



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

SEMAINE 3 : Les procédés de déconstruction de la biomasse lignocellulosique

Auteur : Xavier CAMELEYRE

Bonjour, je m'appelle Xavier Cameleyre. Nous allons aborder les procédés de déconstruction de la biomasse lignocellulosique.

Pour comprendre les difficultés qui caractérisent la mise au point de technologies de déconstruction de la biomasse, il convient d'abord de rappeler la complexité de cette matière première.

La biomasse lignocellulosique est une matière composite, qui présente au moins deux niveaux de complexité.

Le premier niveau est chimique, car en effet la biomasse lignocellulosique est une matière hétérogène, composée de différentes macromolécules. Concernant les polysaccharides, ceux-ci représentent la majeure partie de la matière sèche, avec la cellulose comme polysaccharide majoritairement. La cellulose est un homopolymère constitué uniquement d'unités de glucose reliées entre elles par des liaisons β -1,4. Les chaînes de glucanes qui composent la cellulose s'organisent entre elles grâce à un réseau de liaisons hydrogène qui confèrent à la cellulose la capacité de s'organiser en structures cristallines.

Le deuxième composant glucidique majeur de la biomasse lignocellulosique est un groupe hétérogène de polysaccharides désignés par le terme hémicelluloses.

Ces polysaccharides constituent la deuxième source terrestre de carbone renouvelable, après la cellulose. Chez les graminées et les feuillus, les hémicelluloses sont des xylanes, des polymères qui présentent une chaîne principale composée de xylose (un glucide à cinq carbones) et des ramifications (ou branchements), variables en nature et en quantité selon les espèces. Chez les arbres conifères, les hémicelluloses sont majoritairement des galactoglucomannanes, dont les chaînes principales sont formées d'unités de glucose et mannose et décorées par des unités de galactose.

Quant au troisième composant majeur de la biomasse lignocellulosique, il s'agit des lignines. Ces macromolécules hautement ramifiées sont des polymères phénoliques dont les sous-unités sont des composés phénylpropanoïdes.

Le deuxième niveau de complexité de la biomasse est structural, car les différentes macromolécules décrites ci-dessus s'associent de façon intime dans une maille tridimensionnelle qui constitue les parois de cellules végétales. Schématiquement, les hémicelluloses recouvrent les micro-fibrilles de cellulose et forment des liaisons covalentes,



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

d'une part, entre chaînes d'hémicelluloses et, d'autre part, avec les lignines. Ainsi, les hémicelluloses sont souvent considérées comme un facteur important d'adhésion des parois. L'ensemble se présente sous la forme d'une maille composite, plutôt hydrophobe, qui contribue au maintien de la superstructure des végétaux et constitue une barrière efficace contre des agressions biotiques et abiotiques.

Prétraitement de la biomasse lignocellulosique

Les procédés de prétraitement visent à séparer les constituants intimement liés de la matière lignocellulosique de façon à rendre la cellulose accessible à son hydrolyse ultérieure, en diminuant sa cristallinité et en augmentant la surface spécifique du matériau.

Par action thermique et/ou chimique, la structure de la lignine peut également être détruite et l'hémicellulose plus ou moins hydrolysée. On retrouve ainsi la lignine solubilisée et les produits d'hydrolyse de l'hémicellulose dans la phase liquide et la cellulose et les résidus de lignine et d'hémicellulose dans la phase solide. Les principales contraintes de cette étape sont d'éviter la perte ou la dégradation des sucres qui conduit à une baisse du rendement et de limiter la formation de produits inhibiteurs de la fermentation tels que le furfural par exemple, ainsi que les rejets.

Il existe de nombreuses technologies de prétraitement qui présentent chacune leurs avantages et inconvénients et sont à différents stades de développement. Le choix de la technologie dépend en général du substrat, des impacts qu'elle a sur les coûts et performances des étapes ultérieures d'hydrolyse et de fermentation, et de la nécessité ou la capacité de valoriser par voie microbienne séparément ou non les différentes fractions de sucres : hexoses et pentoses (respectivement du glucose et du xylose principalement).

Le prétraitement mécanique (ou physique) consiste en un broyage de la matière lignocellulosique en fragments de quelques millimètres. Il vise essentiellement à augmenter les surfaces accessibles. Bien que dépendante de la matière première (plus ou moins fibreuse), l'énergie nécessaire au broyage pour rompre la structure de la lignocellulose est trop importante pour envisager une application industrielle. Le broyage est plutôt utilisé comme préparation préalable de la charge à l'étape de prétraitement proprement dite.

Prétraitements physico-chimiques

Thermohydrolyse

La thermohydrolyse (ou traitement hydrothermique) est un procédé discontinu qui consiste en une cuisson, à l'eau (200 à 230 °C) sous forte pression (50 bar) pendant 15 à 60 minutes. Elle a démontré de bons taux de solubilisation des hémicelluloses (80 à 100 %) et des



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

rendements d'hydrolyse supérieurs à 90 %. Malgré divers attraits, la forte pression nécessaire rend les applications industrielles difficiles.

L'explosion à la vapeur

L'explosion à la vapeur est l'un des procédés de prétraitement les plus matures à ce jour. Il consiste à porter le matériau à haute température (entre 160 et 270 °C) par injection de vapeur saturée sous haute pression (entre 10 à 50 bars) pendant un temps court (quelques secondes à quelques minutes), puis à pratiquer une détente brutale jusqu'à pression atmosphérique. Cette technique conduit à une déstructuration importante de la matrice lignocellulosique ainsi qu'à l'hydrolyse partielle de l'hémicellulose et à un début de transformation de la lignine du fait des conditions sévères imposées.

Des variantes ont été développées plus récemment pour augmenter les rendements et éviter la formation d'inhibiteurs, par ajout d'acide ou de dioxyde de carbone. La plus prometteuse est l'explosion à la vapeur en conditions acides douces (150 à 200 °C, 16 bars, 2,5 min, 0,1 N d'H₂SO₄). Cette technique, utilisée dans le procédé de logen, est bien adaptée en amont d'une hydrolyse enzymatique.

Les deux paramètres contrôlant l'explosion à la vapeur sont la température de réaction et le temps de séjour. Le temps que la biomasse passe dans le réacteur aide à déterminer le degré d'hydrolyse des hémicelluloses par les acides organiques. Cependant, de longs temps de séjour augmenteront aussi la production de produits de dégradation, qui doivent être minimisés dans un procédé de fermentation ultérieur. La température contrôle la pression de vapeur dans le réacteur. Des températures plus élevées se traduisent par des pressions plus élevées, augmentant ainsi la différence entre la pression du réacteur et la pression atmosphérique. La différence de pression est à son tour proportionnelle à la force de cisaillement.

Les meilleures efficacités sont obtenues en trouvant un compromis entre température et temps de contact (1 min à 270 °C ou 10 min à 190 °C).

Des procédés discontinus (Iotech) et continus (Stake et logen) ont été développés et mis en œuvre jusqu'au stade industriel. Leurs points forts sont d'être moins gourmands en énergie et en réactifs chimiques et de générer peu de rejets. Ces techniques sont en outre bien adaptées aux particules de grande taille, limitant les besoins en broyage préalable, mais elles conduisent à une solubilisation limitée de l'hémicellulose (inférieure à 60 % du maximum théorique) et à une dégradation importante des pentoses et de la lignine, induisant la formation de produits inhibiteurs de fermentation.

On peut citer une autre variante de l'explosion à la vapeur constitué par le procédé AFEX (Ammonia Fiber Explosion). Ce prétraitement est opéré avec une solution d'ammoniaque liquide à haute température (90 à 180 °C) et sous pression (7 à 40 bar). Il offre l'avantage de



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

moins dégrader les sucres que l'explosion à la vapeur classique et il est plus efficace sur les biomasses herbacées que sur les biomasses riches en lignine, telles que les bois tendres.

Prétraitements chimiques

La préhydrolyse acide consiste à mettre la matière végétale en contact avec de l'acide dilué à une température modérée (de l'ordre de 150 °C) pendant 15 à 20 minutes environ. Cette technique permet d'hydrolyser jusqu'à 90 % de l'hémicellulose et de solubiliser partiellement la lignine. Elle présente l'inconvénient de former des produits de dégradation des sucres obtenus tels que le furfural qui inhibe la fermentation ultérieure. Ce prétraitement est bien adapté pour l'hydrolyse enzymatique, il peut constituer la première étape d'une hydrolyse acide. Mais de par la consommation d'acide associée, il est plus coûteux que les prétraitements physico-chimiques.

Le prétraitement en condition alcaline dont le principe est issu du procédé Kraft de fabrication de pâte à papier présente l'avantage de solubiliser quasi-totalement la lignine et de diminuer la cristallinité et le degré de polymérisation de la cellulose. L'efficacité de délignification est dépendante de la teneur en lignine du substrat. L'utilisation de soude est cependant trop coûteuse et son recyclage trop difficile pour que ce procédé soit viable.

Bilan et Comparaison Traitement Acide et Traitement Basique

Prétraitement Organosolv

Les procédés de prétraitement organosolv utilisent un solvant organique ou des mélanges de solvants organiques avec de l'eau d'éliminer la lignine avant l'hydrolyse enzymatique de la fraction cellulosique. Outre l'élimination de la lignine, l'hydrolyse des hémicelluloses se produit avec comme conséquence une meilleure digestibilité de la cellulose. Les solvants habituels pour ces procédés incluent l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éthylène glycol et des acides organiques. Les températures employées peuvent atteindre 200°C, mais des températures inférieures peuvent être suffisantes en fonction notamment du type de biomasse et de l'usage d'un catalyseur.

Développés originellement dans les années 1980-1990 comme une alternative respectueuse de l'environnement aux procédés Kraft et sulfite, ces procédés ont connu récemment un regain d'intérêt suite au développement des bioraffineries. Les principaux avantages sont l'absence de composés soufrés odoriférants, l'augmentation du rendement comparé au procédé kraft, et la possibilité de s'appliquer à toutes les matières premières ; les principaux



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

désavantages sont la consommation d'énergie et des systèmes de récupération du solvant compliqués.

Ce procédé est prometteur mais limité par le coût et le besoin de recyclage du solvant.

Citons l'exemple CIMV

Le concept de raffinerie végétale mis au point par la société CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière végétale) est une technologie qui permet de valoriser les trois composantes des matières végétales. Ainsi la Compagnie CIMV a breveté un procédé à l'acide acétique/acide formique/eau pour le fractionnement de la biomasse lignocellulosique. Le procédé organosolv CIMV coproduit, outre la cellulose, des hémicelluloses partiellement dépolymérisées et des lignines exemptes de soufre de bas poids moléculaire.

Les applications finales du procédé CIMV incluent les colles végétales, la plasturgie verte, le papier, l'industrie chimique, la bioénergie et l'alimentation animale.

Dans une première étape, la matière végétale est traitée pendant 3 heures entre 105 et 110 °C à pression atmosphérique par les acides, qui dissolvent la lignine et hydrolysent les hémicelluloses en oligo- et monosaccharides avec une haute teneur en xylose. Après réaction et filtration de la cellulose, les solvants sont recyclés par évaporation. La liqueur d'extraction est additionnée d'eau pour précipiter la lignine qui est extraite par filtration. Dans le procédé, l'acide acétique constitue le solvant de la lignine et des hémicelluloses, tandis que l'acide formique est l'agent chimique qui sert de catalyseur pour rompre les liaisons éthers et esters des polysaccharides liés à la lignine. Le temps de réaction et l'efficacité du procédé permettent d'extraire la lignine sous une forme faiblement dégradée.

Les lignines ainsi extraites constituent des polymères linéaires de grand intérêt pour des applications spécialement dans les industries des matériaux polymères : les colles sans formaldéhyde, ni phénol (pour panneaux de particules, stratifiés et contreplaqués) et la plasturgie verte : polyuréthanes, polyesters, résines phénoliques, résines époxy.

Liquides Ioniques

Généralement durant le prétraitement de la biomasse par les liquides ioniques, la délignification et la destruction de la structure cristalline de la cellulose sont simultanées. Les liquides ioniques ont été reconnus comme une voie prometteuse pour fractionner la biomasse lignocellulosique. Au cours des dernières années, de nombreuses publications ont introduit des développements techniques et des systèmes de solvants basés sur différents types de liquides ioniques pour fractionner la lignocellulose en ses composants individuels,



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

après dissolution complète ou partielle de la lignocellulose. Idéalement, il y a deux manières de fractionner la lignocellulose dans les liquides ioniques :

- dissolution complète de la biomasse suivie de la précipitation sélective des composants recherchés comme fractions purifiées par addition d'un non-solvant ;
- extraction sélective des composants de la biomasse.

Il n'y a pas à l'heure actuelle de procédé efficace et industriel capable :

- de réaliser la séparation/récupération des monomères glycosidiques finaux
- et de réaliser la récupération efficace du solvant.

Ceci est la clé du développement de la technologie des liquides ioniques. De plus, un des verrous actuels reste le prix des liquides ioniques.

Citons enfin le Prétraitement Biologique

Dans les prétraitements biologiques, les microorganismes tels que les champignons associés à la pourriture blanche, brune et molle sont employés pour dégrader les composants de la biomasse sur la base de leurs systèmes enzymatiques. Les champignons à pourriture brune et molle attaquent principalement les polysaccharides, et ne dégradent pas beaucoup la lignine, tandis que les champignons à pourriture blanche sont les plus efficaces pour causer la dégradation de la lignine. La dégradation de la lignine par des champignons à pourriture blanche prend place à travers l'action d'enzymes dégradant la lignine telles que peroxydases et laccases. Les champignons à pourriture blanche sont les plus efficaces pour le prétraitement biologique de la biomasse lignocellulosique.

Les avantages des prétraitements biologiques incluent une exigence faible en énergie et des conditions environnementales douces. Néanmoins, le taux d'hydrolyse biologique est habituellement faible, avec pour conséquence des temps de mise en œuvre longs.