

La diananofiltration : une étape de détoxification déterminante pour augmenter la productivité et le rendement de la production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique

Résumé

Le prétraitement sévère appliqué à la biomasse ligno-cellulosique pour libérer son potentiel « sucres » génère des composés potentiellement inhibiteurs pour les étapes ultérieures de fermentation ou de bioconversion. L'UMR GENIAL (équipe IMMC) a montré que certaines membranes de nanofiltration à pores très fins (seuil de coupure entre 150-300 g/mol) offraient une sélectivité remarquable, retenant les sucres (glucose, xylose, arabinose) mais laissant passer les composés toxiques tels que furfural, acide acétique, HMF voire même composés phénoliques à masse molaire plus élevée telle que la vanilline. Mise en œuvre en mode diafiltration, la nanofiltration se révèle un outil déterminant pour optimiser la productivité et le rendement de la production de bioéthanol à partir de ressources ligno-cellulosiques.

Contexte de la réalisation

L'intérêt de la biomasse ligno-cellulosique pour la production de bioéthanol (2^e génération) est maintenant bien identifié. L'utilisation de déchets agricoles, paille, tige de bois, etc. ou de cultures dédiées offre l'intérêt de valoriser des ressources qui n'entrent pas en compétition avec l'alimentation humaine. Toutefois, pour permettre aux enzymes d'accéder aux fractions cellulose et les hydrolyser en sucres fermentescibles (glucose, xylose), un prétraitement assez vigoureux est nécessaire. Ce prétraitement produit ou libère des composés chimiques toxiques, inhibiteurs de fermentation, tels que dérivés du furane (furfural et 5-hydroxyméthyl furfural ou HMF), acides carboxyliques et composés phénoliques. Aucun procédé de purification des hydrolysats n'a donné jusqu'à présent de résultat satisfaisant, ne retenant que certains des inhibiteurs et s'accompagnant de perte en sucres, de consommation d'eau, de réactifs chimiques et de rejet d'effluents excessifs.

Les masses molaires (MM) des monosaccharides sont comprises entre 150 (arabinose, xylose) et 180 g/mol (glucose), un peu supérieures à celles des principaux inhibiteurs: acide acétique (60), furfural (96), HMF (126). En nous inspirant de travaux antérieurs sur la purification des condensats de distillerie, nous avons cherché si des membranes d'osmose inverse de structure un peu « lâche » ou de nanofiltration à pores très fins permettraient de retenir les sucres tout en laissant passer les inhibiteurs, conduisant à une purification des hydrolysats ligno-cellulosiques. Les travaux ont été menés sur solutions modèles complexes comportant arabinose, xylose et glucose, acide acétique, furfural, HMF et vanilline. Dix membranes commerciales d'osmose inverse et de nanofiltration comportant toutes une couche active en polyamide aromatique ont été testées.

Résultats

L'osmose inverse conduit au meilleur taux de rejet de l'ensemble des sucres (>97%) mais retient trop les inhibiteurs. En revanche, l'objectif recherché a été obtenu avec des membranes de nanofiltration à seuil de coupure [150-300] g/mol qui présentent à la fois un taux de rejet élevé du glucose (> 94%) et une forte transmission des inhibiteurs (> 80%). Même la vanilline (MM=152) est très bien transmise alors que les sucres de MM équivalente sont retenus. Ceci révèle au passage l'importance des interactions physico-chimiques entre membranes et molécules et illustre la difficulté d'une prédiction *a priori* des performances de sélectivité.

Les essais de concentration : recyclage du rétentat dans le bac d'alimentation en hydrolysats et extraction du perméat (Figure 1), ont montré une augmentation du taux de transmission des inhibiteurs (> 96% pour un facteur de réduction volumique FRV de 8 et une pression de fonctionnement de 10 bars). Les performances ont été confirmées sur un module membranaire pré-industriel (spiralé, surface filtrante 2,6 m²) avec des flux

de perméation satisfaisants ($> 20 \text{ L h m}^{-2}$). La pureté de l'hydrolysate augmente de 82 à 94% du fait de l'augmentation de la concentration en sucres dans le rétentat et de la quasi-constance de la concentration des inhibiteurs. Toutefois, pour diminuer la concentration en inhibiteurs en-dessous d'un seuil de toxicité (pré-déterminé), il faut diananofiltrer : un volume V d'eau est ajouté à l'alimentation puis on extrait par nanofiltration un volume équivalent de perméat. L'opération est répétée n fois (n étapes). Nos résultats ont montré qu'en 3 étapes seulement, on abaisse très fortement la teneur en inhibiteurs dans l'hydrolysate tout en limitant les fuites en sucres dans le perméat (Figure 2). Un autre effet favorable de la diafiltration est l'augmentation des flux de perméation.

3 étapes de diafiltration suivies d'une concentration à FRV 8 permettent d'atteindre une pureté de l'hydrolysate modèle $> 98 \%$. Des essais de fermentation avec la levure *Pichia stipitis* CBS 5773 ont confirmé une fermentescibilité équivalente à celle d'une solution de référence contenant la même concentration en sucres, mais sans inhibiteurs.

Perspectives.

Les travaux se poursuivent au sein des UMR GENIAL et GMPA et de la Chaire AgroBioIndustries d'AgroParisTech à Reims avec l'objectif d'étendre cette technologie à la production de substrats fermentescibles en général. Ils consistent à mettre en évidence les seuils de toxicité pour la bactérie modèle *B. subtilis* (intéressante pour les transformations génétiques potentielles), à adapter les conditions de la diafiltration à ces seuils et à valider le procédé sur des hydrolysates réels, en considérant la présence de sels issus du prétraitement acide. Un autre axe très prometteur du travail concerne la valorisation des molécules inhibitrices recueillies dans le perméat.

Partenaires

UMR GMPA (Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires) INRA - AgroParisTech
N. Nguyen a bénéficié d'un financement du VIED (Vietnam International Education Development) pour la réalisation de sa thèse.

Références

- Nguyen N., Lameloise M.L., Guiga W., Lewandowski R., Bouix M., Fargues C. Optimisation and modelling of diananofiltration process for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. Study at pre-industrial scale. *J. Membr. Sci.*, soumis.
- Nguyen N., Fargues C., Guiga W., Lameloise M.L. Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *J. Membr. Sci.*, 487 (2015) 40-50.
- Nguyen N., Fargues C., Guiga W., Bouix M., Lameloise M.-L. Detoxification of ligno-cellulosic hydrolysates by nanofiltration in a diafiltration mode. *MEMPRO V*, 9-11 avril 2014, Toulouse.

Contact

Marie-Laure Lameloise Marie-Laure.lameloise@agroparistech.fr
UMR GENIAL Ingénierie Procédés Aliments 1145 AgroParisTech INRA

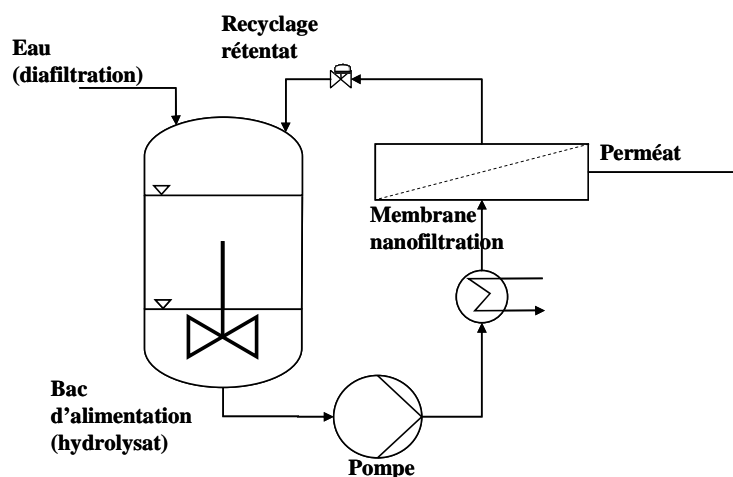


Figure 1. Représentation schématique du dispositif expérimental de diananofiltration

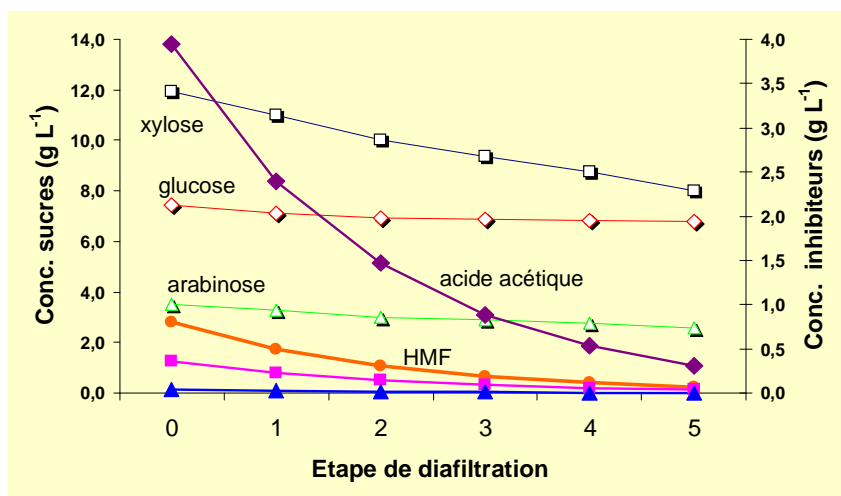


Figure 2. Détoxification de l'hydrolysat modèle par diafiltration