



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

SEMAINE 4 : Intégration Prétraitement Biotransformation

Auteur : Xavier CAMELEYRE

Bonjour, je m'appelle Xavier Cameleyre. Nous allons voir comment Intégrer Prétraitement et Biotransformation dans un objectif de valorisation biologique des agroressources.

Afin de permettre le développement et l'essor de la stratégie des bioraffineries des efforts de recherche et d'innovation sont absolument nécessaires aussi bien en ce qui concerne le prétraitement de la biomasse lignocellulosique que les procédés biologiques de transformation eux-mêmes :

- en effet, pour le prétraitement, la flexibilité des procédés pour fractionner la biomasse semble impérative afin de permettre, par exemple, la séparation des divers composants à partir de la lignocellulose (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine), aussi bien par des méthodes physiques, physico-chimiques ou enzymatiques.
- d'un point de vue transformation propre, plusieurs améliorations s'imposent sur le développement notamment de nouveaux biocatalyseurs qu'ils soient enzymatiques ou microbiens.

Ces améliorations nécessitent une approche intégrée prenant en compte les contraintes de la biomasse à valoriser, les différents biocatalyseurs et le procédé industriel dans sa globalité.

Afin de répondre à ces considérations, le schéma générique du procédé de valorisation de la biomasse lignocellulosique est articulé autour de trois étapes principales :

- prétraitement de la matière première afin d'en libérer la fraction hydrolysable ;
- cassure par hydrolyse des molécules de cellulose et d'hémicellulose en sucres, respectivement des hexoses et des pentoses ;
- transformation microbienne des sucres en molécules d'intérêt ;
-

Il existe différentes variantes de ce schéma générique, en fonction des options choisies pour chaque opération unitaire et des flux de chaque constituant.

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



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

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).

Hydrolyse des polymères de sucre (cellulose et hémicellulose)

1- Les enzymes

L'étape faisant suite au prétraitement consiste à convertir les polymères de sucre (cellulose et hémicellulose) en glucose et xylose.

Si l'hémicellulose est facilement hydrolysable, parfois dès le prétraitement, l'hydrolyse de la cellulose en glucose est une opération difficile, du fait de sa structure, de sa cristallinité et de son association avec la lignine et les hémicelluloses encore présentes malgré le prétraitement. L'hydrolyse doit donc être catalysée soit par un acide, soit par des enzymes spécifiques appelées cellulases.

L'hydrolyse de la cellulose par voie enzymatique est considérée par de nombreux acteurs comme beaucoup plus prometteuse que la voie acide. Elle offre l'avantage de générer peu d'effluents à traiter et les conditions réactionnelles (45 à 50 °C, pH proche de 5) beaucoup moins rudes qu'en hydrolyse acide permettent d'éviter notamment les problèmes de corrosion.

Néanmoins, cette voie nécessite le développement d'enzymes spécifiques, les cellulases adaptées à la variabilité des ressources. Celles-ci sont produites grâce à la culture de bactéries ou de champignons cellulolytiques. Parmi ces derniers, *Trichoderma reesei* présente à ce jour le meilleur potentiel en termes de concentrations et d'activité des cellulases sécrétées et a été exploité industriellement. Mais le coût de production des cellulases reste élevé et a un impact important sur le coût de revient de la valorisation de la cellulose.

Le coût de production industrielle des cellulases a déjà été baissé de façon significative par l'utilisation de technologies de fermentation performantes et l'amélioration génétique des



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

souches utilisées ainsi que par la recherche de nouvelles activités issues de la biodiversité du vivant et l'utilisation de techniques de métagénomique.

Des progrès significatifs ont également été réalisés sur la connaissance des mécanismes complexes de la cellulolyse enzymatique en vue de son amélioration.

Les leaders actuels du marché des enzymes sont Genencor (États-Unis), Novozymes (Danemark) et Iogen (Canada).

Des recherches sont également menées afin d'optimiser la dégradation enzymatique des hémicelluloses, qui requiert une grande variété d'enzymes (recherche de nouvelles hémicellulases, peroxydases).

D'autre part, le développement et l'utilisation industrielle d'enzymes lignolytiques (ligninases) sont envisagés afin d'améliorer le rendement global de conversion en molécule d'intérêt.

2- Mise en œuvre de la biomasse prétraitée

Afin de libérer des substrats fermentescibles (en général des di-oses ou sucres simples) en concentrations compatibles avec une transposition industrielle réaliste, les ressources lignocellulosiques doivent subir des traitements qu'ils soient physico-chimiques puis enzymatiques à haute teneur initiale en matières sèches.

Au cours de ces traitements, la matrice solide complexe évolue d'une structure solide quasi-homogène (suspension solide-liquide), vers une dégradation (fragmentation sous l'action de biocatalyseur enzymatiques et microbien) jusqu'à une solubilisation (liquide).

La dynamique de ces mécanismes, que limitent les phénomènes couplés de transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, est liée :

- à la diffusion dans les phases solide ou liquide,
- à la convection : difficultés d'agitation-mélange et de pompage,
- et à la libération d'inhibiteurs.

Cette phase dite de liquéfaction du substrat constitue une des étapes limitantes en termes d'industrialisation pour la valorisation biologique des matières végétales de par :

- Des dynamiques lentes de libération de sucres fermentescibles ayant ainsi un impact négatif sur les productivités
- La nécessité de cuves adaptées à la mise en œuvre de ces substrats en termes d'agitation notamment avec un impact important sur les coûts d'investissement.



MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

Ainsi, il s'avère important d'optimiser la mise en suspension de cette matrice solide fibreuse ou granulaire, afin de favoriser le contact avec les biocatalyseurs en conditions maîtrisées de température, et pH notamment.

Valorisation microbienne des hydrolysats

Seules les fractions cellulose et hémicellulose sont des sources potentielles de sucres fermentescibles : hexoses et pentoses.

En fonction du microorganisme utilisé, la valorisation des sucres nécessitera ou non une séparation des différentes fractions de sucres par méthode physique ou par hydrolyse spécifique des différents polymères.

En effet, de nombreux microorganismes ne sont pas capables de métaboliser les sucres à 5 carbones. C'est le cas notamment de la levure sauvage *Saccharomyces cerevisiae* couramment utilisée pour la production d'alcool. De plus les dynamiques d'assimilation dépendent de la nature des sucres et de leur présence ou non en mélanges : phénomène de répression catabolique.

De même, il est nécessaire de prendre en compte que la composition des hydrolysats peut fortement affecter les performances microbiennes : citons par exemple la présence d'inhibiteurs du type aldéhyde ou groupements phénoliques, ou des teneurs élevées en sels issus du prétraitement qui altéreront voire empêcheront la croissance microbienne.

Pour l'ensemble de ces raisons, il est important d'avoir une vision globale qui intègre les différentes phases du procédé de valorisation biologique des agroressources et qui tient compte notamment :

- Conditions optimales de mise en œuvre différentes (en termes de pH, température, concentration saline, teneur en matière sèche)
- des dynamiques biologiques différentes : l'hydrolyse enzymatique de libération des sucres est généralement plus lente que leur assimilation par les microorganismes.

Cette intégration constitue une étape clé du procédé, porteuse d'enjeux très importants qui génèrent de nombreuses activités dans le domaine des biotechnologies industrielles et dont dépend vraisemblablement la viabilité à long terme de la filière de valorisation biologique des agroressources.