriétés physiques et chimiques.

Cette recherche a pour but de valoriser l'acide D-glucarique par la formation d'un polyamide. Cette synthèse permet aussi d'offrir une voie alternative à la pétrochimie. Éventuellement, ce procédé de polymérisation permettra de valoriser des résidus provenant de la biomasse.

La recherche a permis la synthèse sans solvant de polyamides biosourcés, polyhydroxylés et linéaires (aucun polyester formé) à partir du D-glucarate de diéthyle. L'acide D-glucarique, un dérivé du glucose, permet une synthèse à haut rendement du diester. Le D-glucarate de diéthyle est un mélange de ses formes linéaires et cycliques (lactone à 5 membres). La polycondensation du 1,6-hexaméthylènediamine (HMDA) et du D-glucarate de diéthyle a conduit à la formation d'un polyamide avec des rendements entre 67-94 %. Le monomère a été synthétisé à partir d'un excès d'HMDA (10/1). Un poly(hexaméthylène D-glucaramide) de 4108 g/mol (14 unités répétitives) et ayant une température de transition vitreuse de 46 °C a été synthétisé. Les polyamides sont solubles principalement dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), sont majoritairement cristallins et partiellement décomposés. La nouvelle méthode de polymérisation est simple, rapide et écologique en plus de ne pas nécessiter la protection des groupes alcools et de pouvoir donner des degrés de polymérisation plus élevés ou comparables à la littérature.

L'utilisation d'un solvant permettrait d'augmenter les réactions intermoléculaires, ce qui favoriserait l'obtention d'une plus haute masse moléculaire pour le polyamide. Un solvant permettrait aussi de diminuer la température réactionnelle et de réduire la décomposition.

Mots clés : biomasse, sucre, acide D-glucarique non protégé, valorisation, HMDA, polymérisation sans solvant, synthèse verte, polyamide biosourcé, polymère linéaire



## ***ABSTRACT***

Although plastics are essential (inexpensive and durable), their production is huge and constantly increases, causing considerable impacts on human and animal health and on the environment. These problems, caused by the formation (fossil products used) of plastics and the inappropriate management of their waste, can be mitigated by the development of bio-based, biodegradable and recyclable polymers. The abundance and low cost of sugars make them a class of molecule of choice for the synthesis of bio-based polymers. The modification of the functional groups of sugars and their structure is also an advantage. In addition, sugars possess a diversity in stereochemistry and in their physical and chemical properties.

The aim of this research is to valorize the D-glucaric acid by the formation of a polyamide. This synthesis also offers an alternative route to petrochemicals. Eventually, this polymerization process will allow the valorization of biomass residues.

Research has allowed the neat synthesis of bio-based, polyhydroxylated and linear (no polyesters formed) polyamides from diethyl D-glucarate. D-glucaric acid, a derivative of glucose, enables high yield synthesis of the diester. Diethyl D-glucarate is a mixture of its linear and cyclic forms (5-membered ring lactone). The polycondensation of 1,6-hexamethylenediamine (HMDA) and diethyl D-glucarate led to the formation of a polyamide in yields between 67-94%. The monomer was synthesized from an excess of HMDA (10/1). Poly(hexamethylene D-glucaramide) of 4108 g/mol (14 repeating units) and having a glass transition temperature of 46°C was synthesized. The polyamides are soluble mainly in dimethyl sulfoxide (DMSO), are predominantly crystalline, and partially decomposed. The new polymerization method is simple, fast and environmentally friendly in addition to not requiring the protection of alcohol groups and can give higher or comparable degrees of polymerization to literature.

The use of a solvent would increase the intermolecular reactions, which would promote a higher molecular weight for the polyamide. A solvent would also decrease the reaction temperature and reduce decomposition.

*Keywords:* biomass, sugar, unprotected D-glucaric acid, valorization, HMDA, neat polymerization, green synthesis, bio-based polyamide, linear polymer



## **TABLE DES MATIÈRES**

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>IX</b>
<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>XI</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XV</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>XVII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XXI</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>LISTE DES SCHÉMAS</b> .....	<b>XXV</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES</b> .....	<b>XXVII</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES</b> .....	<b>XXIX</b>
<b>CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 POLYMÈRE CONVENTIONNEL</b> .....	<b>2</b>
<i>1.1.1 UTILISATION ET PRODUCTION</i> .....	<b>2</b>
<i>1.1.2 LES DÉCHETS DE PLASTIQUE</i> .....	<b>3</b>
<b>1.1.2.1 L'enfouissement</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1.2.2 L'incinération</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1.2.3 Traitements thermiques</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1.2.4 Causes et conséquences</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2 POLYMÈRE DÉGRADABLE</b> .....	<b>9</b>
<i>1.2.1 AVANTAGES ET UTILISATION</i> .....	<b>9</b>
<i>1.2.2 LES PROCESSUS DE DÉGRADATION</i> .....	<b>10</b>

1.2.3 DÉGRADABILITÉ DANS L'ENVIRONNEMENT.....	12
<b>1.3 POLYMÈRE BIOSOURCÉ.....</b>	<b>12</b>
1.3.1 AVANTAGES, UTILISATION ET INCONVÉNIENTS.....	12
1.3.2 BIOMASSE UTILISÉE.....	14
<b>1.3.2.1 Les microalgues .....</b>	<b>14</b>
1.3.2.1.1 Développement.....	14
1.3.2.1.2 Avantages et inconvénients .....	15
1.3.2.1.3 Composition et utilisation .....	15
1.3.3 RECYCLAGE PHYSIQUE ET CHIMIQUE.....	16
<b>1.4 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES.....</b>	<b>18</b>
1.4.1 TYPES DE POLYMÉRISATION.....	18
<b>1.4.1.1 Polymérisation en chaîne.....</b>	<b>18</b>
<b>1.4.1.2 Polymérisation par étapes .....</b>	<b>19</b>
1.4.2 CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES.....	21
<b>1.4.2.1 Masse moléculaire .....</b>	<b>21</b>
<b>1.4.2.2 Propriétés thermiques .....</b>	<b>24</b>
<b>1.5 SACCHARIDES.....</b>	<b>25</b>
1.5.1 RÔLE, AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS .....	25
1.5.2 SUCRES DANS LA BIOMASSE.....	26
1.5.3 ACIDE D-GLUCARIQUE.....	28
1.5.4 POLYMÈRES À PARTIR DE SUCRES.....	29
<b>1.5.4.1 Polycarbonates .....</b>	<b>29</b>
<b>1.5.4.2 Polyuréthanes et polyurées.....</b>	<b>30</b>
<b>1.5.4.3 Polyesters .....</b>	<b>32</b>
<b>1.5.4.4 Polyamides .....</b>	<b>34</b>

<b>1.5.4.5 Les autres types de polymères .....</b>	<b>36</b>
<i>1.5.5 GROUPEMENTS PROTECTEURS.....</i>	<i>37</i>
<b>1.6 VALORISATION DE L'ACIDE D-GLUCARIQUE PAR LA SYNTHÈSE D'UN POLYAMIDE : MISE EN CONTEXTE, OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES.....</b>	<b>39</b>
<b>1.6.1 MISE EN CONTEXTE .....</b>	<b>39</b>
<b>1.6.2 OBJECTIF GÉNÉRAL.....</b>	<b>41</b>
<b>1.6.3 OBJECTIFS SPÉCIFIQUES.....</b>	<b>41</b>
<b>1.6.4 HYPOTHÈSES.....</b>	<b>42</b>
<b>CHAPITRE 2 VALORISATION DE L'ACIDE D-GLUCARIQUE PAR UNE SYNTHÈSE RAPIDE, SIMPLE ET VERTE DE POLYAMIDES LINÉAIRES ET NON PROTÉGÉS À PARTIR D'UN DÉRIVÉ ESTÉRIFIÉ.....</b>	<b>45</b>
<b>2.1 RÉSUMÉ.....</b>	<b>46</b>
<b>2.2 D-GLUCARIC ACID VALORIZATION BY THE FAST, SIMPLE, AND GREEN SYNTHESIS OF UNPROTECTED, LINEAR POLYAMIDES FROM AN ESTERIFIED DERIVATIVE.....</b>	<b>47</b>
2.2.1 <i>ABSTRACT.....</i>	<i>47</i>
2.2.2 <i>INTRODUCTION.....</i>	<i>48</i>
2.2.3 <i>EXPERIMENTAL SECTION .....</i>	<i>50</i>
<b>2.2.3.1 Materials .....</b>	<b>50</b>
<b>2.2.3.2 Synthesis .....</b>	<b>50</b>
2.2.3.2.1 <i>Synthesis of D-glucaric acid (2) .....</i>	<i>50</i>
2.2.3.2.2 <i>Synthesis of diethyl D-glucarate (5) .....</i>	<i>51</i>
2.2.3.2.3 <i>Synthesis of hexamethylene D-glucaramide (9-10) .....</i>	<i>51</i>
2.2.3.2.4 <i>Synthesis of poly(hexamethylene D-glucaramide) (13a-13f).....</i>	<i>52</i>
2.2.3.2.5 <i>D-glucaro-1,5:6,3-dilactone formation (14).....</i>	<i>52</i>
<b>2.2.3.3 Analytical methods .....</b>	<b>53</b>

2.2.3.3.1 IR and <sup>1</sup> H NMR spectroscopy.....	53
2.2.3.3.2 Differential scanning calorimetry (DSC).....	53
2.2.3.3.3 Thermogravimetric analysis (TGA) .....	53
2.2.4 RESULTS AND DISCUSSION .....	54
<b>2.2.4.1 Synthesis of D-glucaric acid and diethyl D-glucarate.....</b>	<b>54</b>
<b>2.2.4.2 Spectroscopic characterization of D-glucaric acid and diethyl D-glucarate.....</b>	<b>55</b>
<b>2.2.4.3 Synthesis of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s.....</b>	<b>57</b>
<b>2.2.4.4 Spectroscopic characterization of the monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s .....</b>	<b>59</b>
<b>2.2.4.5 Solubility and molecular weight of poly(hexamethylene D-glucaramide)s .....</b>	<b>62</b>
<b>2.2.4.6 DSC analysis of poly(hexamethylene D-glucaramide)s .....</b>	<b>65</b>
<b>2.2.4.7 TGA analysis of a synthesized polyamide.....</b>	<b>66</b>
2.2.5 CONCLUSIONS.....	67
2.2.6 AUTHOR CONTRIBUTIONS.....	68
2.2.7 CONFLICTS OF INTEREST.....	68
2.2.8 ACKNOWLEDGEMENTS.....	68
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>69</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>73</b>

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<i>Table 1 Polymerization conditions, molecular weights and thermal properties of poly(hexamethylene D-glucaramide)s .....</i>	<i>59</i>
<i>Table 2 Comparison of <math>DP_n</math>, <math>M_n</math>, and <math>T_g</math> with literature .....</i>	<i>64</i>



## **LISTE DES FIGURES**

<i>Figure 1 : Proportion du plastique produit mondialement et durée d'utilisation du plastique par secteur en 2015 .....</i>	<i>4</i>
<i>Figure 2 : Durée de vie dans l'environnement de certains plastiques avant leur dégradation complète.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure 3 : Déplacement du plastique dans la lithosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère, échange entre ces milieux et impacts négatifs des plastiques .....</i>	<i>8</i>
<i>Figure 4 : Étapes qui constituent le processus de biodégradation des polymères.....</i>	<i>11</i>
<i>Figure 5 : Voies possibles de traitements des déchets des polymères biosourcés et conventionnels.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 6 : Mécanismes qui régissent la polymérisation en chaîne et celle par étapes .....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 7 : Représentation de la structure de l'acide D-glucarique et de ses formes cycliques.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 8 : Polycarbonates synthétisés à partir de sucres dérivés .....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 9 : Polyuréthanes et polyurées synthétisés à partir de sucres dérivés.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 10 : Représentation structurelle générale des deux types de polyesters linéaires existants.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure 11 : Polyesters synthétisés à partir de sucres dérivés .....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 12 : Polyamides synthétisés à partir de sucres dérivés .....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 13 : Protection des alcools secondaires de l'acide D-glucarique .....</i>	<i>38</i>
<i>Fig. 14 IR spectra of D-glucaric acid, diethyl D-glucarate and D-glucaro-1,5:6,3-dilactone. ....</i>	<i>56</i>

<i>Fig. 15 <sup>1</sup>H NMR spectra of D-glucaric acid, diethyl D-glucarate and D-glucaro-1,5:6,3-dilactone. ....</i>	<i>57</i>
<i>Fig. 16 IR spectra of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s. ....</i>	<i>60</i>
<i>Fig. 17 <sup>1</sup>H NMR spectra of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s. ....</i>	<i>61</i>
<i>Fig. 18 <sup>1</sup>H NMR spectra of 13a. A part (1.00-1.70 ppm) of the spectra has been enhanced to improve the resolution. ....</i>	<i>62</i>
<i>Fig. 19 Correlation between (a) <math>M_n</math> and reaction time or temperature, (b) <math>T_g</math> and reaction time or temperature, (c) <math>M_n</math> and <math>T_g</math>, (d) <math>T_m</math> and reaction time or temperature, and (e) <math>\Delta H_m</math> and reaction time or temperature. ....</i>	<i>64</i>
<i>Fig. 20 DSC thermograms of poly(hexamethylene D-glucaramide). ....</i>	<i>66</i>
<i>Fig. 21 TGA curve of 13a. ....</i>	<i>67</i>

## ***LISTE DES SCHÉMAS***

<i>Scheme 1 Synthesis of D-glucaric acid from calcium D-saccharate tetrahydrate. ....</i>	<i>54</i>
<i>Scheme 2 Synthesis of diethyl D-glucarate from D-glucaric acid. ....</i>	<i>55</i>
<i>Scheme 3 Synthesis of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s from diethyl D-glucarate. ....</i>	<i>58</i>
<i>Scheme 4 D-glucaro-1,5:6,3-dilactone formation by heating diethyl D-glucarate and impurities of the synthesis of polyamides. ....</i>	<i>58</i>



## ***LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES***

<b>AG</b>	Acide D-glucarique
<b>Ara</b>	Arabinose
<b>AT</b>	Acide tartrique
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflectance
<b>DMA</b>	<i>N,N</i> -diméthylacétamide
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -diméthylformamide
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage
<b>DTBTC</b>	Di- <i>tert</i> -butyltricarbonate
<b>GA</b>	D-glucaric acid
<b>Gal</b>	Galactose
<b>Glu</b>	Glucose
<b><sup>1</sup>H NMR</b>	Proton nuclear magnetic resonance
<b>HMDA</b>	Hexaméthylènediamine
<b>HMDC</b>	Dicarbamate d'hexaméthylène de diméthyle
<b>HMDI</b>	Diisocyanate d'hexaméthylène
<b>FT-IR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

<b>LDPE</b>	Polyéthylène basse densité
<b>Man</b>	Mannose
<b>MDC</b>	Di- <i>tert</i> -butyl-4,4'-diphényle dicarbamate de méthyle
<b>MDI</b>	4,4'-méthylène-bis(isocyanate de phényle)
<b>MPs</b>	Microplastiques
<b>Mt</b>	Millions de tonnes
<b>NPs</b>	Nanoplastiques
<b>PA</b>	Polyamide
<b>PET</b>	Poly(téréphtalate d'éthylène)
<b>PGA</b>	Poly(glucaramide)
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Résonance magnétique nucléaire du proton
<b>rt</b>	Room temperature
<b>TBD</b>	1,5,7-triazabicyclo[5.4.0]dec-5-ène
<b>TFA</b>	Trifluoroacetic acid
<b>TGA</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>Xyl</b>	Xylose

### ***LISTE DES SYMBOLES***

$\delta$	Chemical shift (ppm)
$\Delta H_m$	Enthalpie de fusion (kJ/mol)
$DP_n$	Degré de polymérisation (nombre d'unité de monomères)
$M_n$	Masse moléculaire moyenne en nombre (g/mol)
$M_w$	Masse moléculaire moyenne en masse (g/mol)
$\nu$	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
$T_g$	Température de transition vitreuse ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_m$	Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )



## ***CHAPITRE 1***

### ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

Bien que les plastiques soient utiles, leur omniprésence cause beaucoup de déchets et leur production ne cesse d'augmenter. La gestion inadéquate des déchets combinée aux plastiques qui se retrouvent directement dans la nature provoque des impacts sur l'environnement et sur la santé humaine et animale. Les produits fossiles qui servent à la formation des plastiques sont autant problématique sur ces deux plans. Cette matière première et cette gestion ne prônent donc pas le développement durable. L'utilisation des parties inexploitées de la biomasse est l'une des voies de remédiation envisagées.

Le but de ce projet est de développer une procédure de polymérisation simple, rapide et verte pour la synthèse d'un polyamide biosourcé, linéaire et à haute masse moléculaire et ensuite de le caractériser. L'utilisation de l'acide D-glucarique non protégé, un dérivé du glucose, comme monomère permet sa valorisation et, à terme, celle de tous les sucres présents dans la biomasse. Ce projet permet donc de présenter une alternative à l'utilisation des produits fossiles en plus de potentiellement diminuer les déchets, puisque la polarité élevée du polyamide devrait le rendre plus facilement biodégradable et/ou recyclable.

Ce document se concentra d'abord sur les polymères conventionnels pour ensuite présenter plus en détail les polymères biodégradables, biosourcés et recyclables. Puis, les différents types de synthèse des polymères de même que leurs voies de caractérisation seront approfondis. Les différentes caractéristiques des sucres seront aussi détaillées et plus spécifiquement celles de l'acide D-glucarique. Quelques exemples d'utilisation des sucres pour la formation de polymères seront également présentés ainsi que l'utilité de la protection des monomères. Par la suite, les résultats seront présentés sous la forme d'un article. Pour terminer, une conclusion générale sera exposée.

## **1.1 POLYMÈRE CONVENTIONNEL**

### *1.1.1 UTILISATION ET PRODUCTION*

Le changement de paradigme provoqué par la découverte des plastiques a rendu ces matériaux indispensables pour notre société au cours du dernier siècle. En effet, les plastiques sont maintenant omniprésents et constituent l'un des matériaux les plus produits par l'homme à même titre que le ciment et l'acier [1,2]. Leurs diverses applications de même que leurs nombreux avantages (malléabilité, faibles coût et masse, hydrophobicité et durabilité) ne sont plus à démontrer [3]. Les plastiques sont utilisés dans le domaine médical, agricole, alimentaire, industriel, de l'aérospatial, de l'emballage, de la construction, de l'automobile, des composantes électroniques et des produits de consommation [4,5]. Les plastiques sont des polymères synthétiques constitués de chaînes macromoléculaires de différentes longueurs et pas nécessairement linéaires. Ces chaînes sont formées d'un ou de plusieurs types d'unités répétitives composées d'un ou de monomères (molécules). Les monomères sont formés très majoritairement à partir de produits fossiles et mélangés ensuite avec, entre autres, des plastifiants, des additifs et des colorants pour améliorer les propriétés physiques du matériel.

Avec tous ces usages, il n'est pas surprenant qu'entre 1950 et 2015, 8 900 millions de tonnes (Mt) de plastiques aient été produites, si l'on considère la production primaire et secondaire (plastique recyclé). De ce nombre, 2 600 Mt (29 %) de plastiques sont encore utilisés. Donc, 6 300 Mt (71 %) de déchets ont été générés [1,2,5]. Ces déchets ont été jetés, incinérés ou recyclés, ce qui représente respectivement 4 900 Mt (78 %), 800 Mt (12 %) et 600 Mt (10 %) [1,2,6]. En 2018, la production annuelle mondiale de plastiques augmentait encore, et ce, à près de 360 Mt. Cette quantité exclut la production de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), de polyamides (PA) et d'acide polylactique et a été déterminée en se basant sur seulement les 44 pays représentant 80 % du produit intérieur brut mondial [5–8]. Cette production représente environ 6 % des produits fossiles et 1 % (400 Mt) du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) produit annuellement dans le monde. La gestion des déchets, comme l'incinération, est considérée dans les émissions de CO<sub>2</sub> [9,10]. 385 Mt de plastique ont été

consommées en 2018, ce qui inclut du plastique recyclé des années précédentes. Cette consommation a généré 250 Mt (65 %) de déchets, mais la proportion de plastiques recyclés a augmenté à 20 % ainsi que celle incinérée [8,11]. La quantité de plastique recyclé varie cependant entre 6-26 % selon le pays [7]. La production devrait atteindre 500 Mt en 2025 et 720 Mt d'ici 20 ans [5–7].

### *1.1.2 LES DÉCHETS DE PLASTIQUE*

La grande durabilité des plastiques est toutefois devenue à un certain point leur plus grand défaut. Les polymères provenant de la pétrochimie sont rarement biodégradables à court terme et relativement peu recyclables, ce qui génère beaucoup de déchets. Ces déchets et la matière première non renouvelable de ces polymères ne représentent pas une approche durable de production [4,12,13]. Les polymères qui constituent la majeure partie de la demande en plastique sont le polyéthylène (30 %), le polypropylène (PP ; 19 %), le poly(chlorure de vinyle) (10 %), le polyuréthane (8 %), le poly(téréphtalate d'éthylène) (8 %) et le polystyrène (PS ; 6 %) [5,6]. L'industrie de l'emballage est responsable de la majorité des déchets produits, car elle représente la plus grande proportion du plastique produit (36-44 %) et la durée d'utilisation de ces produits est seulement de 6 mois (plastiques à usage unique). Le polypropylène et le polyéthylène permettent de fabriquer ces plastiques dans, respectivement, 41 % et 35 % des cas [2,5,6,8,14,15]. La Figure 1 présente la proportion de plastique produite mondialement et la durée d'utilisation des plastiques par secteur en 2015. La Figure 2, quant à elle, démontre la durée de vie réelle de certains plastiques avant leur dégradation complète. Par ailleurs, la production de sacs s'élevait à  $1 \times 10^{12}$  en 2014 engendrant par le fait même la consommation d'environ 4,2 milliards de litres de pétrole [6,14]. Des procédés de gestion des déchets de plastique ont donc été développés.

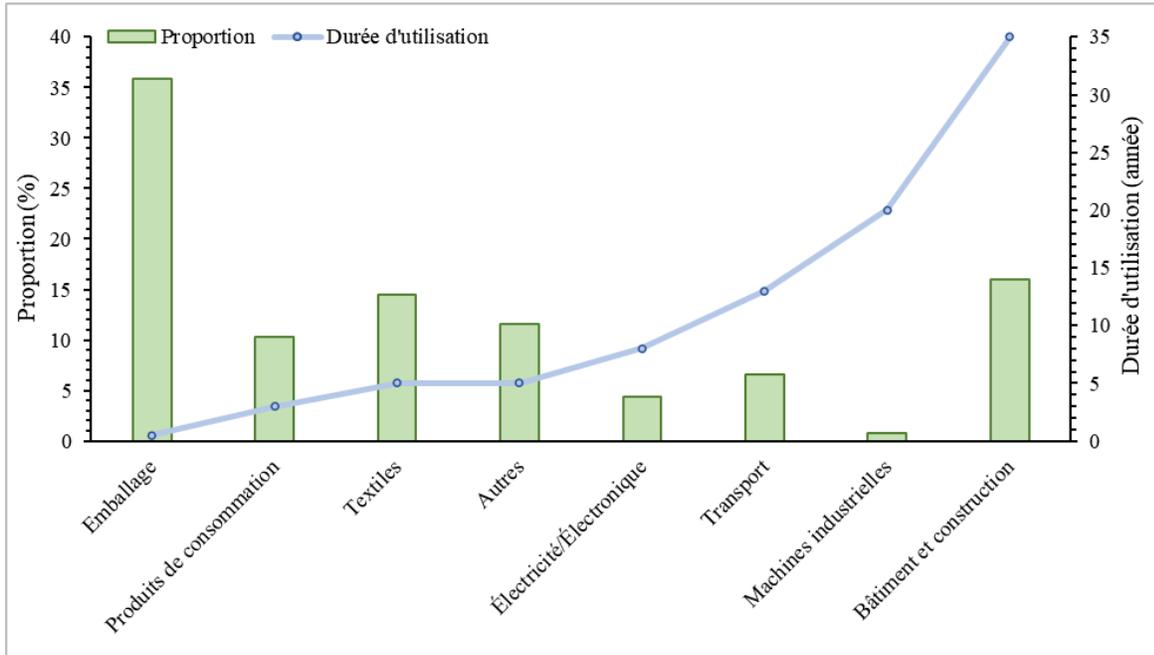


Figure 1 : Proportion du plastique produit mondialement et durée d'utilisation du plastique par secteur en 2015 [2]

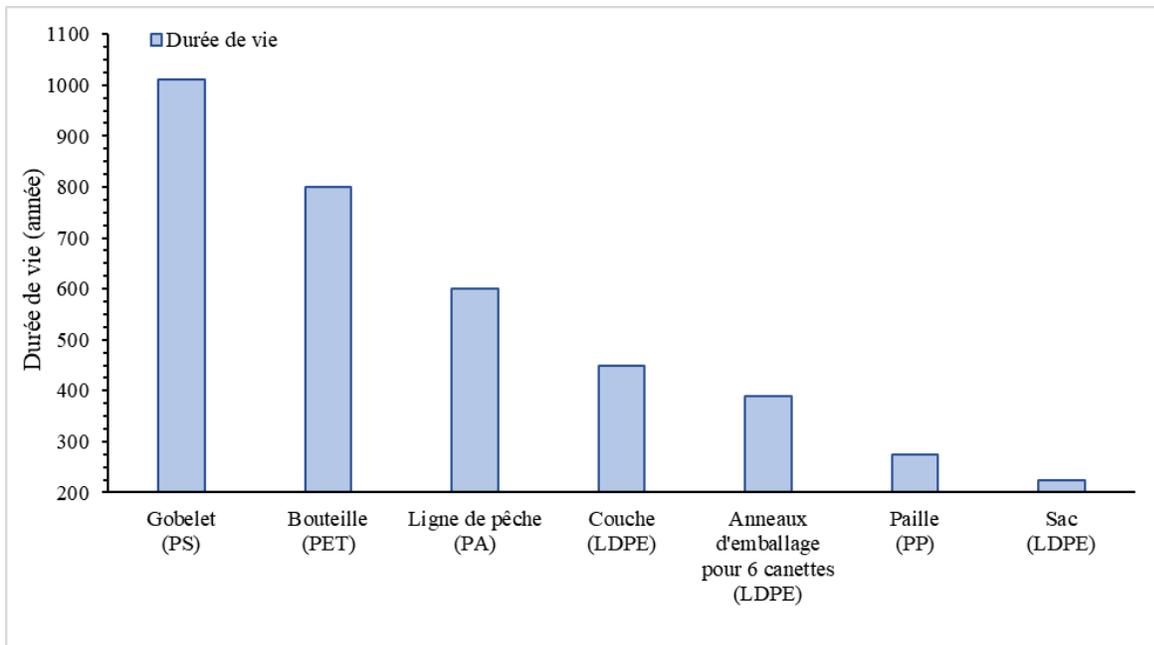


Figure 2 : Durée de vie dans l'environnement de certains plastiques avant leur dégradation complète [16]

### **1.1.2.1 L'enfouissement**

La mise en décharge est la méthode la plus communément utilisée. Cette méthode dégrade le plastique très lentement, ce qui nécessite toujours plus d'espace d'enfouissement surtout que l'utilisation des plastiques à usage unique ne cesse d'augmenter [5]. Ces terrains, des ressources limitées et précieuses, sont gaspillés et se raréfient [6]. De plus, les eaux souterraines de même que les terres environnantes sont contaminées par les lixiviats toxiques produits par les déchets [5,6].

### **1.1.2.2 L'incinération**

L'incinération, quant à elle, contribue au réchauffement climatique ainsi qu'à l'augmentation des problèmes de santé tels que des symptômes respiratoires, des cancers et une diminution de la fonction pulmonaire [4,5,12,13]. Ces problèmes sont causés par la libération de CO<sub>2</sub>, d'oxydes d'azote, de métaux lourds, de composés organiques persistants (furanes, dioxines et hydrocarbures aromatiques polycycliques), d'oxydes de soufre et de matières particulaires [4–6,12,13]. Cette méthode est aussi énergivore et n'est pas intéressante avec les polymères à faible valeur calorifique. L'état embryonnaire des nouveaux procédés réduisant les émissions nocives ne permet pas, jusqu'à ce jour, à l'incinération d'apparaître comme une approche viable. Cependant, l'incinération est tout de même un moyen de recycler (récupération de l'énergie) les polymères (polystyrène, polypropylène et polyéthylène) qui ont une valeur calorifique semblable à celle des combustibles conventionnels et qui ne sont pas recyclables par d'autres procédés [5].

### **1.1.2.3 Traitements thermiques**

Trois traitements thermiques alternatifs à l'incinération permettent de recycler les polymères en coupant leurs chaînes pour obtenir des composés de plus faibles masses moléculaires. La pyrolyse ainsi que l'hydrogénation produisent majoritairement des

carburants puis des gaz combustibles. La gazéification produit essentiellement des gaz : principalement du CO de même que du dihydrogène ( $H_2$ ) et plus minoritairement du  $CO_2$ , du méthane, de l'eau et des hydrocarbures légers [5].

La pyrolyse, le procédé le plus utilisé, s'effectue sous atmosphère inerte, avec ou sans catalyseur et entre 300-900 °C. La pyrolyse ne forme pas de dioxines en raison de l'atmosphère inerte, comparativement à la gazéification, mais elle relâche quand même des polluants ainsi que des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Le coût opérationnel de la pyrolyse est moindre que celui de la gazéification et de l'hydrogénation en raison respectivement de sa température inférieure ainsi que de la non-nécessité de produire du  $H_2$ . Cependant, cette technique est énergivore. De plus, l'infrastructure demande des entretiens réguliers, puisque la formation de char cause des dommages [5].

La gazéification, à mi-chemin entre la pyrolyse et l'incinération, se réalise avec une quantité réduite et contrôlée d'oxygène et entre 1 200-1 500 °C. Par contre, le flux de gaz dilue la concentration des gaz produits et ils contiennent des impuretés comme des oxydes d'azote [5].

L'hydrogénation s'effectue sous atmosphère d' $H_2$ , à haute pression et en présence d'un catalyseur. L'hydrogénation permet d'obtenir des carburants avec des distributions de masses moléculaires plus étroites ainsi que des concentrations plus faibles de certains composés (aromatiques et contenant des hétéroatomes) que la pyrolyse. Les produits sont alors de haute qualité et très saturés, soit essentiellement de l'essence. Les températures de réaction sont moins élevées, car le transfert de masse et de chaleur est meilleur étant donné que le plastique est en solution. Cependant, la production d' $H_2$  et le besoin d'équipements spécialisés en raison de la pression (hydrogénation) et de la température élevée (gazéification) engendrent des coûts considérables qui ne favorisent pas l'adoption de ces méthodes [5].

#### 1.1.2.4 Causes et conséquences

Les techniques de gestion des déchets possèdent, par conséquent, des facteurs limitants au niveau de leurs coûts opérationnels ainsi qu'au niveau de leurs impacts sur l'environnement et sur la santé, ce qui restreint leur utilisation. En plus des lacunes énoncées sur ces techniques, une partie des plastiques se retrouve dans l'eau à cause des réseaux de drainage municipaux, du tourisme, de la construction navale et de la pêche. Les plastiques sont aussi présents dans la terre à cause des couvertures de films agricoles, des déchets domestiques et industriels, des activités récréatives, de l'irrigation des eaux usées, des débris de pneus et de l'application de compost et de boues excédentaires [6,7]. Enfin, à cause des fibres synthétiques et des matériaux de revêtement, les plastiques se retrouvent dans l'atmosphère. Il y a un échange continu entre ces trois environnements [7].

Concrètement, il y aurait  $5 \times 10^{12}$  pièces de plastique flottant dans les océans du monde entier, ce qui représente plus de 150 Mt de plastique. Cette quantité s'élèvera à plus de 250 Mt en 2025 avec un ajout annuel entre 6-12 Mt [7–9]. Les plastiques représentent le polluant physique le plus abondant sur le fond marin où les sacs constituent le tiers des déchets en termes de quantité [9,14]. Les quantités de microplastiques (MPs, 1  $\mu\text{m}$ -5 mm) et de nanoplastiques (NPs, <1  $\mu\text{m}$ ) dans l'environnement sont sous-estimées. En effet, les techniques de détection comme la spectroscopie Raman et infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) détectent des particules, respectivement, de 10 et 1  $\mu\text{m}$ . Leurs impacts environnementaux sont aussi sous-évalués, puisque les techniques d'extraction des MPs/NPs peuvent détruire les propriétés originales du plastique [7].

Ces déchets peuvent causer la mort ou des blessures aux organismes marins et terrestres par étranglement, suffocation ou ingestion. Leur ingestion cause la migration et l'accumulation des polluants organiques au sein de la chaîne alimentaire, et ce jusqu'à l'espèce humaine, de même que l'amplification des impacts négatifs [6–8,14,17]. Les MPs de même que les NPs peuvent limiter la croissance et le développement des organismes, perturber le métabolisme endocrinien, augmenter la mortalité et modifier l'expression des gènes [7,8]. Les MPs changent les propriétés du sol en affectant la communauté microbienne,

ce qui affecte négativement les organismes [7]. Cependant, les effets sur la santé humaine de l'ingestion des MPs/NPs sont encore très peu connus. À ce jour, trop peu de données sont disponibles pour présenter une réponse claire [17]. La Figure 3 présente les impacts négatifs des plastiques, expose les processus de dispersion des plastiques dans l'atmosphère, la lithosphère et l'hydrosphère et l'échange entre ces milieux. À cause de toutes ces conséquences et des solutions de remédiation présentement inadéquates, beaucoup d'attention est portée sur les polymères biosourcés, biodégradables et recyclables. Ils sont une alternative à ceux provenant des produits fossiles et permettent de réduire les impacts des plastiques sur l'environnement et sur la santé humaine et animale.

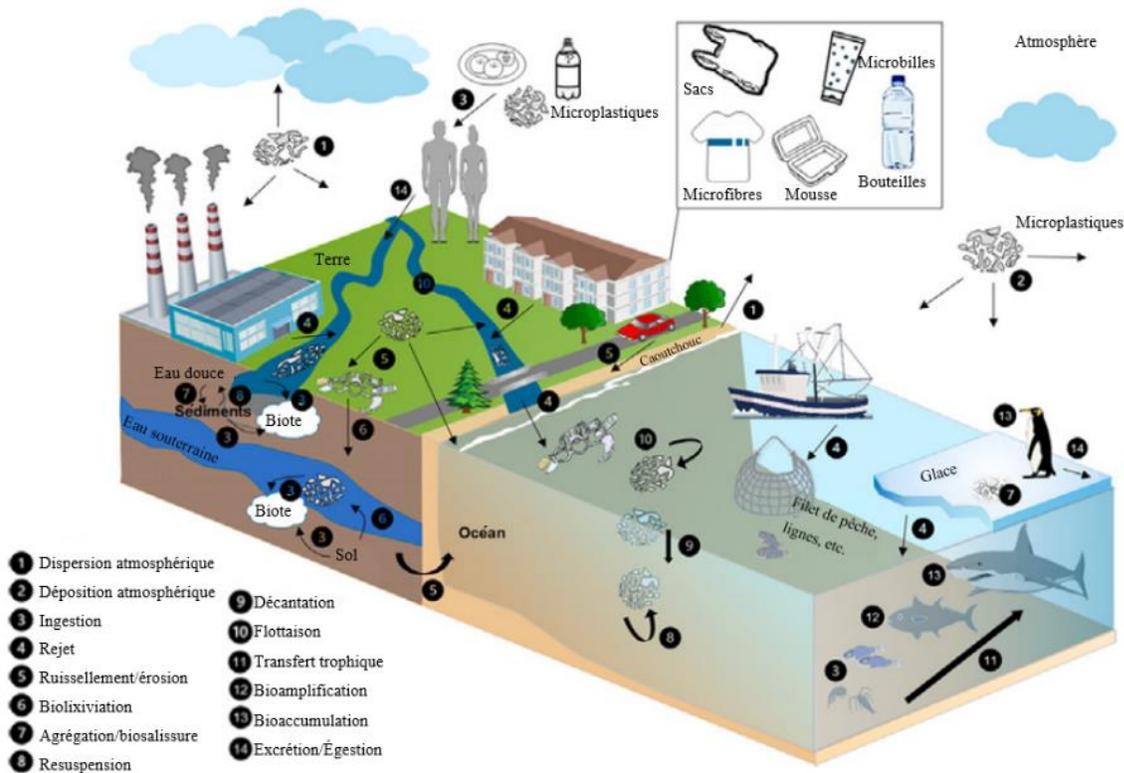


Figure 3 : Déplacement du plastique dans la lithosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère, échange entre ces milieux et impacts négatifs des plastiques (tirée de Petersen *et al.* ; [17])

## **1.2 POLYMÈRE DÉGRADABLE**

### *1.2.1 AVANTAGES ET UTILISATION*

En raison des conséquences sur la santé et l'environnement des déchets de plastique, le développement de plastiques biodégradables a été amorcé il y a de cela 40 ans [14]. En effet, ces dernières années, les plastiques biodégradables suscitent beaucoup d'intérêt, puisqu'ils consomment peu d'énergie lors de leur dégradation qui s'effectue dans des conditions douces (températures et pressions normales), et ce, sans générer de sous-produits toxiques. Néanmoins, il est encore difficile aujourd'hui de concilier les bonnes propriétés ainsi que la stabilité de ces polymères avec une dégradabilité complète et inoffensive, et ce, dans un délai raisonnable [9]. La biodégradabilité est désirée lorsque les plastiques ne possèdent plus les propriétés souhaitées (recyclés plusieurs fois) ou lorsqu'ils ont une faible durée d'utilisation [1,5,15].

L'intérêt des polymères biodégradables est énorme, puisque leur usage unique ou temporaire peut être appliqué dans plusieurs domaines. Plus particulièrement en médecine comme sutures chirurgicales résorbables, agrafes, broches, vis, clips (ligatures et greffes vasculaires) ainsi que comme dispositifs de fixation (peau et os artificiels). Les chirurgies (vasculaires et orthopédiques) et la libération contrôlée de médicaments sont d'autres exemples où ce type de polymère peut s'appliquer en médecine [4,8,15]. Par ailleurs, les polymères biodégradables ont une utilité comme paillis, lubrifiants, conteneurs de plantation et comme libérateur contrôlé de produits chimiques. Ce type de polymère sert aussi dans le domaine de l'emballage comme sac de compostage et de transport, gobelet, paille, assiette et couvert à usage unique ainsi que comme emballage et récipient alimentaire. Le domaine du textile n'y échappe pas, puisqu'ils sont utilisés comme chiffons industriels, filtres et géotextiles (contrôle de l'érosion et aménagement paysager) [1,4,14]. Finalement, la fabrication de produits d'hygiène personnelle, tels que les couches jetables ou les applicateurs de tampons, est réalisable à partir de polymères biodégradables [4,14].

### *1.2.2 LES PROCESSUS DE DÉGRADATION*

La synthèse de polymères biodégradables est l'une des méthodes les plus prometteuses pour gérer les déchets de plastiques, puisque présentement les procédures de gestion des déchets (voir sous-section 1.1.2.1 à 1.1.2.3) sont inadéquates et les polymères conventionnels se dégradent très lentement. Cette biodégradabilité est plus aisément réalisable, entre autres, avec des polymères peu hydrophobes et possédant des liaisons hydrolysables [1]. La biodégradation d'un polymère consiste en une détérioration de ses propriétés physiques et chimiques, et ce, grâce à l'activité biologique de divers microorganismes (bactéries, champignons et algues) et invertébrés (vers et papillons) [1,4,5,6,14]. La biodégradation implique aussi la diminution de la masse moléculaire jusqu'à la formation, sous des conditions aérobiques, de CO<sub>2</sub>, d'eau, de sels minéraux et d'une nouvelle biomasse. Des conditions anaérobiques produisent, quant à elles, du méthane et des acides de faibles masses moléculaires [1,4,5,8,14,15]. La formation de ces molécules et des ions nitrate et ammonium est considérée comme la biodégradation ultime, soit l'utilisation intégrale du polymère comme source de carbone pour la croissance microbienne. C'est la transformation complète des composés organiques en molécules simples entièrement oxydées ou réduites [1,14].

D'abord, les invertébrés peuvent manger, dégrader lentement et convertir le plastique en CO<sub>2</sub> grâce aux bactéries présentes dans leurs intestins [5,6]. Pour les microorganismes, la biodégradation se réalise d'abord en dehors de l'organisme à cause de la taille des chaînes du polymère et de leur nature souvent insoluble [4,5]. Un biofilm microbien se forme à la surface du polymère, ce qui mène à la dégradation de sa surface et diminue la taille de ses chaînes [5]. Cette première étape permet d'augmenter la surface de contact. Ensuite, la dépolymérisation est catalysée par des enzymes extracellulaires sécrétés par le biofilm microbien. Des réactions chimiques abiotiques telles que la photodégradation (rayons ultraviolets), la thermodégradation, la dégradation mécano-chimique (irradiation ultrasonique forte et radicaux formés par les ultrasons), l'oxydation et l'hydrolyse sont possibles comme prétraitement. Ces réactions permettent d'accélérer la dégradation du polymère lorsque les microorganismes le dégradent difficilement [4–7,15]. Les

microorganismes peuvent ensuite prendre le relais une fois les chaînes assez raccourcies [5]. Les chaînes sont alors transportées à l'intérieur des cellules microbiennes où elles sont bioassimilées, ce qui génère des métabolites qui sont ensuite minéralisés [4,5,14,15]. La Figure 4 illustre toutes les étapes de la biodégradation. Un polymère est considéré oxo-dégradable lorsqu'un prétraitement et des additifs sont nécessaires pour accélérer sa fragmentation en petites particules (persistantes dans l'environnement). Sinon, ce type de polymère se dégrade trop lentement. Les polymères biodégradables, quant à eux, n'ont recours qu'à l'activité biologique [1,5].

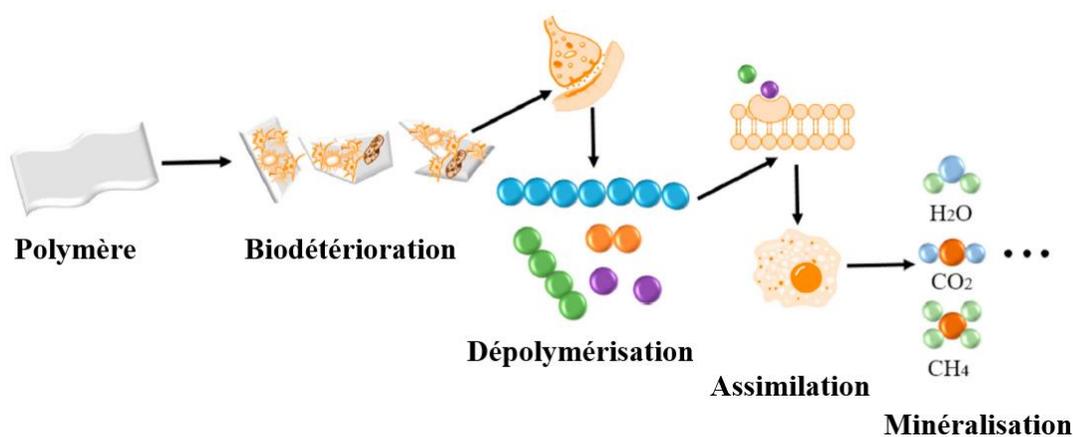


Figure 4 : Étapes qui constituent le processus de biodégradation des polymères (tirée de Zhang *et al.* ; [5])

La dégradabilité d'un polymère est influencée par sa structure (masse moléculaire, cristallinité, réticulation, hydrophobicité et liens hydrolysables), par les additifs utilisés pour sa préparation ainsi que par les conditions d'exposition (température, pH, humidité, salinité, rayons ultraviolets, densité et diversité de la population microbienne) [1,15]. Par ailleurs, il ne faut pas confondre un plastique compostable avec un plastique biodégradable, puisqu'un matériau compostable est nécessairement biodégradable, mais l'inverse n'est pas forcément vrai [1]. Un polymère compostable possède une vitesse de dégradation plus rapide et comparable à celle des autres matières compostables dans les mêmes conditions. Ce compostage est seulement possible dans un environnement spécifique et contrôlé comme en industrie ou en laboratoire. Le réchauffement climatique est aussi favorisé par la production

de méthane découlant du compostage et de la biodégradation anaérobique [1,5]. Il faut par conséquent valoriser le méthane et développer en parallèle des méthodes de recyclage.

### *1.2.3 DÉGRADABILITÉ DANS L'ENVIRONNEMENT*

L'utilisation de polymères biodégradables n'annule pas tous les impacts environnementaux causés par les déchets de plastique, mais peut permettre de les minimiser [10,14]. Ils doivent cependant être dans un environnement spécifique pour favoriser la biodégradation, ce qui n'est pas toujours le cas dans l'environnement et même en milieu industriel [1,7,14,15,18]. D'ailleurs, il y a peu d'études et de normes concernant la biodégradabilité des plastiques dans l'environnement. Les tests présentement effectués pour déterminer leur biodégradabilité dans la nature comportent plusieurs lacunes [14]. Les sources d'inoculum sont diverses et non spécifiques au milieu en plus d'être préparées différemment [1,14]. Les tests font abstraction du taux de dégradation des différents types de polymères, car ils sont réalisés sur des mélanges de polymères avec ou sans additifs. Aussi, la forme ainsi que la taille des particules de polymères sont ignorées. Les tests ne sont pas effectués en triplicata et sont souvent trop courts [14]. Les températures testées ne sont pas toujours représentatives du milieu environnemental, puisqu'elles sont constantes et plus hautes particulièrement pour les tests effectués dans l'eau [1,14]. Enfin, la toxicité de la dégradation des polymères est encore peu analysée [14].

## **1.3 POLYMÈRE BIOSOURCÉ**

### *1.3.1 AVANTAGES, UTILISATION ET INCONVÉNIENTS*

La synthèse de polymères à partir de la biomasse, une ressource renouvelable et la seule source durable de carbone organique, constitue une alternative plus durable et beaucoup plus proche de la carboneutralité que les produits fossiles. La quantité de CO<sub>2</sub> relâchée en fin de vie du plastique est semblable à celle absorbée par la biomasse lors de sa formation

[1,8,14,19,20]. Cependant, ces polymères biosourcés ainsi que ceux étant aussi biodégradables ne représentent qu'environ 1 % (1,95 Mt) de la production annuelle mondiale de plastique en 2019. La faible majorité étant biodégradable, soit 1,05 Mt (54 %) [9,18,21]. Les polymères biosourcés ne sont alors pas toujours compatibles avec les procédés de traitement, de valorisation et de récupération des déchets [8,14]. Néanmoins, à terme, les polymères biosourcés non biodégradables pourraient remplacer tous les polymères conventionnels tandis que les polymères biosourcés ainsi que biodégradables seraient surtout utilisés pour les objets à usage unique. Par exemple, les polymères biosourcés non biodégradables sont présentement utilisés comme fibres pour les textiles, les tapis et les tissus non tissés ainsi que comme emballages, films et sacs [9].

Toutefois, l'identité de la majorité des composés présents dans les polymères biosourcés et biodégradables/non biodégradables est encore à déterminer. Il en va de même pour la toxicité individuelle et combinée de ces composés. De plus, ces composés sont très variés et nombreux. L'exposition que subissent les humains à ces composés lors de la durée d'utilisation de ces plastiques est également peu étudiée. Avec les connaissances actuelles, la très grande majorité des polymères biosourcés et biodégradables/non biodégradables sont considérés tout aussi toxiques que les polymères conventionnels en ce qui concerne les produits chimiques qu'ils contiennent. Changer la source de carbone du monomère ne fait que modifier minimalement la composition chimique du polymère. Les sous-produits de même que les additifs restent les mêmes tandis que les impuretés peuvent changer [18]. D'ailleurs, des additifs sont très fréquemment utilisés pour ces types de polymères à cause de leurs propriétés physiques limitées (résistance thermique, propriété d'agir comme une barrière et stabilité) [1,4,8,14,15,18]. La plupart de ces additifs ne sont pas liés de manière covalente au polymère, ce qui facilite leur transfert dans l'air, les liquides et les solides par migration chimique [18].

### *1.3.2 BIOMASSE UTILISÉE*

Les polymères biosourcés proviennent de la modification de polymères naturels ou de productions microbiennes. Ils sont aussi synthétisés à l'aide de monomères obtenus à partir de matières premières biologiques [1]. Souvent, ces méthodes utilisent des ressources agricoles qui sont déjà exploitées pour l'alimentation [1,3,9]. De même, les terres cultivables sont limitées et la déforestation engendrée impacterait la biodiversité et causerait une augmentation des émissions de gaz à effet de serre [3]. Des sources alternatives de carbone comme les levures modifiées, les microalgues ainsi que les déchets alimentaires, agricoles et forestiers suscitent par conséquent beaucoup d'intérêt. Ces dernières ne compétitionnent pas avec les ressources utilisées pour la production alimentaire. Cette alternative permet de valoriser des produits partiellement ou non utilisés [1,8–10]. Par contre, ces résidus peuvent ne posséder qu'une disponibilité saisonnière, mais certains comme le lactosérum ou le marc de café sont accessibles en grande quantité continuellement. La biomasse la plus prometteuse reste les microalgues, puisqu'elles possèdent un taux de croissance plus élevé que les autres matières premières [1].

#### **1.3.2.1 Les microalgues**

##### *1.3.2.1.1 Développement*

Depuis 1960, les microalgues font l'objet de nombreuses recherches en raison de leur potentiel d'utilisation dans plusieurs domaines. D'abord, les microalgues sont des organismes vivants qui possèdent des propriétés photosynthétiques. Elles se développent dans l'eau douce ou l'eau de mer selon l'espèce. La culture microalgale nécessite de la lumière, une source de carbone, comme le CO<sub>2</sub>, et des nutriments [22]. Les microalgues peuvent utiliser d'autres sources de carbone inorganique (autotrophie) de même que différentes sources de carbone organique (hétérotrophie) pour leur croissance. Un mélange de ces deux sources de carbone (mixotrophie) est aussi possible [22–25]. La croissance des microalgues requiert de 1 à 2 semaines dans des conditions de croissance appropriées [22].

### *1.3.2.1.2 Avantages et inconvénients*

Les microalgues contribuent à la diminution des gaz à effet de serre par leur consommation de CO<sub>2</sub>. Leur capacité d'adaptation métabolique de même que leur capacité à se développer dans des conditions extrêmes (pH, salinité ou température) représentent aussi un intérêt. La production dans des conditions de stress provoquent généralement une augmentation de la production de certains métabolites. Ces caractéristiques rendent les microalgues intéressantes pour faire de la culture à grande échelle ainsi que pour des applications industrielles [22].

Malgré l'importance de ces avantages, des difficultés perdurent pour produire à grande échelle les microalgues et par conséquent les molécules microalgales d'intérêt (bioproduits) qui sont destinées à être valorisées en synthétisant des produits biosourcés. Les causes majeures de ces difficultés découlent des étapes de culture, d'extraction et de bioraffinage qui engendrent des coûts élevés de production. Souvent, le prix de vente du produit final ne compense pas ces coûts. De surcroît, la production d'aliments fonctionnels à partir de microalgues est peu développée en plus de ne pas susciter une grande demande. Actuellement, la production microalgale mondiale se situe seulement entre 5 000-7 500 tonnes/année. Présentement, moins de 10 espèces sont utilisées alors que plus de 30 000 espèces sont connues. Les technologies pour la production microalgale doivent aussi se développer considérablement pour pouvoir répondre à la demande mondiale de certains bioproduits et contribuer significativement au développement économique [22]. Une rentabilité de la production microalgale va passer, entre autres, par la valorisation complète de la biomasse.

### *1.3.2.1.3 Composition et utilisation*

Les microalgues sont d'ailleurs composées de plusieurs molécules d'intérêt. Elles sont connues pour la richesse ainsi que la variété de leurs bioproduits, ce qui leur octroie une énorme biodiversité. Elles contiennent des polysaccharides qui sont utilisés pour la

production de bioéthanol. Elles sont aussi constituées de pigments (caroténoïdes ( $\beta$ -carotène et astaxanthine), phycobiliprotéines et chlorophylle), d'antioxydants, de vitamines et de nutraceutiques qui servent à la production de métabolites à haute valeur pour les domaines de la pharmacologie et cosmétologie. Elles possèdent des lipides (acides polyinsaturés et saturés) et des protéines qui sont utilisés pour l'alimentation humaine et animale [22,26,27]. De plus, ces molécules servent respectivement pour la production de biodiésel (majorité des études sur les microalgues) et de biométhane [22,26]. Les microalgues sont enfin employées dans le domaine de la biorestauration. Ces applications sont influencées par la composition de même que la concentration des molécules présentes dans la biomasse. La composition et la concentration de ces molécules sont, quant à elles, influencées par les conditions ainsi que par l'état physiologique de la culture [22].

### *1.3.3 RECYCLAGE PHYSIQUE ET CHIMIQUE*

Les déchets de polymères biosourcés sont recyclables, un procédé tout autant possible avec les polymères provenant de la pétrochimie. Le recyclage cause moins d'impacts sur l'environnement et sur la santé que la mise en décharge, l'incinération et les traitements thermiques en plus de donner une seconde vie à la matière première [8]. Le recyclage des déchets produits annuellement permettrait d'économiser 176 milliards de dollars, soit 3,5 milliards de barils de pétrole (130 GJ/t de déchets) [5].

Il est d'abord possible d'effectuer un recyclage physique primaire (propriétés similaires au plastique d'origine) favorablement lorsqu'aucun tri n'est nécessaire. Sinon, un recyclage secondaire (produit avec des performances moindres) peut être effectué [5,9]. Le recyclage primaire est simple et peu coûteux [5,28]. Le recyclage secondaire, quant à lui, réduit la taille du plastique par des émietteurs, des déchiqueteurs ou des granulateurs. Le plastique est ensuite séparé, nettoyé, séché et extrudé [5,9]. Cette méthode est cependant limitée à des thermoplastiques peu visqueux qui résistent à des températures élevées [5].

Les traitements chimiques permettent également de recycler les plastiques en les dépolymérisant jusqu'aux monomères d'origines, et ce, entre 80-280 °C. Ces traitements s'effectuent soit par hydrolyse, aminolyse ou alcoololyse. La méthanolyse et la glycolyse sont des cas spécifiques d'alcoololyse. Ensuite, il est possible de synthétiser le même type ou de nouveaux polymères [5,6,8]. Les traitements chimiques sont néanmoins énergivores [9].

Par ailleurs, le recyclage physique primaire et les traitements chimiques nécessitent un tri, car les mélanges hétérogènes (polymères, colorants, stabilisants, plastifiants, etc.) affectent les propriétés du produit recyclé, ce qui limite son utilisation [5,6,8]. L'obtention de monomères et de polymères recyclés de haute pureté est donc difficile. De plus, les opérations pour y parvenir, comme le tri, augmentent le coût du processus de recyclage. Le recyclage physique est plus communément utilisé même s'il est plus compliqué, puisqu'il est plus rentable [8,9]. La Figure 5 représente les voies possibles de traitements des déchets des polymères biosourcés et conventionnels.

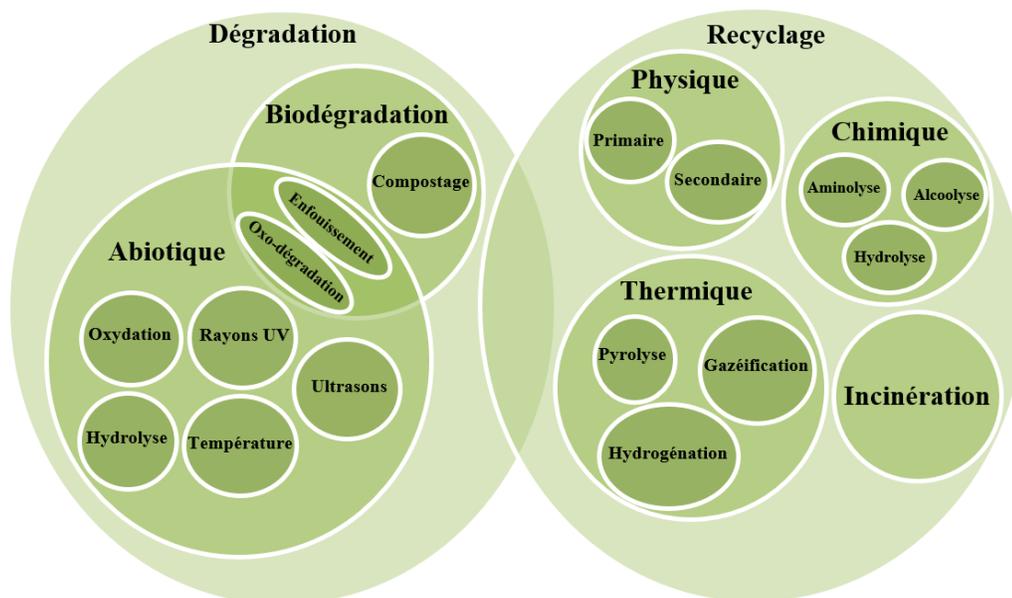


Figure 5 : Voies possibles de traitements des déchets des polymères biosourcés et conventionnels

## 1.4 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES

### 1.4.1 TYPES DE POLYMÉRISATION

Il a été démontré précédemment que des solutions existent pour réduire l'impact des plastiques sur l'environnement et sur la santé humaine et animale. Les déchets de plastique peuvent être réduits par un processus de biodégradation ou de recyclage. L'utilisation d'une matière première biosourcée et donc alternative aux produits fossiles pour la synthèse de plastiques est une autre avenue possible. Ces trois types de polymères (biodégradables, biosourcés et recyclables) ainsi que tous les plastiques d'ailleurs se synthétisent selon deux mécanismes de polymérisation bien connus, soit la polymérisation en chaîne et par étapes. Ensuite, la masse moléculaire et les propriétés thermiques d'un polymère sont déterminées par des méthodes élaborées et éprouvées depuis longtemps.

#### 1.4.1.1 Polymérisation en chaîne

Les polymérisations en chaîne, par exemple la polymérisation par ouverture du cycle, s'effectuent à partir d'un intermédiaire réactif (radical, anion ou cation) formé lors de l'initiation. Cet intermédiaire réagit avec un monomère et il transfère ensuite le centre réactif à l'extrémité de la chaîne lors de la propagation. La masse moléculaire augmente avec l'ajout consécutif de monomères jusqu'à la désactivation du centre réactif lors de la terminaison. La polymérisation se réalise toujours sur la même chaîne. Les masses moléculaires deviennent par conséquent rapidement élevées pour ensuite se stabiliser. S'il y a réaction avec d'autres chaînes, l'extrémité réactive est désactivée [29]. La Figure 6 présente les différentes étapes qui constituent la polymérisation en chaîne et par étapes (sous-section suivante). La polymérisation en chaîne constitue une méthode plus douce et plus rapide que celle par étapes, car il n'est pas nécessaire de considérer l'élimination des sous-produits pour obtenir un haut taux de conversion. De plus, la stœchiométrie des réactifs a besoin d'être moins précise [30].

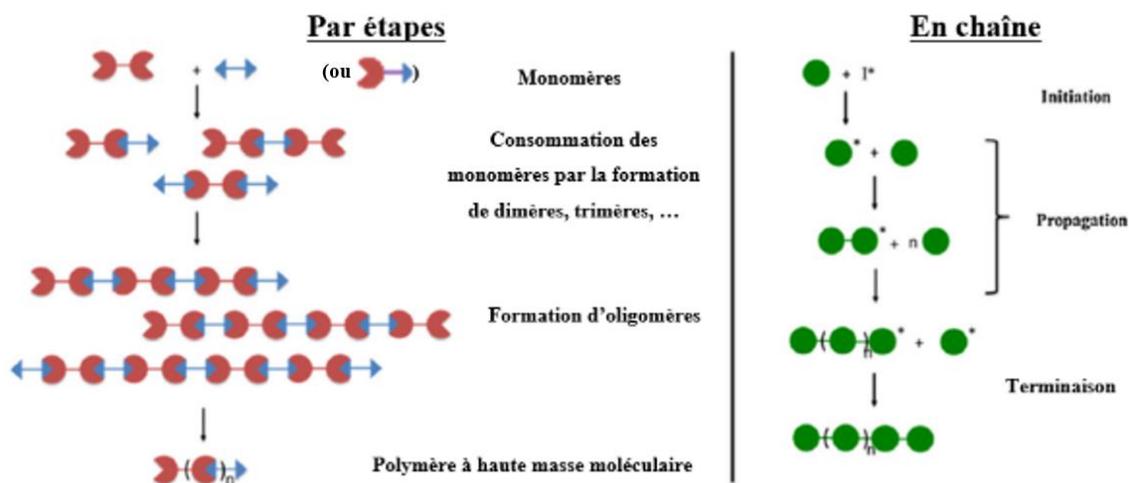


Figure 6 : Mécanismes qui régissent la polymérisation en chaîne et celle par étapes (tirée de Bossion *et al.* ; [29])

#### 1.4.1.2 Polymérisation par étapes

La polymérisation par étapes (polycondensation et polyaddition) permet d'obtenir un polymère avec des performances mécaniques élevées que ce soit en lien avec sa stabilité thermique, sa rigidité ou sa dureté. Ce type de polymérisation commence par la formation d'un dimère à partir de monomères pour ensuite former un trimère, un tétramère et ainsi de suite jusqu'à la formation du polymère. La polymérisation s'effectue à partir d'un ou de deux monomères bifonctionnels (AB ou AA+BB) où les groupes fonctionnels A et B réagissent ensemble et permettent que des chaînes de différentes tailles se lient entre elles. La masse moléculaire augmente alors lentement, au fil des liaisons de A et B, jusqu'à un certain niveau de conversion où elle augmente drastiquement lorsque de longues chaînes se lient ensemble (Figure 6) [29]. Les polymères les plus importants utilisant la polycondensation sont les polyesters de même que les polyamides à cause de leur très grande application comme fibre textile et technique [28].

La polycondensation de même que la polyaddition présentent par conséquent un principal désavantage comparativement à la polymérisation en chaîne. Il est nécessaire

d'obtenir un taux de conversion très élevé (98,0-99,9 %) pour produire un polymère de haute masse moléculaire et réduire la distribution souvent large de la masse moléculaire. Cette contrainte impose alors des exigences strictes qui doivent favoriser l'équilibre vers la formation du polymère. Cependant, lorsque les monomères possèdent plus de deux groupes fonctionnels, un haut taux de conversion n'est pas nécessaire, puisque les polymères synthétisés seront réticulés [13,29,30].

Il faut porter une attention particulière à la stœchiométrie (type AABB) et à la pureté des monomères [13,29,30]. Il doit y avoir peu d'encombrement stérique pour faciliter la réaction entre les groupes fonctionnels [29]. La décomposition des monomères, causée par les conditions difficiles pour éliminer le sous-produit, et les réactions secondaires (décarboxylation, cyclisation du polymère, déshydratation, etc.) doivent être minimisées [13,29,30]. Sinon, il en résulte une diminution des groupes fonctionnels et par conséquent une perte de la stœchiométrie [29]. Le sous-produit, qui est seulement formé lors d'une polycondensation, doit être éliminé à l'aide d'un vide, d'une température élevée, d'un gaz ou d'un temps de réaction long, et ce, avec un contrôle précis [13,29,30]. Il n'est pas toujours possible d'éliminer ou du moins pas totalement le sous-produit, ce qui mène inévitablement à des masses moléculaires plus faibles [29].

L'utilisation d'un catalyseur permet d'augmenter la vitesse de la réaction et le taux de conversion au-dessus de 99 % tout en réduisant les réactions secondaires potentielles [29]. Par exemple, les enzymes permettent souvent d'obtenir des conditions de réaction plus douces ainsi qu'un contrôle et une spécificité supérieurs [13,30]. L'utilisation de composés cycliques comme les lactones ou les lactames permet d'augmenter considérablement la vitesse de réaction de la polymérisation, puisqu'ils sont généralement plus réactifs que les composés linéaires [31]. Une polyaddition par ouverture du cycle est réalisée plutôt qu'une polycondensation.

## 1.4.2 CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

### 1.4.2.1 Masse moléculaire

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la masse moléculaire d'un polymère. Avec la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ), il faut effectuer un ratio entre les intégrales des hydrogènes à l'extrémité de la chaîne et les intégrales des hydrogènes dans l'unité de répétition. Les intégrales doivent d'abord être ramenées sur le même nombre d'hydrogènes. Ce ratio représente le degré de polymérisation ( $\text{DP}_n$ ). Ensuite, la masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) seulement est obtenue par le calcul préalable de la masse moléculaire de l'unité de répétition et de l'extrémité du polymère [32,33]. Cette technique permet de caractériser habituellement des polymères en solution ou à l'état solide ayant des  $M_n$  et des  $\text{DP}_n$  respectivement inférieurs à 1 000 g/mol et à 100 [33].

La masse moléculaire moyenne en masse ( $M_w$ ) des polymères peut aussi être déterminée, et ce, par diffusion statique de la lumière. Cette analyse s'effectue avec des solutions diluées et très pures (filtration) du polymère qui n'absorbent pas à la longueur d'onde du laser [33–35]. Il est nécessaire de déterminer l'indice de réfraction de plusieurs solutions de concentrations différentes et la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration des solutions. Cette étape est répétée avec plusieurs angles de diffusion différents. Ensuite, grâce à des équations (détermination de constantes) et des graphiques (équations de pentes), il est possible de déterminer  $M_w$  [33,34]. L'intensité de la diffusion de la lumière incidente varie en fonction de la masse moléculaire et de la taille des chaînes du polymère [33,35]. Cette diffusion de la lumière est aussi causée par la différence entre l'indice de réfraction du polymère et du solvant. Cette méthode est précise pour les masses moléculaires se situant entre 10 000-1 000 000 g/mol [33].

La chromatographie sur gel perméable permet de déterminer  $M_n$  et  $M_w$  en même temps. Cette technique utilise comme principe la chromatographie d'exclusion stérique. Une solution diluée du polymère est injectée dans une colonne et un gradient de solvant est appliqué. Il y a ensuite séparation des molécules à travers cette colonne qui possède une

phase stationnaire poreuse. La séparation est causée par la différence entre les rayons hydrodynamiques et les viscosités des molécules. Le rayon est influencé par leur masse moléculaire [32,33,36]. Les plus petites molécules ont accès à plus de pores et sont alors retenues plus longtemps dans la colonne alors que les molécules plus grosses éluent plus rapidement, car elles ne peuvent pénétrer que dans les pores les plus larges [36,37]. La détection se réalise habituellement par l'absorption des ultraviolets ou par réfractométrie différentielle. D'autres détecteurs, comme la diffusion de la lumière, existent toutefois et permettent de s'affranchir de l'étalonnage [33,36]. La détermination des masses moléculaires et plus précisément leur distribution s'effectue à partir des différents temps d'élution des composés polymériques et à partir d'une droite d'étalonnage. Cette droite est réalisée préalablement avec des standards de masses moléculaires connues ayant une structure semblable au polymère analysé [32,33,36]. Les masses moléculaires doivent cependant se situer entre 100-10 000 000 g/mol [33,35].

La détermination de  $M_w$  et de  $M_n$  est aussi possible par désorption-ionisation laser assistée par matrice couplée à un spectromètre de masse à temps de vol [32,33]. Plus exactement, cette technique détermine la distribution des masses moléculaires dans un échantillon [33]. D'abord, l'échantillon du polymère et la matrice sont mélangés en solution ou sous forme solide et puis séchés. Un faisceau laser est ensuite pointé en direction du solide, ce qui permet au polymère de se désorber de la matrice et de se retrouver sous forme gazeuse [33,38]. Lors de la désorption, les molécules du polymère sont ionisées [38]. Cette technique d'ionisation est plus performante avec des polymères de faible dispersité, puisque les espèces de plus haute masse ont tendance à être sous-représentées [33]. Le choix de la matrice et de la méthode de préparation des échantillons est important, puisqu'il influence la nature des molécules qui peuvent être détectées et la qualité des résultats. Ces choix peuvent s'avérer relativement difficiles et dépendent de l'échantillon [32,33,38].

L'ionisation douce du polymère est aussi possible à l'aide d'un électronébuliseur [33]. Une solution acidifiée du polymère est pulvérisée à travers un capillaire fin dans un champ électrique à haute tension. Ce champ est appliqué entre la phase liquide et l'entrée du

spectromètre de masse. Le contact entre la solution (haute densité de charge) et le champ électrique crée une dispersion et forme de fines gouttelettes. Ensuite, les molécules deviennent sous forme gazeuses et ionisées. Ces deux techniques d'ionisation ne dégradent pas les grosses molécules comme les polymères. Elles ne nécessitent aussi aucune modification chimique et permettent un haut taux d'ionisation [38].

La spectrométrie de masse mesure le ratio masse sur charge des ions après leur séparation. Dans ce cas-ci, cette séparation est causée par la durée (vitesse de déplacement) de leur temps de vol qui est proportionnel au ratio masse sur charge. Les ions de plus faible masse ont un temps de vol plus petit et inversement pour les ions de masse plus élevée s'ils ont la même charge [33,38]. Cette technique possède une haute résolution et une bonne précision des masses [38]. Elle permet aussi de déterminer des masses moléculaires entre 500-10 000 g/mol. Autour de 500 g/mol, le détecteur est saturé par les ions générés par la matrice [33,38].

La viscosimétrie permet de déterminer la masse moléculaire moyenne viscosimétrique d'un polymère. Cette masse se situe généralement entre  $M_n$  et  $M_w$ , mais elle est habituellement plus proche de  $M_w$  [33,37]. Cette masse moléculaire n'est pas une valeur absolue. Elle dépend du solvant et de la température [37]. La détermination de la masse moléculaire d'un polymère par viscosimétrie s'effectue, entre autres, en mesurant différents temps d'écoulement à travers un viscosimètre d'une solution diluée du polymère. Ces mesures sont comparées au temps d'écoulement du solvant pur. La viscosité intrinsèque du polymère peut alors être déterminée. Elle augmente lorsque la masse moléculaire du polymère augmente. Une équation permet ensuite de trouver la masse moléculaire [33,37]. Toutefois, plusieurs autres méthodes existent pour déterminer la viscosité intrinsèque. La viscosimétrie offre la possibilité de déterminer des masses moléculaires entre 100-1 000 000 g/mol [33,35]. Cette technique est simple, rapide et possède une précision supérieure sur une large gamme de masses moléculaires [33].

### 1.4.2.2 Propriétés thermiques

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de fusion ( $T_m$ ) et l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ) d'un polymère sous atmosphère inerte. Après l'étalonnage de l'appareil avec un élément de référence comme l'indium, le polymère est déposé dans l'une des deux nacelles. L'autre nacelle est laissée vide et sert de référence. Ensuite, l'appareil chauffe à une vitesse donnée et la différence de chaleur absorbée entre les deux nacelles est mesurée. La courbe obtenue représente donc la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température [39].

La  $T_g$ , soit le passage de l'état solide à caoutchouteux, du polymère est observée lorsque la capacité thermique du polymère change. Il n'y a alors aucune chaleur dégagée ou absorbée par le polymère. La  $T_m$  est représentée par un pic endothermique, car le polymère doit absorber de la chaleur pour changer de phase. La  $\Delta H_m$  est déterminée à partir de l'aire sous le pic endothermique. Il arrive aussi qu'il y ait présence d'un pic exothermique entre la  $T_g$  et la  $T_m$ , si le polymère n'est pas complètement amorphe. Ce pic (température de cristallisation) signifie la cristallisation d'une partie amorphe du polymère. Le dépassement de la  $T_g$  permet une plus grande mobilité des chaînes du polymère et un réarrangement plus ordonné, et ce, en expulsant de la chaleur. Les polymères cristallins possèdent une structure moléculaire ordonnée et régulière tandis que les polymères amorphes ont une structure désordonnée et aléatoire [40].

La présence d'un pic endothermique peut aussi indiquer la présence de solvants (évaporation) dans le polymère. Un pic endothermique à proximité de la  $T_g$  et qui peut causer des difficultés à l'identifier indique une relaxation enthalpique du polymère (vieillessement physique). Le polymère se densifie, devient plus fragile et développe des contraintes internes, lorsqu'il est maintenu sous sa  $T_g$ , pour se détendre et atteindre l'équilibre. Un chauffage préalable du polymère puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante avant l'analyse permettent d'éliminer ce pic et aussi les pics associés à la présence de solvants [41].

Ensuite, l'analyse thermogravimétrique (TGA) permet d'étudier la stabilité thermique d'un polymère sous atmosphère inerte. La masse du polymère est mesurée en fonction de l'augmentation de la température. Les pertes de masse du polymère permettent de constater la présence de solvants et lorsque celui-ci est affecté par la température. Le pourcentage de perte de masse permet d'avoir une idée sur la nature de la réaction (déshydratation, décomposition, pyrolyse, etc.).

## **1.5 SACCHARIDES**

### *1.5.1 RÔLE, AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS*

Les saccharides constituent une classe très importante de molécules biologiques, car ils agissent comme une composante de stockage à l'intérieur des cellules pour fournir l'énergie nécessaire au métabolisme (amidon, saccharose et inulines). Ils interviennent aussi comme une composante structurelle de la paroi cellulaire (cellulose, hémicellulose, chitine et pectines) [22,42]. Ils jouent également un rôle central dans le métabolisme des cellules et constituent un des principaux produits de la photosynthèse. Ils font office de précurseurs pour la synthèse de plusieurs composés biochimiquement actifs et sont essentiels lors d'interactions entre des organismes de différents niveaux trophiques. Par exemple, ils possèdent une grande importance pour la nutrition des plantes et la phytoremédiation. Ils protègent aussi contre les pathogènes, l'herbivorie et le stress abiotique. Enfin, les sucres jouent un rôle dans les phénomènes de reconnaissance moléculaire. Par exemple, leur présence sur les antigènes des globules rouges permet la détermination du groupe sanguin [43]. Tous ces rôles joués par les sucres les rendent omniprésents sur Terre et en particulier dans des sous-produits qui n'attendent que d'être valorisés, ce qui les rend disponibles à faibles coûts. La recherche a donc un grand intérêt envers les sucres.

Par ailleurs, de nombreuses recherches portent aussi une attention particulière sur les monosaccharides, puisqu'ils possèdent de multiples groupements fonctionnels modifiables, comme les groupes hydroxyles. Cette particularité permet de contrôler leur structure, qui est

déjà variée, et donc leurs propriétés (hydrophobicité, propriété thermique et mécanique et cristallinité) pour obtenir des polymères diversifiés. Leur diversité stéréochimique, donnée par les diverses configurations possibles pour les nombreux carbones chiraux, permet d'obtenir des polymères avec des propriétés optiques, médicales ainsi que biologiques intéressantes [12,13,44,45]. De même, les sucres permettent d'obtenir des polymères biodégradables, biocompatibles, non toxiques et amphiphiles [45,46]. Par ailleurs, la transformation ainsi que les applications des polysaccharides (cellulose, chitine, amidon, alginates et hémicellulose) suscitent beaucoup d'intérêt, puisqu'ils possèdent aussi ces propriétés en plus d'être les polymères naturels les plus abondants sur la Terre [20,47].

Cependant, l'obtention des monosaccharides par la dépolymérisation des polysaccharides engendre d'importants coûts énergétiques ainsi qu'économiques [9,20]. Par exemple, la lignocellulose résiste aux dégradations chimiques et enzymatiques. Cette résistance provient de la cristallinité de la cellulose, de l'hydrophobicité de la lignine et de l'encapsulation de la cellulose par la matrice lignine-hémicellulose. Un prétraitement est donc nécessaire pour fractionner la lignocellulose et séparer les trois composantes principales. Les micro-ondes, le CO<sub>2</sub> supercritique, une hydrolyse alcaline ou acide ainsi qu'une ozonolyse peuvent notamment être utilisés [20]. La faible solubilité et la faible capacité de transformation dans les solvants organiques, la rigidité causée par les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires et les propriétés thermiques et mécaniques limitées constituent les principaux désavantages des polysaccharides. Des modifications chimiques sont alors souvent nécessaires [47].

### *1.5.2 SUCRES DANS LA BIOMASSE*

Les sucres constituent la bioressource renouvelable la plus abondante sur Terre et ils représentent l'un des composés organiques les plus abondants des écosystèmes terrestres, ce qui démontre leur omniprésence dans la biomasse [12,13,19,43]. De surcroît, l'énergie annuelle globale produite par les sucres est environ six fois supérieure à la consommation

mondiale de carburants [19]. Cette abondance vient du fait que les sucres sont la composante principale de la biomasse lignocellulosique qui est la ressource renouvelable la plus abondante sur Terre. La production mondiale de la biomasse se situe entre 180-200 milliards de tonnes/année [20,42]. La biomasse végétale contient entre 55-85 % de saccharides, soit 20-35 % d'hémicellulose (glucose, galactose, mannose, rhamnose, xylose et arabinose) et 35-50 % de cellulose (glucose). La proportion des sucres peut toutefois s'élever jusqu'à 93 % de la masse sèche [20,42,43]. D'ailleurs, la cellulose représente environ la moitié du carbone organique présent dans la biosphère [20]. Les sucres sont donc la bioressource la plus durable en plus d'être disponibles à faibles coûts via la biomasse lignocellulosique [12,13,19,20]. Les sucres peuvent donc fournir la matière première qui est nécessaire annuellement pour la production de plastiques en plus de pouvoir suivre la croissance constante de leur production. Les plastiques conventionnels gagneraient donc à être biosourcés, puisque les produits fossiles sont non renouvelables et leur quantité est limitée.

Plus concrètement, les saccharides sont présents dans les microalgues, comme discuté précédemment. Leur utilisation permet de valoriser une partie inexploitée de la biomasse microalgale qui est employée majoritairement pour ses lipides. Les unités principales des polysaccharides microalgaux (amidon, cellulose, chitine, phycocolloïdes et  $\beta$ -glucanes) sont le glucose, le rhamnose, le xylose, le mannose. Leur proportion est comparable à celle des lipides microalgaux étant donné que les sucres représentent 10-60 % de la masse sèche microalgale [22,26,27,42,48,49]. La valorisation des monosaccharides constitue un défi étant donné qu'ils se retrouvent couramment sous forme d'hétéropolymères. Alors, il s'agira d'un mélange complexe une fois hydrolysé [26].

Les sucres microalgaux ne sont pas les seuls monosaccharides exploitables. Les monosaccharides sont également présents dans les plantes aromatiques, les acacias et les plants de bananes. Les saccharides végétaux sont présents, plus précisément, dans les fruits, les tiges, la gomme, les pétioles et/ou les feuilles. Les levures, les champignons et les animaux (tissus et fluides) contiennent aussi des saccharides [19,43,44]. Les monosaccharides animaux et végétaux majoritairement présents sont le rhamnose, le glucose,

le xylose, les acides uroniques, le galactose et l'arabinose [43]. Les résidus de culture (maïs, orge, riz, avoine, sorgho, pomme de terre, canne à sucre, blé et betterave), le bois (peuplier, eucalyptus, pin, épicéa, sapin, hêtre, chêne et cèdre), les pelouses et les résidus alimentaires (fruits et légumes) contiennent également des saccharides [19,20,43]. D'ailleurs, les pectines sont présentes en grande quantité dans les fruits et les légumes [50]. Comme mentionnée précédemment, l'exploitation des résidus constitue une alternative prometteuse pour un développement durable.

### 1.5.3 ACIDE D-GLUCARIQUE

Comme mentionné précédemment, plusieurs sucres sont présents dans la biomasse. Toutefois, pour ce projet, l'intérêt est porté sur la valorisation d'un sucre en particulier, soit l'acide D-glucarique (AG, Figure 7), un dérivé du glucose. Il est présent à l'état naturel dans divers fruits et légumes, mais seulement en faible quantité. Il peut toutefois être obtenu à partir de l'oxydation du glucose qui est disponible en grande quantité naturellement [45,46]. L'oxydation s'effectue principalement avec de l'acide nitrique, des microorganismes ou une molécule possédant un groupe nitroxyde [46,51]. Cependant, l'oxydation avec l'acide nitrique donne un rendement inférieur à 40 % et plusieurs sous-produits non désirés sont formés [45,46]. D'ailleurs, une température trop élevée décompose le glucose, mais une atmosphère inerte d'azote peut amoindrir cette réaction. Les oxydations produisent également des lactones de même qu'une dilactone à 5 membres, soit les formes cycliques de l'AG (Figure 7). Tous ces produits peuvent être valorisés lors de la même polymérisation [51].

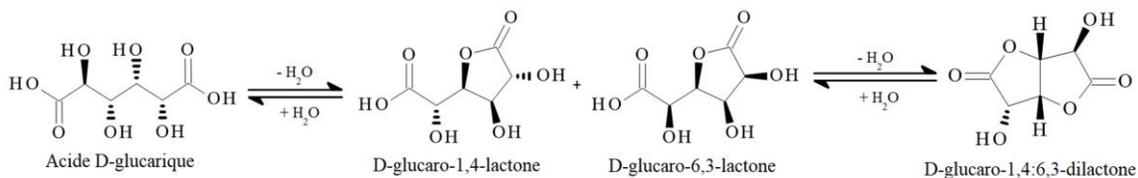


Figure 7 : Représentation de la structure de l'acide D-glucarique et de ses formes cycliques

La commercialisation de l'AG est jusqu'à présent non viable, puisqu'il est peu abondant naturellement et la difficulté de sa synthèse le rend trop coûteux. De plus, la dérivation de l'AG pur est encore limitée par la modification de ses groupes hydroxyles, puisque l'AG pur est seulement soluble dans les solvants polaires tandis que les dérivés sont à la fois solubles dans les solvants polaires et apolaires [45,46]. La recherche sur la synthèse de polymères à base d'AG est par conséquent moins importante comparativement aux autres acides aldariques. Cette classe de monosaccharides, dont fait partie l'AG, a la particularité de posséder un groupement acide carboxylique à chacune de leur extrémité au lieu de leur habituel groupement hydroxyle et carbonyle [45].

Néanmoins, ce sucre oxydé possède un très grand potentiel comme monomère pour la formation de polymères biosourcés par polycondensation. L'AG est prometteur en raison de sa bifonctionnalité, c'est-à-dire la présence d'acide carboxylique à chacune de ses extrémités, et des autres avantages déjà mentionnés accordés aux sucres [45,46]. D'ailleurs, il a été classé comme l'un des 12 principaux monomères à valeur ajoutée synthétisés à partir de sucres pour la formation de matériaux ou produits chimiques biosourcés [46]. L'AG peut être utilisé de diverses manières, puisqu'il permet de synthétiser des polyesters, des hydrogels, des polyuréthanes, des polyamides hydroxylés et des initiateurs. Ensuite, ces polymères peuvent être mis à profit dans une grande gamme d'applications allant de composites à matériaux cosmétiques ou biomédicaux [20].

#### *1.5.4 POLYMÈRES À PARTIR DE SUCRES*

##### **1.5.4.1 Polycarbonates**

Les monosaccharides permettent de synthétiser divers polymères qui possèdent chacun plusieurs applications. D'abord, il y a les polycarbonates qui sont utilisés habituellement pour fabriquer intégralement des tissus artificiels, des appareils médicaux et des systèmes d'administration de médicaments et de gènes. Les polycarbonates à base de sucres quant à eux possèdent, entre autres, une forte interaction avec un type spécifique de cellules

cancéreuses du foie, détiennent des capacités de liaison génétique et permettent une livraison ciblée de gènes aux hépatocytes [12].

L'utilisation du xylitol ou de l'arabinitol, qui ont leurs alcools secondaires méthylés, ainsi que du phosgène (hautement toxique) permet la synthèse de polycarbonates linéaires (1) [52]. Une méthode plus verte consiste à combiner un dérivé du glucose, l'isosorbide, au carbonate de diméthyle, ce qui engendre aussi la formation d'un polycarbonate AABB (2) par polycondensation [53]. La polymérisation par ouverture du cycle constitue une alternative, et ce, grâce à un dérivé du mannose et au CO<sub>2</sub>, entre autres, mais les masses moléculaires du polymère (3) sont moins élevées [54]. Les M<sub>n</sub> se situent entre 6 260-52 467 g/mol (Figure 8) [52–54].

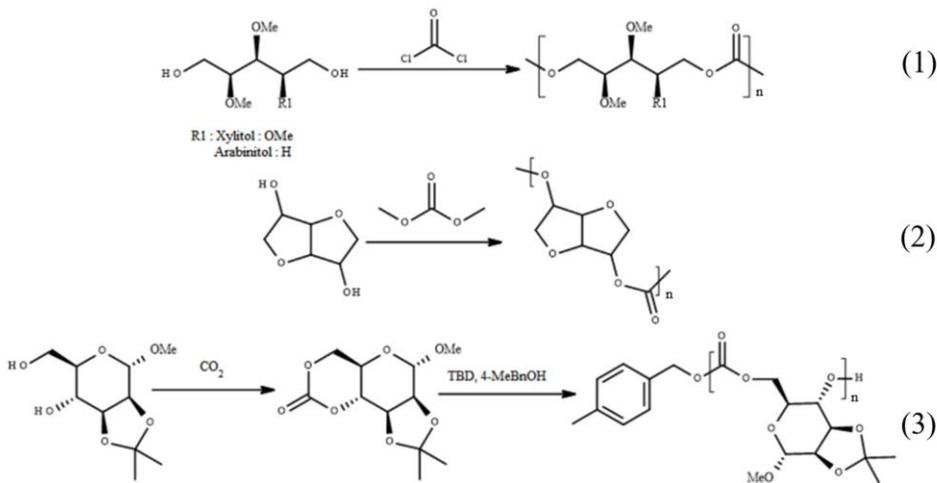


Figure 8 : Polycarbonates synthétisés à partir de sucres dérivés

#### 1.5.4.2 Polyuréthanes et polyurées

Ensuite, il y a les polyuréthanes et les polyurées. Ils sont utilisés majoritairement en ingénierie, en construction, comme textiles, matériaux isolants, élastomères, adhésifs et comme fibres [12,55]. Toutefois, l'emploi des polyuréthanes dans le domaine médical serait envisageable, car ils possèdent une faible toxicité ainsi qu'une structure versatile. Ils seraient

utilisés dans des systèmes d'administration de médicaments, comme pansements dermatologiques, comme matériaux hémocompatibles pour les cathéters et comme filtres dans les instruments et dispositifs biomédicaux. Les polyurées à base de sucres suscitent cependant moins d'intérêt pour le moment [12].

Les polymères discutés ci-dessous sont présentés dans la Figure 9. Les polyuréthanes linéaires AABB peuvent se former lors d'une polyaddition entre le xylitol et le 4,4'-méthylène-bis(isocyanate de phényle) ou le di-*tert*-butyl-4,4'-diphényle dicarbamate de méthyle (1). Le xylitol peut aussi réagir avec le diisocyanate d'hexaméthylène ou le dicarbamate d'hexaméthylène de diméthyle (2). Les  $M_n$  de ces deux polymères se situent entre 1 909-8 574 g/mol [55]. Par polycondensation, la synthèse du type AB peut s'effectuer à partir d'un dérivé aminé et méthylé du sorbitol, mais la  $M_n$  est en dessus de 4 500 g/mol (3) [56]. Des polyurées AABB peuvent être synthétisés par polyaddition entre un dérivé diaminé et acétalisé du mannose et le 4,4'-méthylène-bis(isocyanate de phényle) (4) ou le diisocyanate d'hexaméthylène (5), ce qui génère des  $M_n$  entre 1 667-25 045 g/mol [55]. Les polyuréthanes ainsi que les polyurées peuvent aussi être synthétisés à partir d'acides aldoniques aminés et d'alditols diaminés bicycliques [12,30].

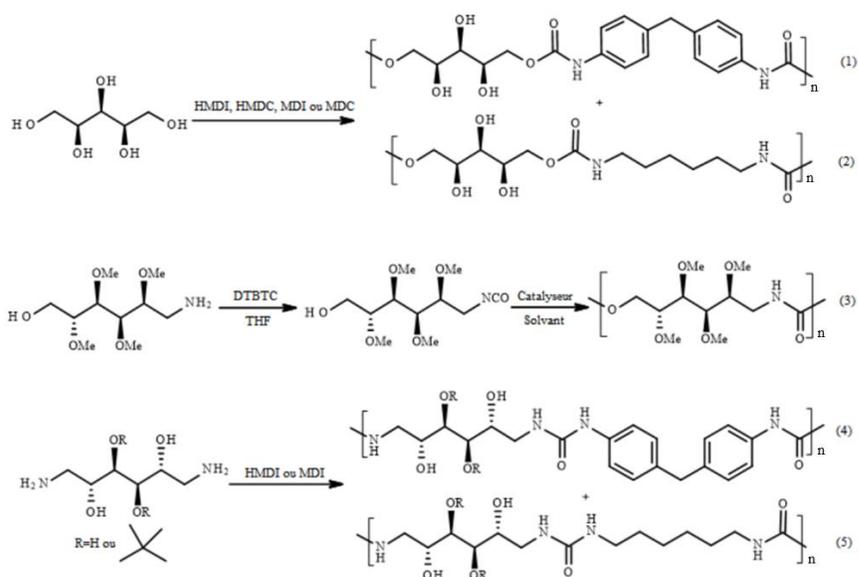


Figure 9 : Polyuréthanes et polyurées synthétisés à partir de sucres dérivés

### 1.5.4.3 Polyesters

L'un des derniers types de polymères formés à partir de monosaccharides sont les polyesters. C'est la première classe de polymères synthétiques obtenus par condensation, et ce, dès les années 1930. Les polyesters possèdent une immense diversité et une grande polyvalence. Ils sont utilisés, entre autres, comme matrice biomédicale labile, cristal liquide, fibre et comme matériaux de performance résistant à la température [30]. Leur aspect dégradé est intéressant dans le domaine biomédical comme pour les sutures, les broches osseuses, les extenseurs vasculaires et les matrices d'administration de médicaments. Il est également nécessaire qu'ils soient biocompatibles, peu toxiques, stérilisable et complètement absorbables. Les polyesters dégradables doivent aussi posséder un taux de perte de résistance contrôlé et une durée de conservation raisonnable [4,15,30].

Les polyesters linéaires sont l'un des matériaux biodégradables les plus prometteurs à court terme [4]. Il en existe deux types, soit le poly(acide hydroxy) et le poly(alkylène dicarboxylate) (Figure 10). Le premier (type AB) est formé par l'ouverture du cycle d'une lactone ou par polycondensation avec un acide aldonique. La synthèse du second (type AABB) est réalisée par polycondensation entre un alditol (abondant naturellement) et un acide aldarique. Cette synthèse crée un sous-produit : l'eau [12,13,30]. Un chlorure d'acyle (réaction de Schotten-Baumann) ou un ester (transestérification) peut remplacer la fonction acide carboxylique de l'acide aldarique, ce qui génère, respectivement, en guise de sous-produit de l'acide chlorhydrique ou un alcool [30]. Les polyesters aromatiques (synthétisés comme type AABB) détiennent de meilleures performances mécaniques. Cependant, ils sont moins biodégradables [12,30].

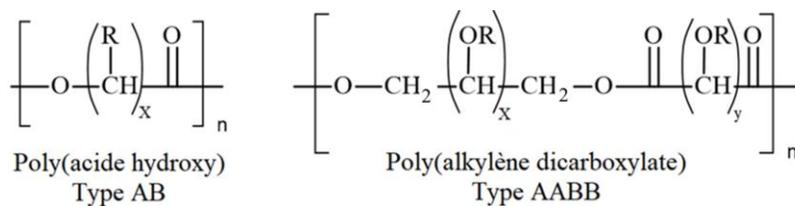


Figure 10 : Représentation structurale générale des deux types de polyesters linéaires existants

Par contre, dans le cas des polyesters aliphatiques, la décomposition des monomères de même que les réactions secondaires sont un problème assez important. Les méthodes conventionnelles pour favoriser l'équilibre vers la polycondensation ne conviennent donc généralement pas [13]. L'élimination du sous-produit est l'un des plus gros défis de cette synthèse [29]. Les polyesters aliphatiques détiennent une masse moléculaire modérée, mais qui peut être augmentée par des méthodologies d'extension de la chaîne. Ils possèdent souvent une structure irrégulière, ce qui mène à un faible degré de cristallinité et à de faibles propriétés mécaniques et thermiques [12,30].

Les polyesters discutés ci-dessous sont présentés dans la Figure 11. Concrètement, un polyester de type AABB peut être synthétisé à partir du mannitol (Man) acétalisé et d'un dérivé diestérifié de l'acide succinique (1). La  $M_n$  obtenue était de 13 300 g/mol [57]. La dérivation de l'acide tartrique (AT) en diol, suivi de sa protection avec des acétals et sa réaction avec un chlorure d'acyle génère des polyesters de 5 400 ou 8 800 g/mol (1) [58]. L'utilisation du même type de protection sur un dérivé diestérifié de l'acide galactarique (Gal) ou tartrique combiné à l'utilisation de diols simples conduit à la formation de polyesters entre 3 800-18 000 g/mol (2) [58,59]. L'acétylation des alcools secondaires d'un dérivé de l'AG (chlorure d'acyle) permet d'obtenir des polyesters entre 100-300 g/mol avec un diol simple (3) [46]. Aussi, un dérivé diestérifié de l'acide galactarique ou arabinique (Ara) méthylé peut réagir avec du 1,4-butanediol pour former des polyesters de 9 600 ou 13 400 g/mol (4) [60]. L'utilisation du galactitol ou du mannitol et d'un dérivé de l'acide galactarique ou mannarique (chlorure d'acyle) tous méthylés permet de former des polyesters entre 5 600-29 000 g/mol (5) [61,62]. L'acide tartrique non protégé et combiné à un diol simple permet de synthétiser des polyesters entre 1 300-9 700 g/mol (6) [63].

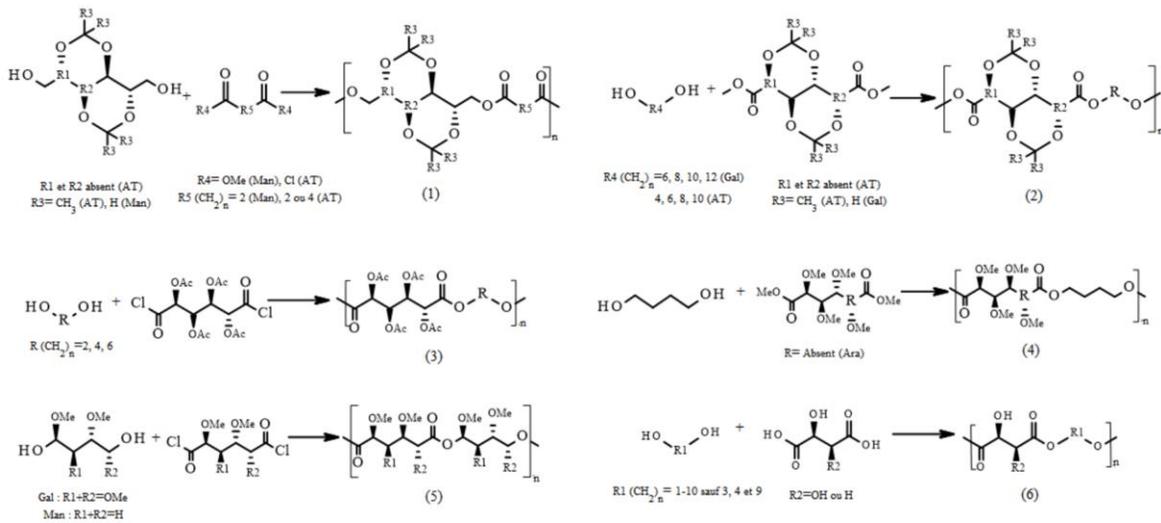


Figure 11 : Polyesters synthétisés à partir de sucres dérivés

#### 1.5.4.4 Polyamides

Enfin, il y a les polyamides comme le nylon qui est l'un des polymères les plus importants synthétisé par condensation. Il est largement utilisé dans l'industrie pour le moulage par injection et comme film ou fibre dû à ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques [12]. Les autres polyamides sont employés dans le domaine de l'automobile, du sport, de l'électricité, du loisir, de l'électronique et pour différents autres biens de consommation [9].

Les polyamides discutés ci-dessous sont présentés dans la Figure 12. L'obtention de polyamides AABB par polycondensation peut s'effectuer selon diverses procédures. D'abord, certaines recherches ont fait réagir le galactose, le glucose, le xylose ou le mannose diestérifié sans avoir protégé les alcools secondaires. Ces sucres ont réagi avec des diamines simples ou des diamines ayant un phényle, des fonctions éthers, une chaîne aliphatique ou une amine secondaire ou tertiaire en milieu de chaîne. Les polyamides (1) formés possèdent des  $M_n$  allant de 702-31 298 g/mol [51,64–68]. La non-protection des groupes hydroxyles peut toutefois occasionner des réactions secondaires.

Par ailleurs, l'utilisation d'acétyles (composés d'un méthyle, d'un propyle, d'un phényle ou d'un 3,5-diméthylphényle) pour protéger un dérivé diestérifié (avec du pentachlorophénol ou du pentafluorophénol) de l'acide tartrique a été réalisé. Aussi, la dérivatisation de l'AG en chlorure d'acyle et sa protection avec un acétyle (constitué seulement d'un méthyle) ont déjà été effectuées. Les diamines utilisées sont simples ou comportent un phényle. Les polyamides (2) formés détiennent des  $M_n$  entre 1 300-20 000 g/mol [45,46,69]. Par contre, une réaction secondaire peut survenir, car les diamines peuvent réagir également avec les acétyles.

Les acétals, ayant comme substituants des hydrogènes, des méthyles, un cyclohexane, un benzyle ou un fluorobenzyle, permettent également de protéger les alcools secondaires. L'acide galactarique ou sa dérivatisation en ester d'éthyle permettent de synthétiser des polyamides (3) entre 2 100-36 000 g/mol. Les diamines utilisées sont des diamines simples ou avec des cycles aromatiques ou aliphatiques [70,71].

La méthylation de l'arabinose, du xylose, du mannose ou du galactose diestérifié, grâce au pentachlorophénol, combiné à des diamines simples ou un dérivé diaminé de lui-même permet la synthèse de polyamides (4) entre 19 200-124 409 g/mol. Cette synthèse est également possible en remplaçant le mannose diestérifié en un autre dérivé (chlorure d'acyle) [62,72-75]. L'acide gluconique aminé ou son lactame tout méthylé permettent de synthétiser un polyamide de type AB possédant une masse moléculaire de 67 000 g/mol [76]. Les mêmes monosaccharides aminés que les polyuréthanes et les polyurées sont utilisables pour la synthèse de polyamides [12,30].

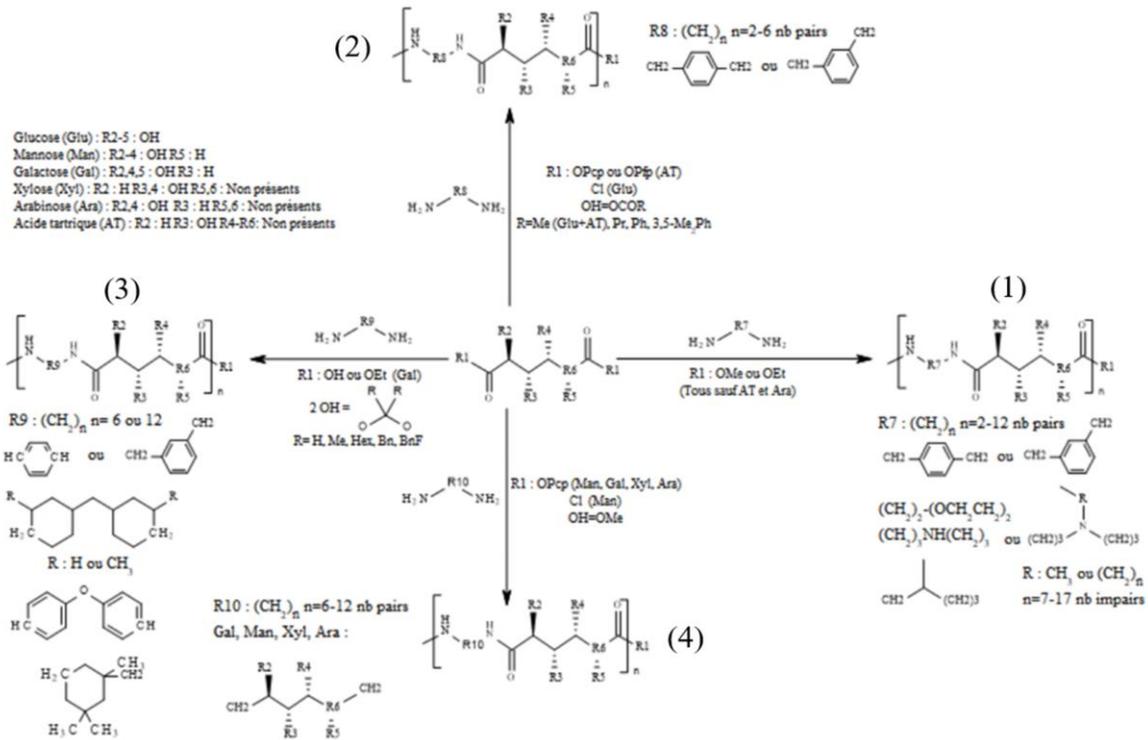


Figure 12 : Polyamides synthétisés à partir de sucres dérivés

### 1.5.4.5 Les autres types de polymères

Les sucres permettent également la synthèse de polymères comportant plusieurs groupes fonctionnels au sein de la chaîne principale. Les poly(ester amide)s possèdent une bonne endurance mécanique de même que thermique et de bonnes propriétés de transformation grâce aux liaisons amides. Ils présentent également une bonne flexibilité, solubilité et biodégradabilité en raison des liaisons ester hydrolysables [12,30]. Cette liaison est surtout hydrolysable lorsque la chaîne de carbones est relativement courte entre les liaisons ester. Cette biodégradabilité est intéressante pour les applications où l'impact environnemental est important comme les emballages, les articles jetables et les films de paillage agricole [4,30]. Ce type de polymère vise également des applications biomédicales

[4,12]. Les sucres permettent aussi de synthétiser des polyéthers, des poly(éther ester)s, des poly(ester carbonate)s, des poly(ester anhydride)s et des poly(ester uréthane urée)s [12,30].

#### 1.5.5 GROUPEMENTS PROTECTEURS

Les polymères conventionnels nécessitent généralement moins de protection, car leurs monomères possèdent moins de fonctions réactives que les sucres. Par conséquent, les fonctions hydroxyles secondaires des sucres sont habituellement protégées avec des méthyles, des benzyles ou des acétals pour éviter des réactions secondaires [12,13]. L'utilisation de groupements méthyles (méthylation) est en plus l'une des méthodes de protection les plus simples. D'ailleurs, la méthylation a été utilisée pour synthétiser toutes les principales catégories de polymères qui ont été présentées. Le groupement protecteur est très réactif étant donné qu'il n'est pas encombré. Ensuite, la protection est peu réactive et donc difficile à retirer. L'iodométhane (MeI) est fréquemment utilisé pour méthyler, car l'iodure, une base faible, est un très bon groupement partant. Pour favoriser la méthylation, il faut utiliser une base forte, un solvant polaire aprotique, éliminer rapidement l'acide conjugué de la base et avoir des conditions réactionnelles anhydres [77].

Une per-*O*-méthylation des sucres peut cependant s'avérer compliquée. L'utilisation du MeI, de l'oxyde d'argent (base faible) ainsi que du méthanol (réagit avec MeI) engendre une méthylation partielle, bien que le DMSO ou le *N,N*-diméthylformamide (DMF) peuvent améliorer le rendement. Effectuer la réaction dans une solution aqueuse en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfate de diméthyle (réagit avec NaOH et l'eau) cause le même problème [44,77–79]. La méthylation est également partielle lorsqu'une solution de méthanylsulfonyleméthane de sel (base produite en déprotonant le DMSO avec de l'hydrure de sodium, de potassium ou de lithium) et du MeI sont utilisés. De même, l'air, l'humidité et le CO<sub>2</sub> sont à éviter lors de la déprotonation du DMSO [44,77,78]. Aussi, la grosseur de l'anion de la base la rend moins nucléophile [77]. L'utilisation d'hydrure de sodium comme base améliore le rendement [44,77,78].

L'utilisation du NaOH en excès, du MeI et du DMSO permet de méthyler complètement les sucres tout en ne créant pas de sous-produits (Figure 13). Cette méthode est autant rapide et n'est pas sensible à l'humidité. Pour limiter la formation de sous-produits, les conditions réactionnelles ne doivent pas être anhydres (ajout d'un peu d'eau) et le MeI doit être ajouté en dernier sinon les alditols ainsi que les acides uroniques s'oxydent. Le DMF ou le *N,N*-diméthylacétamide (DMA) ne créent pas de sous-produits, mais la réaction est moins rapide et le rendement est plus faible [44,77,78]. La méthylation peut aussi s'effectuer en utilisant de l'oxyde d'aluminium et du sulfite de diméthyle sous atmosphère inerte, mais plusieurs autres méthodes existent [80].

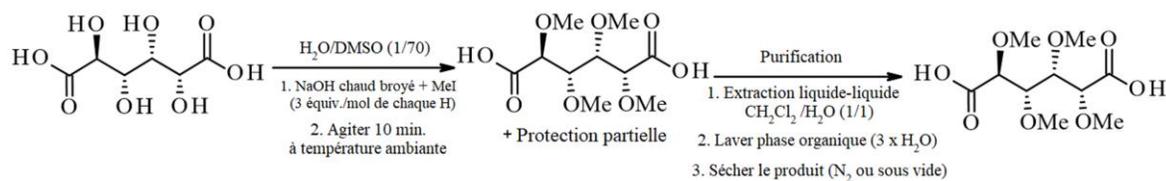


Figure 13 : Protection des alcools secondaires de l'acide D-glucarique

La protection des alcools secondaires du sucre, lorsque celui-ci est un diol, peut être évitée lors de la formation de polyesters par l'utilisation d'enzymes comme les lipases. Ces enzymes réagissent sélectivement avec les hydroxyles primaires du diol [13,30]. Dans le cadre de cette étude, soit la synthèse de polyamides linéaires à haute masse moléculaire à partir de sucres, la synthèse peut s'effectuer aussi relativement facilement sans protection des groupements alcool. Les amines réagissant presque exclusivement étant donné qu'elles sont plus nucléophiles. La protection des monomères peut rendre leur synthèse longue, engendrer des coûts élevés et un rendement global modeste. Le polyamide sera donc compétitif et pourra être utilisé dans des domaines conventionnels [4,12–14,30].

## **1.6 VALORISATION DE L'ACIDE D-GLUCARIQUE PAR LA SYNTHÈSE D'UN POLYAMIDE : MISE EN CONTEXTE, OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES**

### **1.6.1 MISE EN CONTEXTE**

L'utilité et la polyvalence des plastiques ne sont plus à démontrer. Leur omniprésence cause toutefois des problèmes majeurs au niveau de la santé animale et humaine ainsi qu'au niveau de l'environnement. D'abord, plusieurs millions de tonnes de déchets de plastique ne sont aucunement gérés et se retrouvent dans l'environnement, particulièrement dans l'eau. Les organismes marins peuvent être blessés par ces déchets et ils peuvent aussi ingérer des particules de plastique (MPs/NPs) provenant de la dégradation des déchets. Ces particules remontent ensuite la chaîne alimentaire jusqu'à l'humain. D'un autre côté, les techniques de gestion des déchets de plastiques ne sont pas pour autant exemptes de défauts. Elles dégradent très lentement le plastique, rejettent des polluants dans l'atmosphère ou sont très coûteuses à utiliser. La production du plastique est également néfaste pour l'environnement et la santé, puisque la matière première utilisée est les produits fossiles.

Plusieurs alternatives existent pour atténuer les effets dommageables des plastiques. L'utilisation de plastiques biodégradables permet de gérer de façon plus verte et abordable les déchets de plastiques tout en accélérant leur dégradation. Le recyclage des plastiques permet, quant à lui, de diminuer considérablement les déchets en réutilisant à maintes reprises la même matière première pour former divers polymères. Enfin, l'utilisation de la biomasse (polymères biosourcés) permet d'employer une matière première plus respectueuse de l'environnement et qui favorise le développement durable. Cette dernière alternative offre également la possibilité de valoriser les diverses classes de molécules, comme les sucres dans le cadre de ce projet, qui composent les tonnes de biomasses inexploitées. La synthèse d'un polymère biosourcé est donc la voie favorisée pour ce projet, mais il n'est pas exclu que le caractère amphiphile (solubilité dans solvants de polarité diverse) du polymère synthétisé permette une biodégradation et/ou un recyclage du polymère. Ce caractère amphiphile est causé par la polarité du sucre et l'apolarité de la diamine (HMDA) qui seront utilisés.

L'acide D-glucarique a été choisi pour ce projet, car les sucres ont l'avantage d'être la bioressource renouvelable la plus abondante sur Terre, ce qui les rend abordables. De même, leurs multiples groupements fonctionnels modifiables permettent de contrôler leur structure et leurs propriétés, ce qui permet d'obtenir des polymères variés ainsi que biodégradables, biocompatibles, non toxiques et amphiphiles. L'utilisation d'un dérivé du glucose pour la synthèse d'un polymère permettra, à plus long terme, de valoriser une classe de molécules grandement présente dans les sous-produits de la biomasse (alimentaire, agricole ou forestier) et plus particulièrement celle microalgale.

Il a été démontré que les sucres permettent de synthétiser différents types de polymère. Néanmoins, ce projet se focalisera sur la synthèse d'un polyamide linéaire, puisque les polyamides possèdent une bonne endurance mécanique et thermique de même que de bonnes propriétés de transformation. De plus, les polyamides sont importants commercialement. Le HMDA permet d'assurer la linéarité du polymère et de s'affranchir de la protection des groupes hydroxyles secondaires du sucre, puisque les amines possèdent une plus grande réactivité. Cette non-protection et l'absence de solvant lors de la synthèse du polymère se démarquent de la littérature et permettent d'avoir une synthèse plus rapide, simple, verte et abordable.

La polymérisation par étapes a été choisie pour la synthèse du polyamide, puisqu'elle permet d'obtenir un polymère avec des performances mécaniques élevées (stabilité thermique, sa rigidité ou sa dureté). Le polyamide est aussi un des types de polymère qui utilise le plus la polycondensation pour être synthétisé. La polymérisation par étapes a également été sélectionnée en raison de la bifonctionnalité de l'AG. Cette polycondensation se distingue par la non-nécessité d'éliminer le sous-produit (éthanol) de la réaction, ce qui diminue la décomposition des monomères étant donné que souvent des conditions difficiles sont utilisées pour l'éliminer. L'éthanol n'a pas besoin d'être éliminé, puisque la liaison amide est très difficile à briser en raison de la résonance importante des électrons de l'atome d'azote avec le groupement carbonyle, ce qui rend la liaison N-C partiellement double. La difficulté de cette hydrolyse est causée par la facilité qu'a l'atome d'azote à partager ses

électrons (doublet non liant). L'électronégativité de l'azote étant assez basse pour permettre ce partage. Les ponts hydrogène qui se forment entre les chaînes compliquent aussi l'hydrolyse. Il est aussi à noter que le sous-produit formé est non toxique. La présence de composés cycliques du sucre pendant la polymérisation (polyaddition par ouverture du cycle) va permettre également d'augmenter la vitesse de réaction, puisque ces composés sont généralement plus réactifs que ceux linéaires.

### **1.6.2 OBJECTIF GÉNÉRAL**

1) Valoriser la biomasse par la synthèse et la caractérisation d'un polyamide biosourcé et polyhydroxylé à partir d'un dérivé du glucose.

### **1.6.3 OBJECTIFS SPÉCIFIQUES**

**1.1)** Développer une procédure de polycondensation et de polyaddition simple, rapide et verte en tenant compte des limitations des polymérisations par étapes. Développer une procédure qui permet la synthèse d'un polyamide linéaire, biodégradable et/ou recyclable à haute masse moléculaire en utilisant l'hexaméthylènediamine et les formes linéaires et cycliques non protégées, au niveau des hydroxyles, du dérivé estérifié de l'acide D-glucarique.

**1.2)** Caractériser la structure du polyamide par spectroscopie IR et RMN  $^1\text{H}$ . Étudier ses propriétés physico-chimiques telles que sa masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) par RMN  $^1\text{H}$  ainsi que sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ), sa température de fusion ( $T_m$ ) et son enthalpie de fusion ( $\Delta H_m$ ) par DSC. Étudier sa stabilité thermique par TGA.

**1.3)** Étudier l'influence des conditions réactionnelles, soit la température et le temps, sur les propriétés physico-chimiques du polyamide.

#### **1.6.4 HYPOTHÈSES**

**1.1.1)** L'absence de solvant lors de la polymérisation et la non-protection des groupes hydroxyles secondaires du sucre permettra une synthèse rapide, simple et verte du polyamide.

**1.1.2)** Le polyamide sera linéaire même en l'absence de protection étant donné que les amines sont plus réactives que les alcools secondaires du sucre.

**1.1.3)** Le sous-produit (éthanol) de la polycondensation ne nuira pas au taux de conversion de la réaction, car le lien amide est difficile à briser, puisque la liaison N-C est partiellement double.

**1.1.4)** La présence de composés cycliques permettra une polymérisation rapide.

**1.1.5)** La procédure de polymérisation devrait demeurer applicable, peu importe la provenance des saccharides. Cependant, l'utilisation des sucres microalgaux reste l'une des voies de valorisation les plus prometteuses.

**1.1.6)** Le caractère amphiphile du polyamide, en raison des nombreux groupements polaires hydroxyles non protégés provenant du saccharide et de la chaîne aliphatique apolaire de la diamine, le rendra facilement recyclable et/ou biodégradable dû à une solubilisation aisée dans des solvants de polarité diverse. L'impact sur l'environnement de même que la santé humaine demeurera par conséquent minime. Cependant, la dégradation (perte des groupements hydroxyles) du sucre diminuera la solubilité du polyamide dans les solvants polaires.

**1.2.1)** La fonction ester qui est facilement identifiable en IR et les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène du sucre, qui sont caractéristiques en RMN  $^1\text{H}$  s'il y a formation de polyesters, permettront de s'assurer de la linéarité du polyamide.

**1.2.2)** Le ratio entre les intégrales des hydrogènes à l'extrémité de la chaîne et les intégrales des hydrogènes dans l'unité de répétition permettra de déterminer  $M_n$  et  $DP_n$ .

**1.3.1)**  $M_n$ ,  $DP_n$ ,  $\Delta H_m$  et  $T_m$  augmenteront lorsque la température et le temps vont augmenter.  $T_g$  pourrait être inversement proportionnel au temps et à la température si par exemple il y a présence d'eau dans le polyamide. Sinon, il va aussi être directement proportionnel.



## **CHAPITRE 2**

### **VALORISATION DE L'ACIDE D-GLUCARIQUE PAR UNE SYNTHÈSE RAPIDE, SIMPLE ET VERTE DE POLYAMIDES LINÉAIRES ET NON PROTÉGÉS À PARTIR D'UN DÉRIVÉ ESTÉRIFIÉ**

Cet article intitulé « *D-glucaric acid valorization by the fast, simple, and green synthesis of unprotected, linear polyamides from an esterified derivative* », fut corédigé par moi-même de même que par les professeurs Jonathan Gagnon et Jean-Sébastien Deschênes. L'article sera soumis éventuellement dans *Polymer Chemistry*, un journal de la *Royal Society of Chemistry*. En tant que premier auteur, ma contribution à ce travail fut la recherche sur l'état de l'art, le développement de la méthode, l'exécution des expériences en laboratoire et la rédaction de l'article. Le professeur Jonathan Gagnon, deuxième auteur, a fourni l'idée originale, il a aidé au développement de la méthode ainsi qu'à la révision de l'article. Le professeur Jean-Sébastien Deschênes, troisième auteur, a aidé à la révision de l'article.

## 2.1 RÉSUMÉ

Les monosaccharides sont des composés polyvalents qui sont abondants dans la partie inexploitée de la biomasse. La synthèse sans solvant d'un polyamide linéaire et polyhydroxylé à partir du D-glucarate de diéthyle non protégé (obtenu à partir de l'acide D-glucarique, un dérivé du glucose, avec rendement élevé) offre une nouvelle voie de valorisation pour ces résidus pour la formation de polyamides. Des dérivés linéaires et cycliques (lactone à 5 membres) ont été synthétisés. Un excès de HMDA (10/1) a permis de synthétiser les monomères. Les polyamides ont été synthétisés avec un rapport de 1:1 (HMDA/glucarate de diéthyle) et caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et IR. Les rendements étaient compris entre 67 et 94 %. Plusieurs températures (80, 95, 110 et 125 °C) et temps (0,5 ; 3,5 et 27,5 h) ont été étudiés. Avec des conditions réactionnelles optimisées, il est possible de préparer du poly(hexaméthylène D-glucaramide) avec une masse moléculaire de 4 108 g/mol (14 unités répétitives ; RMN  $^1\text{H}$ ) et une température de transition vitreuse de 46 °C (DSC). L'analyse TGA de ce produit a révélé des pertes de masse importantes à 230 °C (34 %) et 455 °C (47 %). Les autres polyamides préparés ont une masse comprise entre 1 862 et 3 466 g/mol avec une température de transition vitreuse comprise entre 44 et 54 °C. Les polyamides sont linéaires (aucune formation de polyesters), principalement cristallins, modérément solubles dans le DMSO et partiellement décomposés. La synthèse rapportée ici est plus simple, plus rapide et plus écologique que les méthodes rapportées précédemment. De plus, les conditions optimales peuvent donner un degré de polymérisation plus élevé ou similaire et la protection des alcools n'est pas nécessaire.

## 2.2 D-GLUCARIC ACID VALORIZATION BY THE FAST, SIMPLE, AND GREEN SYNTHESIS OF UNPROTECTED, LINEAR POLYAMIDES FROM AN ESTERIFIED DERIVATIVE

Maxime Lévesque Riopel<sup>1</sup>, Jonathan Gagnon<sup>1\*</sup>, Jean-Sébastien Deschênes<sup>2</sup>

1. Département de biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski (Québec) G5L 3A1, Canada

2. Département de mathématiques, informatique et génie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski (Québec) G5L 3A1, Canada

\*Corresponding author: jonathan\_gagnon@uqar.ca

### 2.2.1 ABSTRACT

Monosaccharides are versatile compounds that are abundant in the unexploited part of biomass. The neat synthesis of a polyhydroxylated, linear polyamide from unprotected diethyl D-glucarate (obtained in high yield from D-glucaric acid, a glucose derivative) yields a novel way of valorisation for these residues to form polyamides. Linear and cyclic (5-membered ring lactone) derivatives were synthesized. An excess of 1,6-hexanemethylenediamine (HMDA, 10/1) allowed to prepare monomers. The polyamides were synthesized with a molar ratio of 1:1 (HMDA/diethyl D-glucarate) and characterized by <sup>1</sup>H NMR and IR. Yields range from 67-94%. Several temperatures (80, 95, 110 and 125°C) and times (0.5, 3.5 and 27.5 h) were studied. With optimized reaction conditions (**13a**), poly(hexamethylene D-glucaramide) with a molar mass of 4108 g/mol (14 repeating units; <sup>1</sup>H NMR) and a glass transition temperature of 46°C (DSC) can be prepared. TGA analysis of this product caused significant mass losses at 230°C (34%) and 455°C (47%). Other prepared polyamides (**13b-13f**) range from 1862 to 3466 g/mol with glass transition temperature between 44 and 54°C. The polyamides are linear (no polyesters formed), moderately soluble in DMSO, mostly crystalline, and partially decomposed. The synthesis reported herein is simpler, faster and greener than previously reported methods. Moreover, optimal conditions can yield a higher or similar degree of polymerization and protecting alcohol group is unnecessary.

Keywords: monosaccharide, unprotected D-glucaric acid, valorization, HMDA, neat polymerization, green synthesis, bio-based polyamide, linear polymer

### 2.2.2 INTRODUCTION

Biomass is an important resource that is not often used to its full potential, especially when it comes to its carbohydrate content [19,20,43]. However, most carbohydrates can be easily transformed into polymers, therefore replacing non-renewable sources, like fossil products, as primary reagents.

Due to their higher polarity and their chemical groups, bio-based polymers are potentially more recyclable and biodegradable than conventional polymers, thus reducing the environmental and health impacts of plastics [5–8,14]. Plastics are essential due to their many commercial advantages and uses. However, waste management techniques [landfilling (78%), incineration (12%), or recycling (10%)] and the occurrence of plastics in the environment, particularly in water [150 million tons (Mt), 6-12 Mt/year, and 250 Mt estimated for 2025], are major concerns [1–9]. With constant increase in global production of conventional plastics (360 Mt in 2018 and an estimate of 500 Mt in 2025), the development of bio-based alternatives is crucial for environmental purposes [1,2,5–8]. In 2019, bio-based polymers represented only 1% of global annual plastic production, and only 54% of these were biodegradable [9,18,21]. Bio-based polymers from renewable resources are more sustainable and much closer to carbon neutrality than conventional polymers [1,8,14,19,20]. Additionally, these materials can eventually biodegrade, which requires little energy and mild conditions. Bio-based, non-biodegradable polymers could replace conventional plastics used in long-lasting applications, while bio-based and biodegradable polymers could replace single-use plastic items [9].

Monosaccharides are the main component of lignocellulosic biomass, which is the most abundant renewable resource on Earth (180-200 billion tons/year) [12,19,20,42,43]. Carbohydrates are found in plants, yeast, fungi, animals, crop residues, wood, grasses, and food waste [19,20,43,44]. Moreover, monosaccharides have multiple functional groups that can be used to facilitate their transformation. The diversity of their stereochemical, physical, and chemical properties can also lead to polymers with interesting optical, biological, and

medical properties [12,13,44,45]. Amphiphilic, nontoxic, and biocompatible polymers such as polycarbonate, polyurethane, polyurea, polyester, and polyamide are examples [12,45,46]. The polyamides, which are used in many industrial sectors, possess good mechanical and thermal properties, partly due to hydrogen bonding involving the amide group. An example of these is nylon, synthesized by a simple condensation process and renowned for its strength [9,12]. For their interesting characteristics and commercial importance, polyamides are the subject of this study.

D-glucaric acid (GA) is naturally present in small amount into fruits and vegetables, but can also be obtained by oxidation of glucose with nitric acid or by microorganisms. The derivatization of GA is complexified by its low solubility in apolar solvents, which limits research on the synthesis of GA-based polymers to other aldaric acids. Nevertheless, this sugar has great potential to form bio-based polymers by polycondensation, notably due to its bifunctionality [45,46]. In fact, GA has been identified as one of the top 12 value-added monomers synthesized from sugars for the formation of bio-based materials or chemicals [46]. Finally, GA is versatile, since it allows synthesizing polyesters, hydrogels, polyurethanes, hydroxylated polyamides and initiators [20].

Some polycondensation procedures for the synthesis of polyamides with HMDA using alcohol-protected GA or unprotected GA have been reported in literature. Protection of alcohol groups involved acetylation, acetalization, and methylation of D-glucaric acid, representing an additional reactional step, undesired reactions, and a long reaction time. When unprotected GA or GA-protected derivatives were condensed with HMDA, polyamides with molecular weights ( $M_n$ ) between 882-30,876 g/mol (3-89 repeating units), and glass transition temperature ( $T_g$ ) between 69-105°C were obtained [46,51,64,66,68,70,71,75].

The object of the study reported in this paper aims to valorize D-glucaric acid by synthesizing and characterizing a bio-based and polyhydroxylated polyamide. This will be achieved by developing a new simple, fast, and green polymerization procedure for the

synthesis of a linear, unprotected, biodegradable and/or recyclable, high molecular weight polyamide. Polyamide structure, physicochemical properties, and the influence of reactional conditions on these properties will be studied.

### 2.2.3 EXPERIMENTAL SECTION

#### 2.2.3.1 Materials

Calcium D-saccharate tetrahydrate, acetone, anhydrous ethanol, HMDA as well as sulfuric acid and trifluoroacetic acid were purchased, respectively, from Sigma-Aldrich, CFS Chemicals, Commercial Alcohols, and Fisher Scientific. DMSO-d<sub>6</sub> and D<sub>2</sub>O were obtained from Cambridge Isotope Laboratories Inc. Distilled water was used. All products were used as received.

#### 2.2.3.2 Synthesis

##### 2.2.3.2.1 Synthesis of D-glucaric acid (2)

The synthesis was adapted from the literature [81]. Calcium D-saccharate tetrahydrate (5.00 g, 15.6 mmol) was added to 15.5 mL water/acetone (10:90, v/v) solution. After, 0.87 mL (15.6 mmol) sulfuric acid was added dropwise at rt. The white suspension was stirred during 4 h at reflux followed by 2 h at rt. The suspension was filtered and the precipitate was washed three times (5 mL) with the water/acetone solution. The product was dried under vacuum, leading to a white viscid substance (91%). IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3396 (OH stretch); 2986, 2940, and 2914 (CH stretch); 1775 and 1732 (C=O stretch); 1648 (COO<sup>-</sup> stretch); 1418 (CH<sub>2</sub> bend); 1369 and 1340 (CH<sub>3</sub> bend); 1259, 1079, and 1013 (C-O stretch). <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) of D-glucaric acid,  $\delta$  (ppm): 1.22 (t, 3H, J=7.3, CH<sub>3</sub>); 3.92 (m, 1H, H-3); 4.08 (m, 1H, H-4); 4.19 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 4.32 (m, 1H, H-2); 4.44 (d, 1H, J=3.2, H-5); 4.56 (dd, 1H, J=8.4, 12.2, CH lactone); 4.62 (m, CH lactone); 4.68 and 5.09 (m, 2H, CH lactone).

#### 2.2.3.2.2 Synthesis of diethyl D-glucarate (5)

D-glucaric acid (2.00 g, 9.94 mmol) was added to a mixture of ethanol (47 mL) and trifluoroacetic acid (0.23 mL, 3.00 mmol). The solution was stirred and heated to reflux for 24 h. Residual water was evaporated for 30 min at reflux, followed by all volatiles at low pressure. The product was dried under vacuum, leading to a white-yellow solid (95%). IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3416 (OH stretch); 2981, 2938, and 2909 (CH stretch); 1779 and 1729 (C=O stretch); 1467 and 1446 ( $\text{CH}_2$  bend); 1394 and 1370 ( $\text{CH}_3$  bend); 1214, 1085, and 1015 (C-O stretch).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) of diethyl D-glucarate,  $\delta$  (ppm): 1.26 (t,  $J=7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 4.24 (m, 6H,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ); 4.65 (m, 3H, CH lactone); and 4.70 (m, 1H, CH lactone).

#### 2.2.3.2.3 Synthesis of hexamethylene D-glucaramide (9-10)

The synthesis was adapted from the literature [82]. Diethyl D-glucarate (30.3 mg, 0.128 mmol) and HMDA (148 mg, 1.28 mmol) were gradually heated to  $110^\circ\text{C}$  for approximately 1 h under a nitrogen atmosphere. The temperature and nitrogen flow were maintained for 2.5 h, followed by 24 h under vacuum. A liquid-liquid extraction was performed with water (10 mL) and dichloromethane ( $5 \times 10$  mL). The aqueous phase was collected and evaporated. The product was dried under vacuum, resulting in a yellow viscous liquid. IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3335 and 3282 (OH,  $\text{NH}_2$ , NH stretch); 3055 (NH bend); 2929 and 2857 (CH stretch); 1635 (C=O stretch); 1538 (NH bend); 1463 and 1440 ( $\text{CH}_2$  bend); 1378 ( $\text{CH}_3$  bend); 1309 (C-N stretch); 1080 and 1059 (C-O stretch); and 725 ( $4 \times \text{CH}_2$  rock).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) of poly(glucaramide) (PGA)-HMDA-1/10,  $\delta$  (ppm): 1.36 (m, H-4'); 1.41 (quintet,  $J=7.0$ , H-5'); 1.51 (quintet,  $J=7.0$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ); 1.59 (quintet, 2H,  $J=7.0$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ ); 2.88 (t, 2H,  $J=7.5$ ,  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ); 3.21 (m,  $J=6.5$ ,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ); 3.92 and 4.05 (m, CH); 4.18 (dd,  $J=14.4$ , 6.0, CH); 4.25 (dd,  $J=8.4$ , 4.7, CH); 7.94 and 7.99 (m, NH).

#### 2.2.3.2.4 Synthesis of poly(hexamethylene D-glucaramide) (13a-13f)

Diethyl D-glucarate (150 mg, 0.63 mmol) and HMDA (73.5 mg, 0.63 mmol) were heated to 80, 95, 110 or 125°C for 3.5 h under a nitrogen atmosphere followed by 24 h under vacuum. Two other reactions were realized at 110°C, for 2.5 h or 30 min, but only under nitrogen atmosphere. For the 30 min experiment, the mixture of reagents was heated when the temperature of the oil bath was stabilized. The reaction medium was triturated with 2 mL ethanol overnight. The final product (67-94% yield) was air and vacuum dried, resulting in a medium brown powder. IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3291 (OH, NH stretch); 3100 (NH bend); 2928 and 2856 (CH stretch); 1749 (C=O stretch, **13c-13f**); 1633 (C=O stretch); 1538 (NH bend); 1460, 1436, and 1415 ( $\text{CH}_2$  bend); 1370 ( $\text{CH}_3$  bend); 1307 (C-N stretch, 1336 for **13d**), 1276, 1086, and 1052 (C-O stretch); and 725 ( $4\times\text{CH}_2$  rock).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ) of polyamides,  $\delta$  (ppm): 1.10 (t,  $J=7.0$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1.24 (br s,  $\text{NH}_2$ ); 1.40 (br s, H-4' and H-5'); 1.47 (quintet,  $J=7.0$ ,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ); 1.64 (quintet,  $J=7.0$ ,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-NH}$ ); 2.71 (t,  $J=7.0$ ,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-NH}_2$ ); 3.07 (m, 2H,  $J=6.5$ ,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-NH}$ ); 3.69 (dd, 1H,  $J=6.5, 3.1$ , H-3); 3.87 (t, 1H,  $J=3.3$ , H-4); 3.92 (d, 1H,  $J=6.7$ , H-2); 3.99 (d, 1H,  $J=3.7$ , H-5); 4.26 (m,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$ ); 7.60 and 7.85 (br s, 1H, NH).

#### 2.2.3.2.5 D-glucaro-1,5:6,3-dilactone formation (14)

The same experimental conditions as with **13a**, but with diethyl D-glucarate as the sole reagent was carried out. This experiment was performed to determine if polyesters were also synthesized from secondary alcohols during the polyamide's synthesis. IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3385 (OH stretch); 2927 (CH stretch); 1770 (C=O stretch); 1417 ( $\text{CH}_2$  bend); 1344 ( $\text{CH}_3$  bend); 1264, 1077, and 1013 (C-O stretch).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) of D-glucaro-1,5:6,3-dilactone,  $\delta$  (ppm): 4.58 (br s, 1H, H-5); 4.95 (m, 1H, H-2); 5.16 (t, 1H,  $J=3.4$ , H-4); and 5.48 (m, 1H, H-3).

### 2.2.3.3 Analytical methods

#### 2.2.3.3.1 IR and $^1\text{H}$ NMR spectroscopy

ATR-infrared spectra were recorded on a Thermo Scientific Nicolet 6700 instrument.  $^1\text{H}$  NMR spectra were realized at room temperature (rt) on a 600 MHz Bruker Avance III HD spectrometer. Sample concentration of  $14\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  was used for polyamides analysis and a deuterated solvent's residual peak was used for internal calibration. The relaxation delay was 2 s and 1 s for spectra with and without water signal presaturation, respectively.

#### 2.2.3.3.2 Differential scanning calorimetry (DSC)

Glass transition temperature, melting temperature ( $T_m$ ) and enthalpy ( $\Delta H_m$ ) were examined by DSC using a TA instrument DSC 2500 calibrated with indium, lead, and tin. DSC data were obtained from 10 mg sample at a heating rate of  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and acquired between  $25\text{-}200^\circ\text{C}$  under a nitrogen flow of  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . The  $T_g$  of polyamides was determined at the midpoint of the transition.

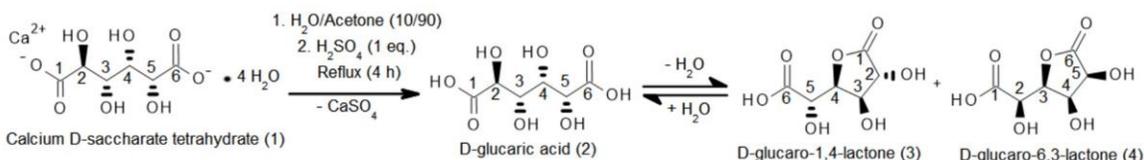
#### 2.2.3.3.3 Thermogravimetric analysis (TGA)

To determine polyamides thermal stability, thermogravimetric analysis was performed under a nitrogen flow of  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  with a Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e thermobalance from 25 to  $625^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Sample weight of 2.5 mg was used in the measurement. The degradation temperatures of polyamides were determined as the midpoint of the decomposition from the first derivative.

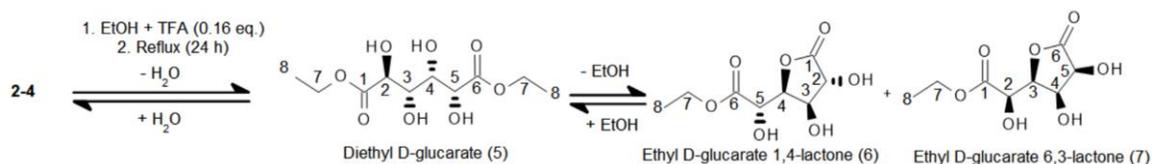
## 2.2.4 RESULTS AND DISCUSSION

### 2.2.4.1 Synthesis of D-glucaric acid and diethyl D-glucarate

D-Glucaric acid (**2**) was obtained by protonating calcium D-saccharate tetrahydrate (**1**) to improve the solubility in organic polar solvents, leading to an equilibrium with the lactone derivatives (**3-4**) (Scheme 1). The ratio between lactone derivatives and **2** is 1.1/1. D-saccharate tetrahydrate has been chosen as a starting product, since the synthesis of **2** by the oxidation of glucose is difficult (low yield). D-Glucaric acid (**2**) was then esterified by a Fischer esterification with ethanol as solvent (reaction strongly shifted to the products). This reaction introduces a better leaving group on the carbonyl groups to facilitate a later condensation reaction (lower reaction temperature). During the esterification reaction, intramolecular and intermolecular reactions were competing (Scheme 2). Both diethyl D-glucarate (**5**) and lactones (**6-7**) will allow the formation of polyamides, with lactones' superior reactivity improving the reaction rate. For example, dimethyl L-tartrate, which does not form lactones, reacts very slowly. Indeed, if it reacts 30 min with *n*-propylamine the conversion rate to polyamide is essentially zero. Under the same conditions, but with the lactones of esterified D-glucaric acid, the conversion rate is 50%. Thus, it is mainly the lactones that react in this reaction [31]. The cyclic forms of the diacid and the diester are two 5-membered ring lactones. Dilactone (**14**) can also be present, generally in very small amounts, although high temperatures promote its formation [83]. The overall yield of these two synthesis steps is 86%.



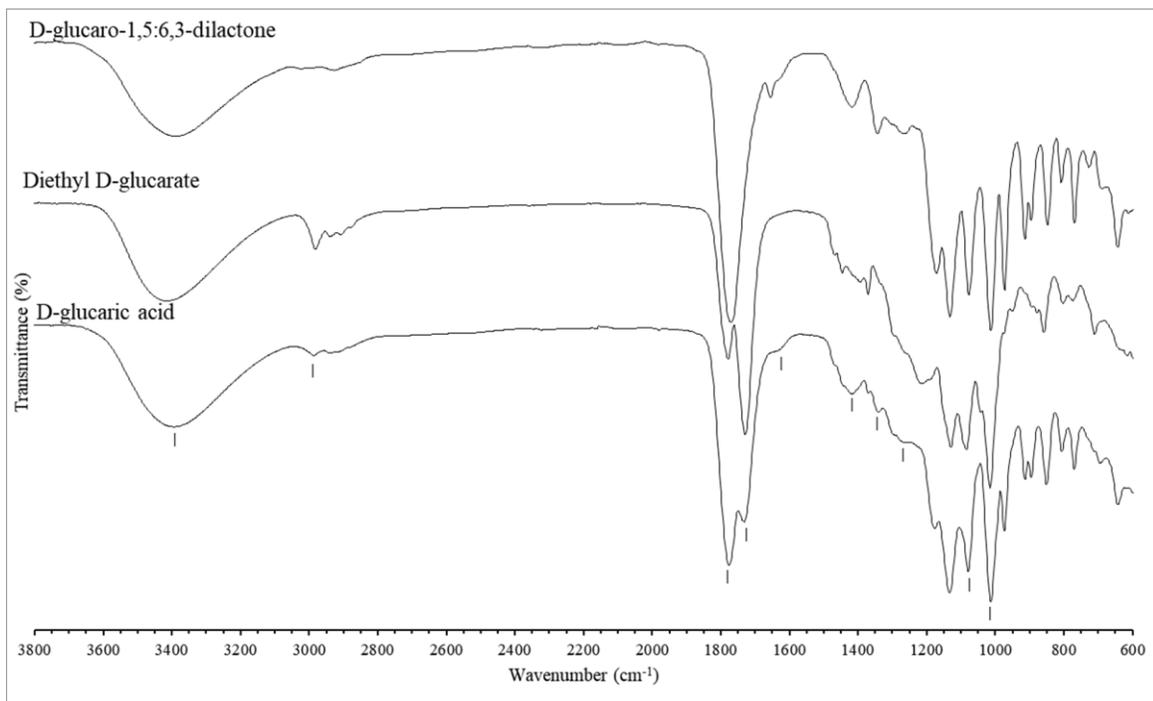
**Scheme 1** Synthesis of D-glucaric acid from calcium D-saccharate tetrahydrate.



**Scheme 2** Synthesis of diethyl D-glucarate from D-glucaric acid.

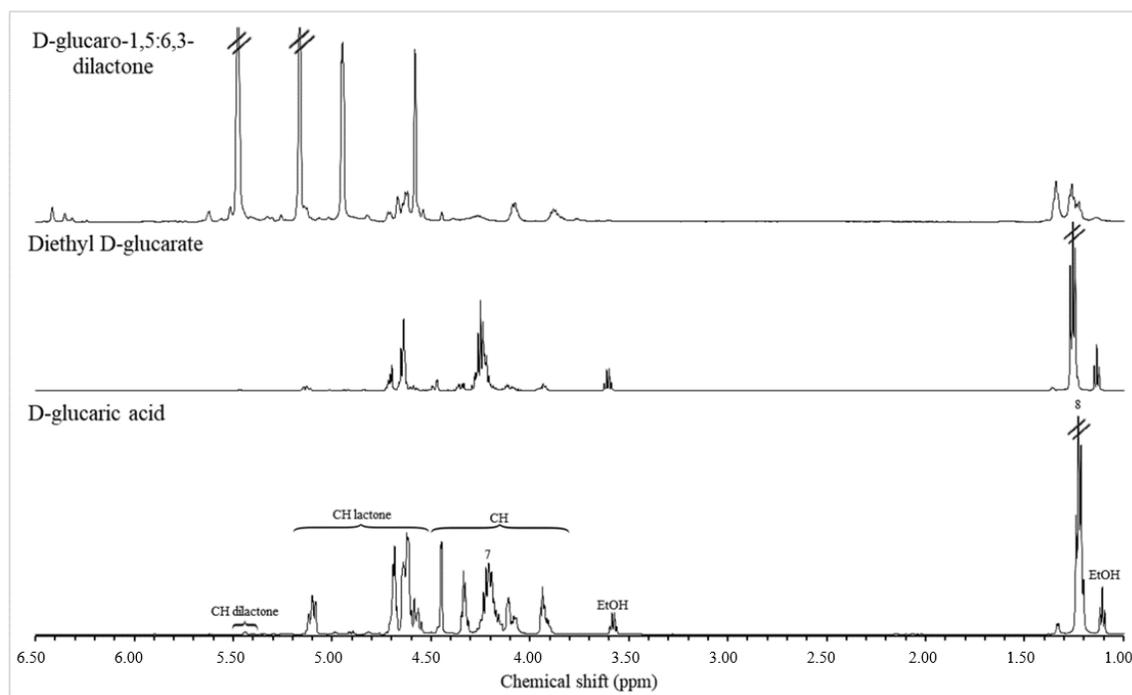
#### 2.2.4.2 Spectroscopic characterization of D-glucaric acid and diethyl D-glucarate

The IR spectra of D-glucaric acid (**2**) and diethyl D-glucarate (**5**) are shown in Fig. 14. Bands at 3406 (OH) and 1082 cm<sup>-1</sup> (C-O of sec. OH) confirm the presence of alcohol groups in both products. The products cyclize to 5-membered ring lactones (**3-4** and **6-7**). The carbonyl lactone band is observed at 1777 cm<sup>-1</sup>. The ester carbonyl band in D-glucaric acid (**2**) and diethyl D-glucarate (**5**) was observed at 1731 cm<sup>-1</sup> and, for **5**, this band is more intense than that of the lactone (**6-7**). The carboxylic acid band for **2**, around 1724 cm<sup>-1</sup> (C=O), is probably hidden by the ester carbonyl band [84]. The ester function is also confirmed by the bands at 1418 (CH<sub>2</sub>), 1369 and 1340 (CH<sub>3</sub>), and 1259 and 1013 cm<sup>-1</sup> (C-O) for **2**, and by the bands at 1467 and 1446 (CH<sub>2</sub>), 1394 and 1370 (CH<sub>3</sub>), and 1214 and 1015 cm<sup>-1</sup> (C-O) for **5**.



**Fig. 14** IR spectra of D-glucaric acid, diethyl D-glucarate and D-glucaro-1,5:6,3-dilactone.

The <sup>1</sup>H NMR spectra of D-glucaric acid (**2**) and diethyl D-glucarate (**5**) are shown in Fig. 15. The NMR peaks at 4.56 and 5.09 ppm and peaks at 4.64 and 4.69 ppm were attributed to CH of D-glucaric acid lactones (**3-4**), and CH of D-glucaric acid and diethyl D-glucarate lactones (**3-4 and 6-7**), respectively [31,83]. Peaks at 3.92, 4.08, 4.32, and 4.44 ppm (CH of **2**) and at 4.24 ppm (CH of **5**) confirm the linear form of these sugar derivatives [84–86]. Also, peaks at 1.24 (CH<sub>3</sub>) and 4.22 ppm (CH<sub>2</sub>) confirm the presence of the ester function in both products. IR and <sup>1</sup>H NMR data indicate that **2** is partially esterified. The product has undergone transesterification during protonation. Both products contain a small quantity of D-glucaro-1,4:6,3-dilactone (**14**) indicated by a low intensity characteristic peak at 5.45 ppm [83].

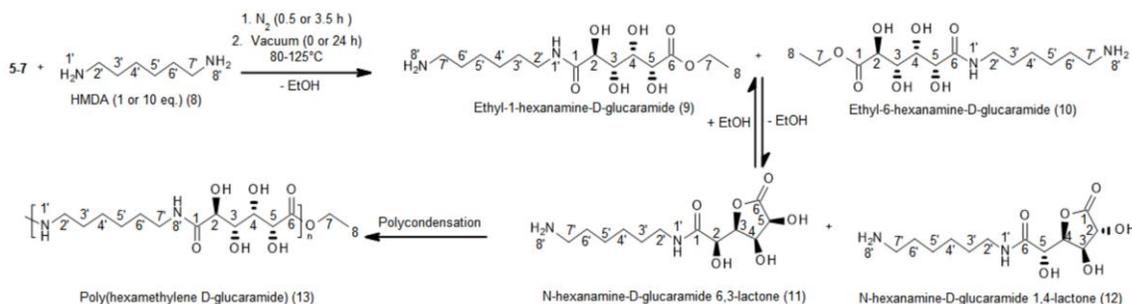


**Fig. 15**  $^1\text{H}$  NMR spectra of D-glucaric acid, diethyl D-glucarate and D-glucaro-1,5:6,3-dilactone.

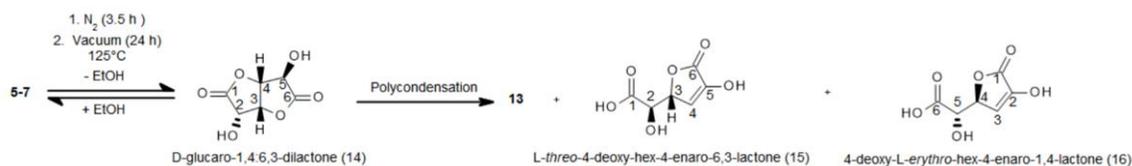
### 2.2.4.3 Synthesis of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s

The synthesis of the monomer (PGA-HMDA-1/10, **9-10**) and poly(hexamethylene D-glucaramide)s (**13a-13f**) are represented in Scheme 3. The poly(hexamethylene D-glucaramide)s were synthesized by heating HMDA and diethyl D-glucarate (**5**) between 80 and 125°C and for a period of time ranging from 0.5 to 27.5 h. These experiments determined the optimal conditions for the synthesis of a high molecular weight polyamide. Only one of the two parameters varied during an experiment to determine their influence on the polyamide characteristics. Table 1 shows the polymerization reaction conditions and the characteristics of the resulting polyamides (**13a-13f**). Polymerization was carried out without protecting the secondary hydroxyls of sugars (which is normally necessary with hydroxyls to avoid secondary reactions) as amines are more nucleophile than alcohols [12,13]. Secondary alcohols do not attack the ester carbonyls. There is no polyester formation (if **5** is

the sole reagent) and the obtained polyamides are linear. The conversion rate must be very high to obtain high  $M_n$  polyamides during stepwise polymerization; monomer purity and precise stoichiometry, and minimized steric hindrance, monomer decomposition, and side reaction are important factors of this type of polymerization [13,29,30]. Removing the by-product (EtOH) was not a concern, since the amide bond is difficult to hydrolyze. The reaction was carried out under nitrogen atmosphere and low pressure to minimize sugar decomposition through the formation of D-glucaro-1,5:6,3-dilactone (**14**) during the polycondensation. The dilactone formation is shown in Scheme 4. The resulting polyamides (**13a-13f**) were a light-brown solid that darkens as reaction temperature increased, which suggests decomposition.



**Scheme 3** Synthesis of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s from diethyl D-glucarate.



**Scheme 4** D-glucaro-1,5:6,3-dilactone formation by heating diethyl D-glucarate and impurities in polyamide synthesis.

**Table 1** Polymerization conditions, molecular weights and thermal properties of poly(hexamethylene D-glucaramide)s

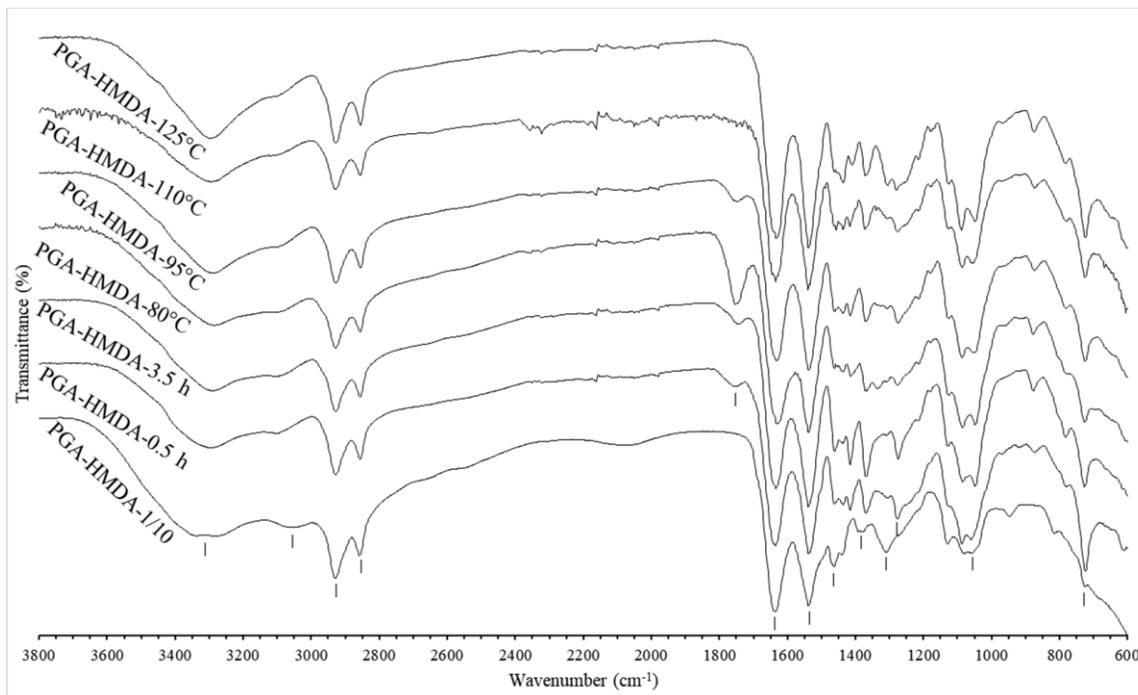
Polyamide	Temperature °C	Time h	DP <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> g/mol	T <sub>g</sub> °C	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> kJ/mol	Yield %
PGA-HMDA-125°C ( <b>13a</b> )	125	27.5	14	4,108	46	183	12	67
PGA-HMDA-110°C ( <b>13b</b> )	110	27.5	12	3,466	44	175	6	68
PGA-HMDA-95°C ( <b>13c</b> )	95	27.5	9	2,586	51	175	4	75
PGA-HMDA-80°C ( <b>13d</b> )	80	27.5	7	2,026	53	165	2	87
PGA-HMDA-3.5 h ( <b>13e</b> )	110	3.5	8	2,350	54	151	7	78
PGA-HMDA-0.5 h ( <b>13f</b> )	110	0.5	6	1,862	-	-	-	94

<sup>a</sup>A repeat unit is composed of one diethyl D-glucarate unit and one HMDA unit and its molecular weight is 290 g/mol; <sup>b</sup>Molecular weights were calculated from the hydrogen atoms 2' + 8 versus 7'.

#### 2.2.4.4 Spectroscopic characterization of the monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s

The IR spectra of the monomer (**9-10**) and poly(hexamethylene D-glucaramide)s (**13a-13f**) are shown in Fig. 16. For polyamides, the analysis confirms the formation of amide bonds: bands at 3291 (NH), 3100 (sec. NH trans with C=O), and 1633 cm<sup>-1</sup> (C=O). These bands (3335, 3282, 3055, and 1635 cm<sup>-1</sup>) were also observed for **9-10**. The first two bands indicate stretching of primary amines. The band at 725 cm<sup>-1</sup> is attributed to the long CH<sub>2</sub> chain. The band at 1083 cm<sup>-1</sup> (C-O of sec. OH) confirms the presence of alcohol in the monomer and polyamides. The slight overlap with the band at 1634 cm<sup>-1</sup> (C=O) suggests the presence of the end-chain esters that is also confirmed by bands at 1374 (CH<sub>3</sub>), 1276 (overlap with 1309 cm<sup>-1</sup> for **9-10**), and 1056 cm<sup>-1</sup> (C-O). The 5-membered ring lactone (**6-7**) is still present in polyamides **13c-13f** as shown by the band at 1749 cm<sup>-1</sup> (C=O) and since <sup>1</sup>H NMR does not confirm the presence of 6-membered ring lactones. The increase in hydrogen bonds caused by the formation of the polyamide decreases the strength of the lactone carbonyl bond and causes a broadening and a shift of the band to a lower frequency. This band decreases with increasing reaction time and temperature. For polyamides, the band at 3100 (C-H) and the slight overlap with the carbonyl band at 1633 cm<sup>-1</sup> (C=C) may indicate the decomposition

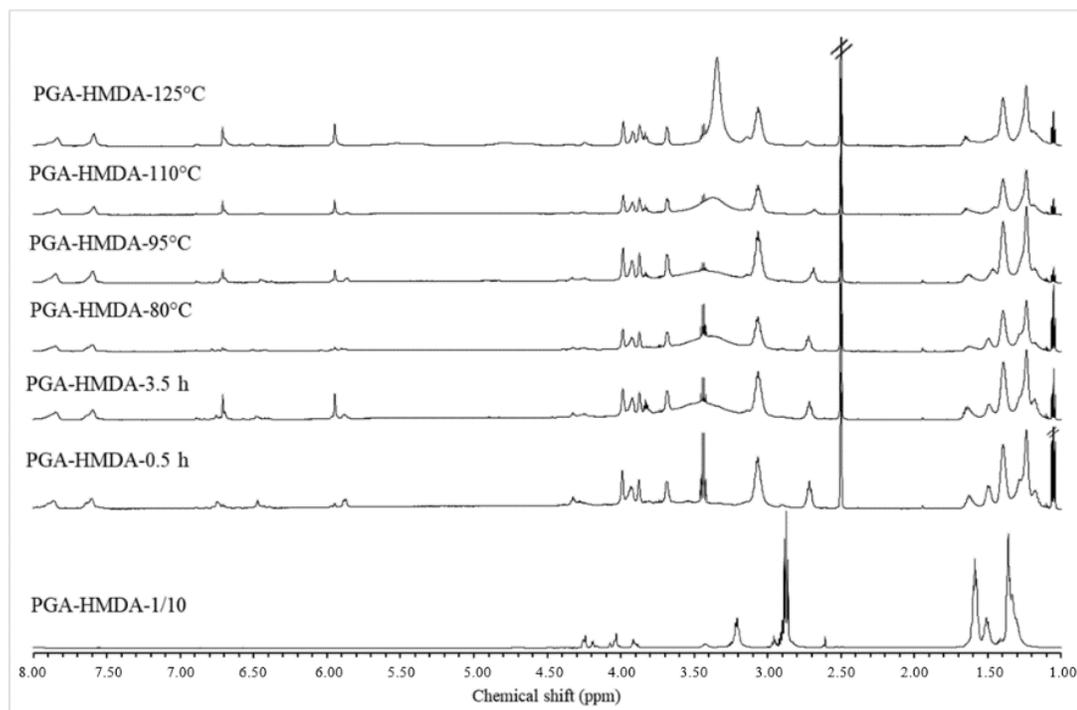
of D-glucaro-1,4:6,3-dilactone (**14**) into *L-threo*-4-deoxy-hex-4-enaro-6,3-lactone (**15**) and 4-deoxy-*L-erythro*-hex-4-enaro-1,4-lactone (**16**) (Scheme 4) [81]. Polyamide synthesis promotes the formation of dilactone, because the IR spectrum (Fig. 14) of the resulting product, when diethyl D-glucarate (**5**) is the sole reagent, shows an intense band at  $1770\text{ cm}^{-1}$  (5-membered ring lactone).



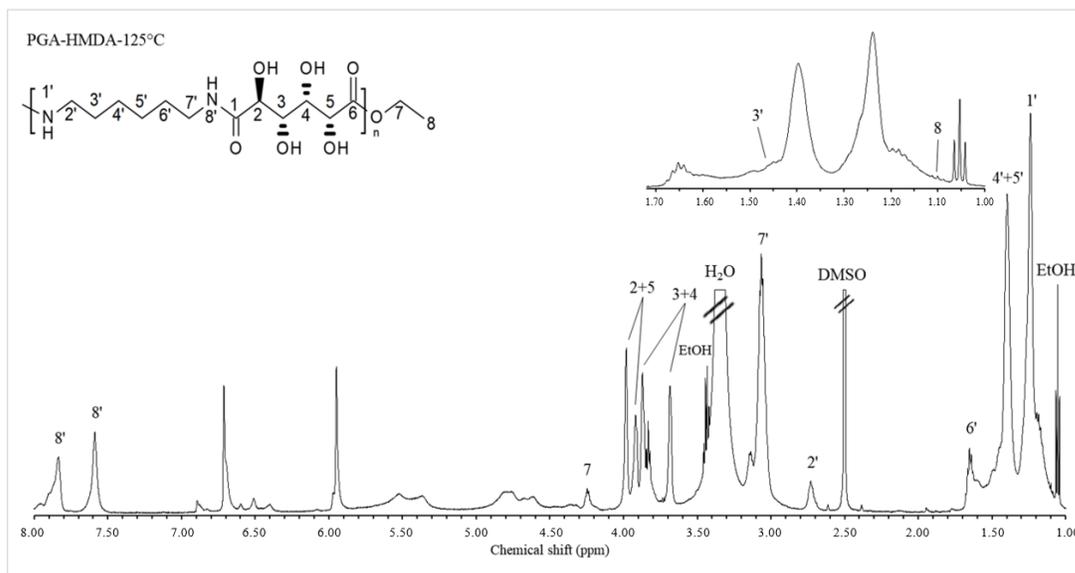
**Fig. 16** IR spectra of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s.

The  $^1\text{H}$  NMR spectra of the monomer (**9-10**) and poly(hexamethylene D-glucaramide)s (**13a-13f**) are shown in Fig. 17. Fig. 18 shows the assignment of  $^1\text{H}$  NMR peaks for polyamide **13a**. The formation of amide bonds was confirmed, for polyamides, by the singlets (E and Z isomer) at 7.60 and 7.85 ppm as the amide bond cannot rotate at rt. Amines at the chain ends are confirmed with the peak at 1.24 ppm. The peak associated with the amine was absent and those associated with the amide (7.94 and 7.99 ppm) were less intense for **9-10** due to the fact that the analysis was realized in  $\text{D}_2\text{O}$ . Polyamide hydrogens are located at 3.69, 3.87, 3.92, and 3.99 ppm [31]. The ester function is confirmed by peaks at 1.10 ( $\text{CH}_3$ )

and 4.26 ppm (CH<sub>2</sub>), which are absent from **9-10** as excess HMDA yields many amines at the chain ends. The peaks at 4.81 and 5.41 (mostly in **13a**), and 5.95 and 6.72 ppm and the increase of their intensity when the reaction temperature increases suggests the degradation of D-glucaro-1,4:6,3-dilactone (**14**) (Scheme 4) [81]. The <sup>1</sup>H NMR spectrum (Fig. 15), when diethyl D-glucarate (**5**) is the sole reagent, also confirms the formation of the dilactone with the peaks at 4.58, 4.95, 5.16, and 5.48 ppm [83].



**Fig. 17** <sup>1</sup>H NMR spectra of monomer and poly(hexamethylene D-glucaramide)s.



**Fig. 18**  $^1\text{H}$  NMR spectra of **13a**. A part (1.00-1.70 ppm) of the spectra has been enhanced to improve the resolution.

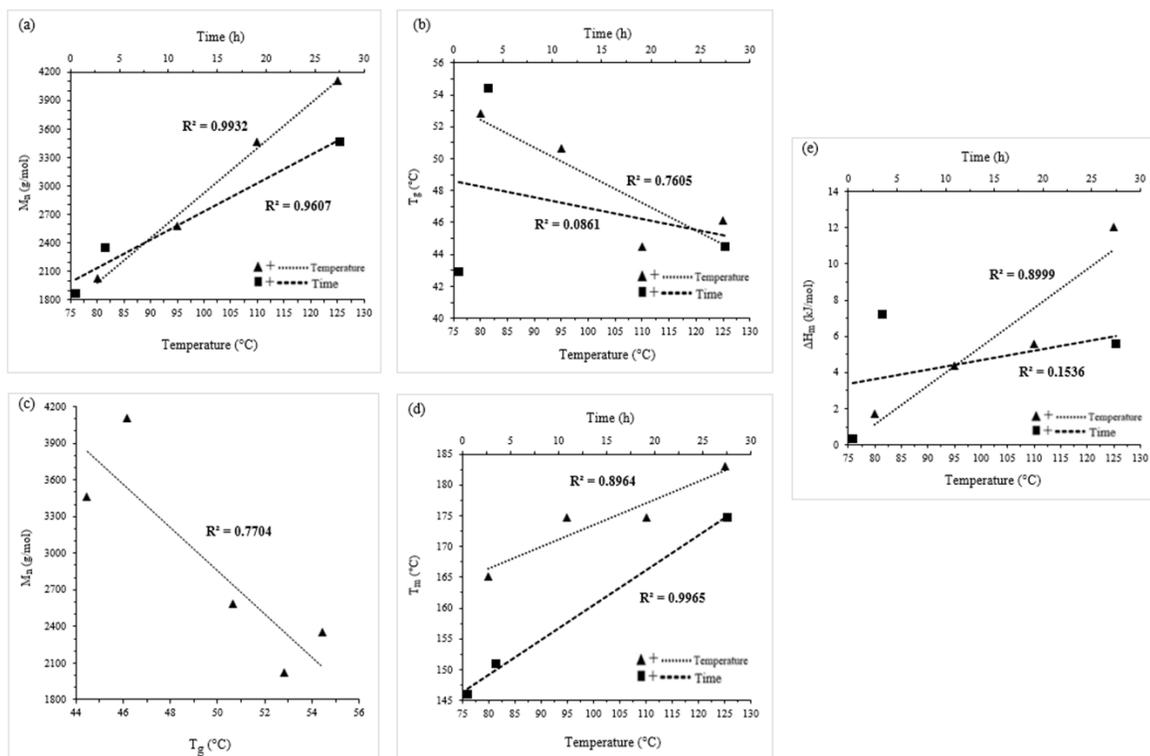
#### 2.2.4.5 Solubility and molecular weight of poly(hexamethylene D-glucaramide)s

The low solubility of polyamides (**13a-13f**) in organic solvents complicated the determination of their molecular weight. Therefore,  $^1\text{H}$  NMR was used for the determination of the molecular weight of polyamides. Polyamide **13a** was slightly soluble in DMA, DMF, and DMSO, and was insoluble in several common solvents (water, alcohols, acetone, *N*-methyl-2-pyrrolidone, pyridine, dichloromethane). Polyamide **13b** had a similar solubility in most of these solvents, except for EtOH, pyridine, DMF, and DMSO, in which solubility increased. DMA/LiCl (5%) has a better solvation capacity than DMA, but similar to DMSO. The solubility (DMSO, EtOH) of other polyamides remains similar, while slightly increasing at lower reaction temperatures and shorter times. PGA-HMDA-1/10 (**9-10**) was insoluble in dichloromethane, slightly soluble in EtOH, and soluble in water. Maximum solubilities were between 4-10  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

Molecular weights range from 1,862-4,108  $\text{g/mol}$  for a degree of polymerization ( $\text{DP}_n$ ) between 6-14 and an overall yield of 58-81% (Table 1).  $M_n$  was determined by the ratio of the end chain in  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.  $M_n$  is underestimated, since there was a slight

precipitate of the polyamide (the longest chains are less soluble) in the NMR tubes, except for polyamide **13a** where the precipitate was more important.  $M_n$  increases with increasing reaction temperature (Fig. 19a and Table 1 **13a-13d**) or time (Fig. 19a and Table 1 **13b, 13e, 13f**), and when the yield decreases. Table 2 compares the  $M_n$  and the degree of polymerization of polyamides obtained with those in the literature. Degree of polymerization is better than found in the literature when secondary alcohols are unprotected, and better or similar in the case of acetyl protection. During the condensation reaction of unprotected GA, the alcohols of the sugar were partially acetylated by the acetyl chloride used for the condensation [46,51,64,66,68]. When the size of the acetal group is larger, the number of repeating units decreases, which is approaching to what has been obtained. Also, only these two researches used a neat synthesis method (melt polycondensation), but the reaction temperature is much higher (220°C) [70,71]. The methylation methods allow forming polyamides of high  $DP_n$ , but the synthesis is much longer (7 days) and more complicated [75].

Neat polycondensation does not promote the formation of polyamides with large  $M_n$ . Although HMDA has a low melting temperature and acts as a solvent, it cannot dissolve sugar. Polyamide precipitates, which traps the unreacted sugar and HMDA and prevents their reaction with each other. However, neat reactions have several important advantages. They contribute to green synthesis by reducing the number of chemicals in the reaction, which tends to reduce by-products' formation and hazard. They also promote faster, simpler synthesis and purification.



**Fig. 19** Correlation between (a)  $M_n$  and reaction time or temperature, (b)  $T_g$  and reaction time or temperature, (c)  $M_n$  and  $T_g$ , (d)  $T_m$  and reaction time or temperature, and (e)  $\Delta H_m$  and reaction time or temperature.

**Table 2** Comparison of  $DP_n$ ,  $M_n$ , and  $T_g$  with literature

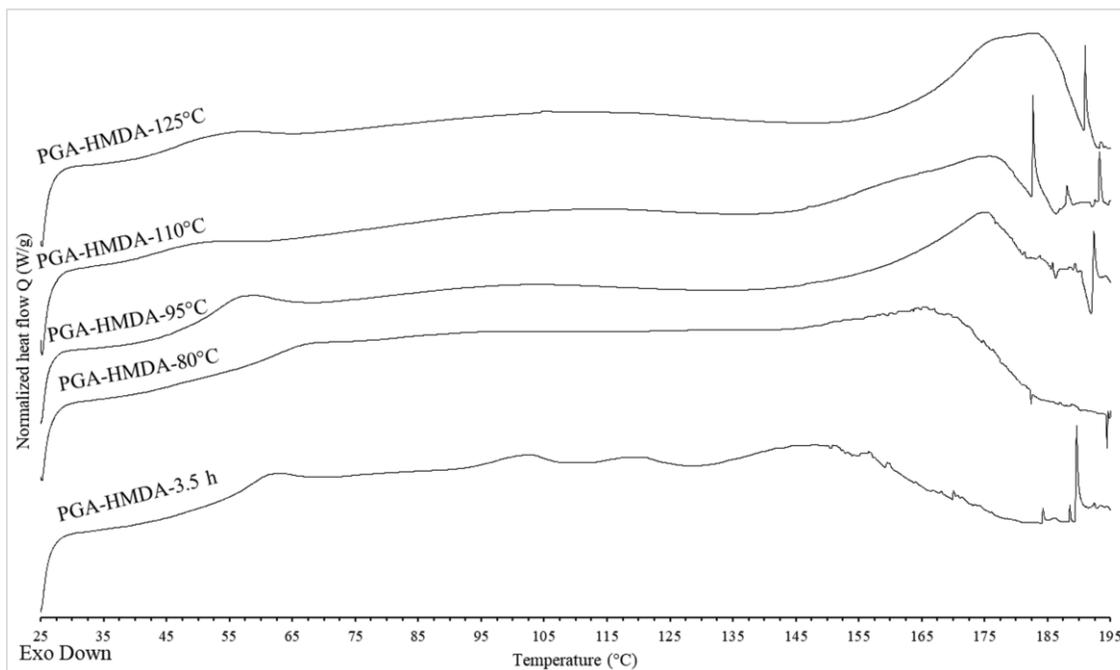
Sugar derivative <sup>a</sup>	OH protection	$DP_n$	$M_n$ g/mol	$T_g$ $^{\circ}\text{C}$	References
Dimethyl D-glucarate	Unprotected	3-9	882-2,552	-	51, 64, 66, and 68
Diethyl D-glucarate		6-14	1,862-4,108	44-54	This paper
D-glucaric acid chloride	Acetyl (methyl)	3 or 15	1,300 or 6,800	-	46
Diethyl D-galactarate or D-galactaric acid	Acetal (fluorobenzyl, benzyl, cyclohexane, methyl or hydrogen)	18-76	8,700-24,000	69-97	70 and 71
Pentachlorophenyl ester of D-galactaric or D-mannaric acid	Methyl	45 or 89	15,688 or 30,876	105 or 88	75

<sup>a</sup>All sugars reacted with HMDA

#### 2.2.4.6 DSC analysis of poly(hexamethylene D-glucaramide)s

The DSC thermograms of polyamides (**13a-13e**) and the results of  $T_g$ ,  $T_m$ , and  $\Delta H_m$  are presented in Fig. 20 and Table 1, respectively. The glass transition temperature of 44-54°C decreases when reaction temperature (Fig. 19b and Table 1 **13a-13d**) or  $M_n$  increase (Fig. 19c and Table 1 **13a-13e**). The endothermic peak between 50-70°C represents the enthalpy relaxation of polyamides. This peak was relatively low, which means that the polyamides have undergone little physical aging (polyamide densifies, becomes brittle and develops internal stresses) to relax and reach equilibrium when maintained below its  $T_g$  [87].

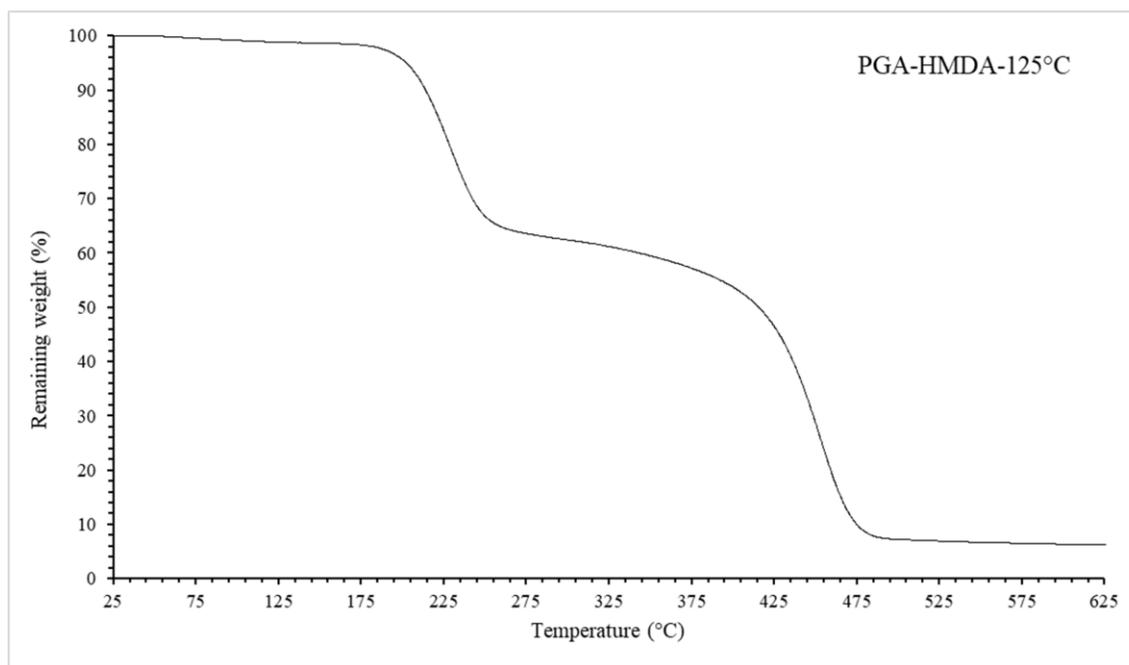
The  $T_m$ , between 151-183°C, increases with increasing reaction temperature (Fig. 19d and Table 1 **13a-13d**) or time (Fig. 19d and Table 1 **13b, 13e, 13f**). The polyamides appear to be mostly crystalline, because it was heated in an oven for 1 h at 70°C and did not become rubbery and the  $T_g$  is not pronounced on the DSC curves. The low values of  $T_g$  can help with the malleability of the polyamide. The  $\Delta H_m$ , which is between 2-12 kJ/mol, increases with increasing reaction temperature (Fig. 19e and Table 1 **13a-13d**). Polyamide **13e** has a relatively high melting enthalpy. Polyamide **13f** presents inconclusive results because its glass transition and melting temperatures are difficult to identify. However, there is a strong correlation between reaction time and  $T_m$  or  $M_n$ . Table 2 compares the  $T_g$  of polyamides obtained with  $T_g$  in literature. The polyamides in the literature have a glass transition temperature at least 15°C higher than those obtained in this paper, but their molecular weights are also higher [70,71,75].



**Fig. 20** DSC thermograms of poly(hexamethylene D-glucaramide).

#### 2.2.4.7 TGA analysis of a synthesized polyamide

As polyamides with similar characteristics have similar TGA curves, only one polyamide was analyzed. TGA analysis of polyamide **13a** is shown in Fig. 21. The TGA curve shows significant mass losses of 34 and 47% at 230 and 455°C, respectively. The first mass loss appears to be caused by dehydration of the polyamide. The second mass loss is due to the pyrolysis of the polyamide. The remaining mass at 625°C was 6%. The thermal stability of the polyamide is halfway between the most and least thermally stable polyamides in the literature. The least stable polyamides begin to degrade at 150-200°C (degradation of GA and HMDA) and the most stable begin to degrade at 350-400°C. A second degradation then occurs between 400-450°C [46,70,75]. Therefore, very few reagents remain in the polyamide.



**Fig. 21** TGA curve of **13a**.

### 2.2.5 CONCLUSIONS

In this study, poly(hexamethylene D-glucaramide) (**13a-13f**) was synthesized from glucose derivatives, a renewable resource, by a novel and neat polycondensation and polyaddition method for the synthesis of a GA-based polyamide. The synthetic procedure is simple, fast, and green in comparison to previously reported methods, as it allows eliminating solvents and leave the secondary alcohols of the sugars unprotected. Resulting polyamides are competitive in terms of yield, production costs and synthesis time, as protecting monomers can lengthen synthesis, increase costs, and reduce yields [4,12–14,30]. Under optimized conditions (**13a**), the polyamide can have a higher or similar degree of polymerization than that provided by other methods. The final product is a polyamide of 4108 g/mol with a degree of polymerization of 14, a  $T_g$  of 46°C and an overall yield of 58%. The thermal degradation begins at 230°C, according to TGA. The polyamides are mostly crystalline, moderately soluble in DMSO, linear (no polyesters formed), and partially decomposed. Molecular weight increases with increasing reaction temperature and time.

The neat nature of this reaction likely hinders the synthesis of high molecular weight polyamides. Realizing the polymerization in solution could reduce this problem and allow lowering the reaction temperature and limiting sugar decomposition. Nevertheless, this polymerization procedure allows synthesizing bio-based polymers that can eventually replace petrochemical plastics, which have considerable negative impacts to human health and the environment. Monomers are obtained by valorizing sugars present in renewable biomass, eliminating fossil products conventionally used in the synthesis of polymers. This research demonstrates the laboratory-scale viability (comparable  $DP_n$ ) of a simple and environmentally friendly method to produce bio-based, potentially biodegradable and/or recyclable polyamides of high polarity.

#### *2.2.6 AUTHOR CONTRIBUTIONS*

Conceptualization: JG; Investigation: MLR; Methodology: MLR, JG; Supervision: JG, JSD; Visualization, Writing-original draft: MLR; Writing-review and editing: JG, JSD.

#### *2.2.7 CONFLICTS OF INTEREST*

There are no conflicts to declare.

#### *2.2.8 ACKNOWLEDGEMENTS*

The authors thank Alexandre Arnold (Université du Québec à Montréal), Isabelle Boulan (Université du Québec à Trois-Rivières), and François Otis (Université Laval), respectively, for performing the  $^1\text{H}$  NMR, DSC, and TGA analyses. It is also important to thank Steeven Ouellet, Marie-Ève Anglehart and Jonathan Coudé (Université du Québec à Rimouski) for their technical support and expertise. We also thank Amy McMackin for English editing.

## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

La biomasse n'est actuellement pas utilisée à son plein potentiel, puisqu'une partie est considérée comme étant un résidu tandis qu'elle pourrait être valorisée. En effet, les microalgues sont exploitées principalement pour leur contenu en lipides alors qu'elles contiennent plusieurs autres molécules d'intérêt comme des protéines et des polysaccharides. Le même type de phénomène est observé avec les cultures agricoles. Les saccharides sont d'ailleurs un constituant majeur de la biomasse. La formation de nouveaux produits comme des polymères permet la valorisation de ces sucres. Cette valorisation permettrait de diminuer l'impact important tant sur le plan environnemental que sur celui de la santé humaine et animale que cause l'utilisation de produits fossiles pour la synthèse de plastiques et la gestion de ces déchets. L'une des solutions les plus prometteuses pour contrer ces problématiques liées aux plastiques est le développement de polymères biodégradables, recyclables et biosourcés. D'ailleurs, les recherches sont présentement nombreuses pour développer ces plastiques de nouvelle génération. Néanmoins, l'utilisation de ces plastiques à l'échelle mondiale est encore minime (1 %), ce qui ralentit leur démocratisation.

Ce projet de maîtrise a permis de valoriser les sucres qui pourront être pris éventuellement dans les résidus de biomasses en plus de proposer une solution de remplacement aux produits fossiles pour la formation de polyamides. Ce type de polymère est l'un des plus utilisés mondialement et il permet une synthèse sans protection due à sa liaison amide difficilement hydrolysable. Contrairement à la littérature, ce projet a été effectué avec des sucres non protégés et en utilisant une méthode de polymérisation verte, soit sans solvant et sans groupement protecteur et en ayant un groupement sortant vert (éthanol). Ce projet contribue à l'effort collectif mondial en recherche de diminuer les impacts environnementaux et sur la santé causés par le plastique par la valorisation des

résidus de biomasses. Toutefois, beaucoup de travaux doivent encore être réalisés pour que la production mondiale de plastique favorise le développement durable.

Les meilleures conditions réactionnelles ont permis la synthèse d'un poly(hexaméthylène D-glucaramide) de 4 108 g/mol (14 unités répétitives). Il possède une température de transition vitreuse de 46 °C et il est obtenu avec un rendement global de 58 %. Cependant, il se dégrade à partir de 230 °C et à nouveau à 455 °C. Tous les polyamides sont solubles modérément dans le DMSO, majoritairement cristallins, linéaires (aucun polyester formé), relativement homogènes et partiellement décomposés. Leurs masses moléculaires augmentent lorsque la température et le temps de réaction augmentent. Les degrés de polymérisation peuvent être plus élevés ou comparables à la littérature.

Dans des travaux futurs, il serait d'abord intéressant d'évaluer l'efficacité de la polymérisation avec d'autres sucres qu'un dérivé du glucose tout comme d'autres conditions réactionnelles (différents groupements partants, différentes diamines, etc.). Ensuite, il faudrait utiliser les sucres présents dans différentes biomasses et plus spécifiquement ceux des résidus microalgues. La croissance élevée des microalgues permet une disponibilité importante des sucres. Il sera aussi nécessaire de développer une méthode de dépolymérisation, puisque les sucres présents dans la biomasse sont souvent sous forme d'hétéropolymères. Une fois hydrolysé, le mélange complexe de sucres pourrait représenter un défi de valorisation.

En parallèle, des solutions devraient être envisagées pour augmenter la masse moléculaire du polyamide. Une polymérisation en chaîne, par exemple une polymérisation par ouverture du cycle, serait une avenue à explorer tout comme l'utilisation d'un solvant lors de la synthèse. La première solution possède des conditions réactionnelles moins strictes et un mécanisme de polymérisation qui facilite la formation de polymères de hautes masses moléculaires. La deuxième solution, s'il n'y a pas de précipitation rapide, permettrait de solubiliser les deux monomères et de faciliter les réactions intermoléculaires. La température pourrait probablement être diminuée sans trop affecter la masse moléculaire, ce qui réduirait

alors la décomposition observée. Finalement, des tests de biodégradabilité et de recyclabilité du polyamide seraient importants tout autant que la détermination d'une application concrète.



## *RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

1. Lambert S, Wagner M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: The road ahead. *Chem Soc Rev.* 2017;46(22):6855–71.
2. Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv.* 2017;3(7):19–24.
3. Ita-Nagy D, Vázquez-Rowe I, Kahhat R, Chinga-Carrasco G, Quispe I. Reviewing environmental life cycle impacts of biobased polymers: current trends and methodological challenges. *Int J Life Cycle Assess.* 2020;25(11):2169–89.
4. Luckachan GE, Pillai CKS. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ.* 2011;19(3):637–76.
5. Zhang F, Zhao Y, Wang D, Yan M, Zhang J, Zhang P, et al. Current technologies for plastic waste treatment: A review. *J Clean Prod.* 2021;282:1–29.
6. Chen Y, Awasthi AK, Wei F, Tan Q, Li J. Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. *Sci Total Environ.* 2021;752:1–15.
7. Huang D, Tao J, Cheng M, Deng R, Chen S, Yin L, et al. Microplastics and nanoplastics in the environment: Macroscopic transport and effects on creatures. *J Hazard Mater.* 2021;407:1–18.
8. Rai P, Mehrotra S, Priya S, Gnansounou E, Sharma SK. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresour Technol.* 2021;325:1–12.
9. Hatti-Kaul R, Nilsson LJ, Zhang B, Rehnberg N, Lundmark S. Designing Biobased Recyclable Polymers for Plastics. *Trends Biotechnol.* 2020;38(1):50–67.
10. RameshKumar S, Shaiju P, O'Connor KE, P RB. Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends. *Curr Opin Green Sustain Chem.* 2020;21:75–81.

11. Alliance GP. Summary “Global Plastics Flow” 2018 Partner. In: *Conversion Market and Strategy*. 2019.
12. Galbis JA, García-Martín MDG, de Paz MV, Galbis E. Synthetic Polymers from Sugar-Based Monomers. *Chem Rev*. 2016;116(3):1600–36.
13. Williams CK. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. *Chem Soc Rev*. 2007;36(10):1573–80.
14. Harrison JP, Boardman C, O’Callaghan K, Delort AM, Song J. Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: A critical review. *R Soc Open Sci*. 2018;5(5):1–18.
15. Agarwal S. Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment. *Macromol Chem Phys*. 2020;221(6):1–7.
16. Ward CP, Reddy CM. We need better data about the environmental persistence of plastic goods. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2020;117(26):14618–21.
17. Petersen F, Hubbart JA. The occurrence and transport of microplastics: The state of the science. *Sci Total Environ*. 2021;758:1–12.
18. Zimmermann L, Dombrowski A, Völker C, Wagner M. Are bioplastics and plant-based materials safer than conventional plastics? In vitro toxicity and chemical composition. *Environ Int*. 2020;145:1–11.
19. Sharma K. Carbohydrate-to-hydrogen production technologies: A mini-review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2019;105:138–43.
20. Isikgor FH, Becer CR. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym Chem*. 2015;6(25):4497–559.
21. European Bioplastics. Bioplastics market development update 2020. In: *European Bioplastics conference*. 2020.
22. de Souza MP, Hoeltz M, Gressler PD, Benitez LB, Schneider RCS. Potential of Microalgal Bioproducts: General Perspectives and Main Challenges. *Waste Biomass Valorization*. 2019;10(8):2139–56.
23. Xie Y, Zhao X, Chen J, Yang X, Ho SH, Wang B, et al. Enhancing cell growth and lutein productivity of *Desmodesmus* sp. F51 by optimal utilization of inorganic carbon sources and ammonium salt. *Bioresour Technol*. 2017;244:664–71.

24. Heo J, Shin DS, Cho K, Cho DH, Lee YJ, Kim HS. Indigenous microalga *Parachlorella* sp. JD-076 as a potential source for lutein production: Optimization of lutein productivity via regulation of light intensity and carbon source. *Algal Res.* 2018;33:1–7.
25. Borges W da S, Araújo BSA, Moura LG, Coutinho Filho U, de Resende MM, Cardoso VL. Bio-oil production and removal of organic load by microalga *Scenedesmus* sp. using culture medium contaminated with different sugars, cheese whey and whey permeate. *J Environ Manage.* 2016;173:134–40.
26. Khan MI, Shin JH, Kim JD. The promising future of microalgae: Current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microb Cell Fact.* 2018;17(1):1–21.
27. Jagadevan S, Banerjee A, Banerjee C, Guria C, Tiwari R, Baweja M, et al. Recent developments in synthetic biology and metabolic engineering in microalgae towards biofuel production. *Biotechnol Biofuels.* 2018;11(1):1–21.
28. Fakirov S. Condensation Polymers: Their Chemical Peculiarities Offer Great Opportunities. *Prog Polym Sci.* 2019;89:1–18.
29. Bossion A, Heifferon K v., Meabe L, Zivic N, Taton D, Hedrick JL, et al. Opportunities for organocatalysis in polymer synthesis via step-growth methods. *Prog Polym Sci.* 2019;90:164–210.
30. Edlund U, Albertsson AC. Polyesters based on diacid monomers. *Adv Drug Deliv Rev.* 2003;55(4):585–609.
31. Viswanathan A, Kiely DE. Mechanisms for the Formation of Diamides and Polyamides by Aminolysis of D-Glucaric Acid Esters. *J Carbohydr Chem.* 2003;22(9):903–18.
32. Izunobi JU, Higginbotham CL. Polymer molecular weight analysis by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *J Chem Educ.* 2011;88(8):1098–104.
33. Danielsen SPO, Beech HK, Wang S, El-Zaatari BM, Wang X, Sapir L, et al. Molecular Characterization of Polymer Networks. *Chem Rev.* 2021;121(8):5042–92.
34. Shaheen ME, Ghazy AR, Kenawy ER, El-Mekawy F. Application of laser light scattering to the determination of molecular weight, second virial coefficient, and radius of gyration of chitosan. *Polymer.* 2018;158:18–24.
35. Umoren SA, Solomon MM. Polymer molecular weight determination. *Polym Sci Res Adv Pract Appl Educ Asp.* 2016;1:412–9.

36. Raak N, Abbate RA, Lederer A, Rohm H, Jaros D. Size separation techniques for the characterisation of cross-linked casein: A review of methods and their applications. *Separations*. 2018;5(14):1–35.
37. Oberlerchner JT, Rosenau T, Potthast A. Overview of methods for the direct molar mass determination of cellulose. *Molecules*. 2015;20(6):10313–41.
38. Kafka AP, Kleffmann T, Rades T, McDowell A. The application of MALDI TOF MS in biopharmaceutical research. *Int J Pharm*. 2011;417:70–82.
39. ECAM Lyon. Principe de la DSC [Internet]. [cited 2021 Aug 9]. Available from: <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/principe-de-dsc/>
40. ECAM Lyon. La courbe DSC [Internet]. [cited 2021 Aug 9]. Available from: <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/la-courbe-dsc/>
41. Gotro J, Prime RB. What is the Cause of the Enthalpy Relaxation Peak on the DSC Curve and What Does it Mean? [Internet]. [cited 2021 Aug 9]. Available from: <https://polymerinnovationblog.com/practical-tips-curing-thermosets-part-four-cause-enthalpy-relaxation-peak-dsc-curve-mean/>
42. Bayu A, Abudula A, Guan G. Reaction pathways and selectivity in chemo-catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to high-value chemicals: A review. *Fuel Process Technol*. 2019;196:1–26.
43. Lojkova L, Vranová V, Formánek P, Drápelová I, Brtnický M, Datta R. Enantiomers of carbohydrates and their role in ecosystem interactions: A review. *Symmetry*. 2020;12(470):1–13.
44. Ciucanu I, Caprita R. Per-O-methylation of neutral carbohydrates directly from aqueous samples for gas chromatography and mass spectrometry analysis. *Anal Chim Acta*. 2007;585(1):81–5.
45. Wu Y, Enomoto Y, Masaki H, Iwata T. Synthesis of polyamides from sugar derived d-glucaric acid and xylylenediamines. *J Appl Polym Sci*. 2019;136(15):1–6.
46. Wu Y, Enomoto-Rogers Y, Masaki H, Iwata T. Synthesis of crystalline and amphiphilic polymers from d-glucaric acid. *ACS Sustain Chem Eng*. 2016;4(7):3812–9.
47. Llevot A, Dannecker PK, von Czapiewski M, Over LC, Söyler Z, Meier MAR. Renewability is not Enough: Recent Advances in the Sustainable Synthesis of Biomass-Derived Monomers and Polymers. *Chem Eur J*. 2016;22(33):11510–21.

48. Villarruel-López A, Ascencio F, Nunõ K. Microalgae, a Potential Natural Functional Food Source- A Review. *Polish J Food Nutr Sci.* 2017;67(4):251–63.
49. Laurens LML, Markham J, Templeton DW, Christensen ED, van Wychen S, Vadelius EW, et al. Development of algae biorefinery concepts for biofuels and bioproducts; a perspective on process-compatible products and their impact on cost-reduction. *Energy Environ Sci.* 2017;10(8):1716–38.
50. Dugmore TIJ, Clark JH, Bustamante J, Houghton JA, Matharu AS. Valorisation of Biowastes for the Production of Green Materials Using Chemical Methods. *Top Curr Chem.* 2017;375(46):1–49.
51. Nobes GAR, Orts WJ, Glenn GM. Synthesis and properties of water-resistant poly(glucaramides). *Ind Crops Prod.* 2000;12(2):125–35.
52. García-Martín MG, Pérez RR, Hernández EB, Espartero JL, Muñoz-Guerra S, Galbis JA. Carbohydrate-based polycarbonates. Synthesis, structure, and biodegradation studies. *Macromolecules.* 2005;38(21):8664–70.
53. Li Q, Zhu W, Li C, Guan G, Zhang D, Xiao Y, et al. A non-phosgene process to homopolycarbonate and copolycarbonates of isosorbide using dimethyl carbonate: Synthesis, characterization, and properties. *J Polym Sci A Polym Chem.* 2013;51(6):1387–97.
54. Gregory GL, Jenisch LM, Charles B, Kociok-Köhn G, Buchard A. Polymers from sugars and CO<sub>2</sub>: Synthesis and polymerization of a d-mannose-based cyclic carbonate. *Macromolecules.* 2016;49(19):7165–9.
55. Begines B, Zamora F, Roffé I, Mancera M, Galbis JA. Sugar-Based Hydrophilic Polyurethanes and Polyureas. *J Polym Sci A Polym Chem.* 2011;49:1953–61.
56. Kolender AA, Arce SM, Varela O. Synthesis and characterization of poly-O-methyl-[n]-polyurethane from a d-glucamine-based monomer. *Carbohydr Res.* 2011;346(12):1398–405.
57. Lavilla C, Alla A, Martínez de Ilarduya A, Muñoz-Guerra S. High Tg Bio-Based Aliphatic Polyesters from Bicyclic D-Mannitol. *Biomacromolecules.* 2013;14:781–93.
58. Dhamaniya S, Jacob J. Synthesis and characterization of polyesters based on tartaric acid derivatives. *Polymer.* 2010;51(23):5392–9.
59. Lavilla C, Alla A, Martínez De Ilarduya A, Benito E, García-Martín MG, Galbis JA, et al. Carbohydrate-based polyesters made from bicyclic acetalized galactaric acid. *Biomacromolecules.* 2011;12(7):2642–52.

60. Zamora F, Hakkou K, Alla A, Rivas M, Martínez de Ilarduya A, Muñoz-Guerra S, et al. Butylene Copolyesters Based on Aldaric and Terephthalic Acids. Synthesis and Characterization. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2009;47:1168–77.
61. Metzke M, Guan Z. Structure-property studies on carbohydrate-derived polymers for use as protein-resistant biomaterials. *Biomacromolecules*. 2008;9(1):208–15.
62. Metzke M, Bai JZ, Guan Z. A novel carbohydrate-derived side-chain polyether with excellent protein resistance. *J Am Chem Soc*. 2003;125(26):7760–1.
63. Shibata Y, Takasu A. Synthesis of Polyester Having Pendent Hydroxyl Groups via Regioselective Dehydration Polycondensations of Dicarboxylic Acids and Diols by Low Temperature Polycondensation. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2009;47:5747–59.
64. Chen L, Kiely DE. Synthesis of stereoregular head,tail hydroxylated nylons derived from D-glucose. *J Org Chem*. 1996;61(17):5847–51.
65. Morton DW, Kiely DE. Synthesis of poly (azaalkylene aldaramide) s and poly (oxaalkylene aldaramide) s derived from D-glucaric and D-galactaric acids. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2000;38(3):604–13.
66. Kiely DE, Chen L, Lin TH. Hydroxylated Nylons Based on Unprotected Esterified D-Glucaric Acid by Simple Condensation Reactions. *J Am Chem Soc*. 1994;116(2):571–8.
67. Carter A, Morton DW, Kiely DE. Synthesis of Some Poly ( 4-alkyl-4-azaheptamethylene- D - glucaramides )\*. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2000;38:3892–9.
68. Kiely DE, Chen L, Lin T. Synthetic Polyhydroxypolyamides from Galactaric, Xylaric, D-Glucaric, and D-Mannaric Acids and Alkylenediamine Monomers—Some Comparisons. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2000;38:594–603.
69. Alla A, Oxelbark J, Rodríguez-Galán A, Muñoz-Guerra S. Acylated and hydroxylated polyamides derived from L-tartaric acid. *Polymer*. 2005;46(9):2854–61.
70. Wróblewska AA, Bernaerts K v., de Wildeman SMA. Rigid, bio-based polyamides from galactaric acid derivatives with elevated glass transition temperatures and their characterization. *Polymer*. 2017;124:252–62.

71. Wróblewska AA, Noordijk J, Das N, Gerards C, de Wildeman SMA, Bernaerts K v. Structure–Property Relations in New Cyclic Galactaric Acid Derived Monomers and Polymers Therefrom: Possibilities and Challenges. *Macromol Rapid Commun.* 2018;39(14):1–6.
72. García-Martín M de G, Pérez RR, Hernández EB, Galbis JA. Synthesis of L-arabinitol and xylitol monomers for the preparation of polyamides. Preparation of an L-arabinitol-based polyamide. *Carbohydr Res.* 2001;333(2):95–103.
73. Mancera M, Roffé I, Rivas M, Galbis JA. New derivatives of D-mannaric and galactaric acids. Synthesis of a new stereoregular Nylon 66 analog from carbohydrate-based monomers having the D-manno configuration. *Carbohydr Res.* 2003;338(10):1115–9.
74. Muñoz-Guerra S, Fernández CE, Benito E, Marín R, García-Martín MG, Bermúdez M, et al. Crystalline structure and crystallization of stereoisomeric polyamides derived from arabinaric acid. *Polymer.* 2009;50(9):2048–57.
75. Muñoz-Guerra S. Carbohydrate-based polyamides and polyesters: An overview illustrated with two selected examples. *High Perform Polym.* 2012;24(1):9–23.
76. Bueno M, Galbis JA, García-Martín MG, de paz M v., Zamora F, Muñoz-Guerra S. Synthesis of Stereoregular Polygluconamides from D-Glucose and D-Glucosamine. *J Polym Sci A Polym Chem.* 1995;33:299–305.
77. Ciucanu I. Per-O-methylation reaction for structural analysis of carbohydrates by mass spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2006;576(2):147–55.
78. Ciucanu I, Costello CE. Elimination of Oxidative Degradation during the per-O-Methylation of Carbohydrates. *J Am Chem Soc.* 2003;125(52):16213–9.
79. Lamoureux G, Agüero C. A comparison of several modern alkylating agents. *Arkivoc.* 2009;251–64.
80. Chen Y. Recent Advances in Methylation: A Guide for Selecting Methylation Reagents. *Chem Eur J.* 2019;25(14):3405–39.
81. Gehret TC, Frobese AS, Zerbe JS, Chenault HK. Convenient large-scale synthesis of D-glucaro-1,4:6,3-dilactone. *J Org Chem.* 2009;74(21):8373–6.
82. Sokolsky-Papkov M, Langer R, Domb AJ. Synthesis of aliphatic polyesters by polycondensation using inorganic acid as catalyst. *Polym Adv Technol.* 2011;22(5):502–11.

83. Brown JM, Manley-Harris M, Field RJ, Kiely DE. An NMR Study of the Equilibration of d -Glucaric Acid with Lactone Forms in Aqueous Acid Solutions. *J Carbohydr Chem.* 2007;26:455–67.
84. Armstrong RD, Kariuki BM, Knight DW, Hutchings GJ. How to Synthesise High Purity, Crystalline d-Glucaric Acid Selectively. *Eur J Org Chem.* 2017;(45):6811–4.
85. Denton TT, Hardcastle KI, Dowd MK, Kiely DE. Characterization of D-glucaric acid using NMR, X-ray crystal structure, and MM3 molecular modeling analyses. *Carbohydr Res.* 2011;346(16):2551–7.
86. Rosu C, Negulescu II, Cueto R, Laine R, Daly WH. Synthesis and characterization of complex mixtures consisting of cyclic and linear polyamides from ethyl Bis-ketal galactarates. *J Macromol Sci A.* 2013;50(9):940–52.
87. Monnier X, Marina S, de Pariza XL, Sardón H, Martin J, Cangialosi D. Physical aging behavior of a glassy polyether. *Polymers.* 2021;13(954):1–12.



