HAL
open science

Intérêt de traitements combinés associant osmose inverse et échange d'ions pour le recyclage des condensats de distillerie en fermentation

Marie-Laure Lameloise, Claire Fargues, Marjorie Gavach, Marielle Bouix

To cite this version:

Marie-Laure Lameloise, Claire Fargues, Marjorie Gavach, Marielle Bouix. Intérêt de traitements combinés associant osmose inverse et échange d'ions pour le recyclage des condensats de distillerie en fermentation. Symposium International Association AVH, Mar 2014, Reims, France. hal-01300197

HAL Id: hal-01300197

https://hal.science/hal-01300197v1

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Intérêt de traitements combinés associant osmose inverse et échange d'ions pour le recyclage des condensats de distillerie en fermentation

M.L. Lameloise[a], C. Fargues[a], M. Gavach[a], M. Bouix[b]

[a]AgroParisTech, INRA, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, F-91300 Massy
[b]AgroParisTech, INRA, UMR Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, F-78850 Thiverval Grignon

RESUME

Pour être réutilisés comme eau de dilution en fermentation, les condensats d'évaporation des vinasses de distillerie doivent être débarrassés des composés inhibiteurs qu'ils contiennent. Des traitements physiques de purification et leurs combinaisons ont été évalués. L'association osmose inverse (BW30/Hydranautics, 25 bars, taux de récupération 87,5%) et échange d'ions (Amberlite FPA 51/Dow) s'est montrée la plus efficace pour abaisser les inhibiteurs « cibles » (acides formique, acétique, propanoique, butanoique et phényl-2-éthanol) en dessous de leurs limites de détection ou de quantification. Des essais de fermentation continue, à 80 g L^{-1} en éthanol, ont montré que l'utilisation de ce condensat n'entraînait pas de différence (état physiologique des levures, productivité en éthanol) par rapport à l'eau du réseau.

1. INTRODUCTION

La production d'éthanol consomme d'importants volumes d'eau et produit un effluent polluant, la vinasse. La concentration thermique couramment pratiquée en France pour les vinasses de betteraves produit des condensats qui pourraient être valorisés comme eau de fermentation, pourvu que les composés inhibiteurs qu'ils contiennent soient éliminés. Neuf molécules ont été identifiées comme cibles : acides formique, acétique (le plus concentré, entre 1 et 2 g L^{-1}), propanoique, butanoique, pentanoique et hexanoique, 2,3-butanediol, furfural et phényl-2-éthanol [1]. Les procédés physiques de purification - échange d'ions, adsorption et osmose inverse - ont montré leur intérêt mais aucun ne permet d'éliminer seul l'ensemble des inhibiteurs et des combinaisons apparaissent nécessaires. Parallèlement, un certain nombre de questions restent posées: une purification totale est-elle nécessaire ? L'absence des molécules cibles garantit-elle l'innocuité des condensats ? Quels sont les composés les plus toxiques et jusqu'où les éliminer ? Des seuils de toxicité ont été déterminés pour les molécules seules [2]. Mais ils sont difficilement exploitables en raison d'effets synergiques entre inhibiteurs et de l'influence de la pureté du milieu de fermentation. Par ailleurs, l'éthanol présente lui-même des effets d'inhibition à concentration élevée. Des essais de fermentation à des teneurs représentatives de la réalité industrielle sont donc nécessaires.

2. PROCEDES PHYSIQUES DE DETOXIFICATION ET STRATEGIES DE COMBINAISON

L'échange d'ions (IE) est une technologie relativement peu coûteuse et peu énergivore. Les résines anioniques présentent de bonnes propriétés de fixation des acides organiques, en particulier l'acide acétique. La consommation de régénérant et la production d'éluats peuvent être significativement réduits par la sélection de résines faibles, l'optimisation des conditions opératoires et l'intégration dans le procédé global. L'Amberlite FPA 51 (Dow) a ainsi permis de traiter 37 BV (Bed Volume) de condensats (soit une capacité utile 0.75 eq L_R^{-1}) avant le

perçage des acides, marqué par une diminution rapide du pH en-dessous de 5 (le pH serait un indicateur pertinent pour la conduite du procédé) [3,4,5]. Toutefois, les composés neutres comme le phényl-2-éthanol ne sont pas retenus. L'association avec une résine adsorbante permettrait de parfaire la purification ; l'Optipore SD2 (Dow) a montré une forte capacité de rétention des composés aromatiques cibles (phényl-2-éthanol et furfural) ainsi qu'une rétention significative des acides [5].
Le potentiel de l'osmose inverse (RO) pour la détoxification des condensats a été d'abord mis en évidence avec des membranes de type « eau de mer » [6]. L'utilisation de membranes plus lâches, ESPA2 (Hydranautics) et BW30 (Dow), a permis d'atteindre des flux de perméation de 30 L h^{-1} m^{-2} à pression transmembranaire (TMP) modérée, 10 et 25 bars respectivement [7]. Les molécules cibles neutres les plus grosses sont retenues à 100%. Le taux de rejet des acides acétique, propanoique et butanoique est de 59, 80, 98 % avec ESPA2 et de 85, 92, 100% avec BW30 ; il reste stable même lorsque la concentration d'alimentation augmente. Partant de condensat à 1500 ppm d'acide acétique, la membrane BW30 permettrait de récupérer 75% d'eau à 371 ppm ou 87,5% à 452 ppm [8]. L'élimination des acides devra être complétée par une étape d'échange d'ions.

3. MATERIELS ET METHODES

Le condensat, clair, jaune très pâle et faiblement odorant, provient de la distillerie de Toury (Cristal-Union). Les résines utilisées sont de grade alimentaire : l'anionique faible Amberlite FPA51 (Dow) est une résine polystyrénique, avec au moins 85% de groupements fonctionnels tertiaires. L'Optipore SD2 (Dow) est un polymère adsorbant également doté de propriétés d'échange d'anions grâce à la présence de groupements NR_2. Les membranes d'osmose inverse ESPA2 (Hydranautics) et BW30 (Dow) sont des membranes composites comportant une couche active en polyamide aromatique.

3.1 Traitements de détoxification

Les traitements d'osmose inverse sont effectués sur un pilote Polymem équipé d'un module spiralé de 2,6 m^2 de surface filtrante [8]. Le rétentat est recyclé et le perméat extrait jusqu'à atteindre le taux de récupération d'eau désiré. Le perméat moyen obtenu en fin d'essai est représentatif de celui obtenu dans une unité industrielle travaillant à ce même taux. L'essai sur ESPA2 est mené à TMP=10 bars et 50% de récupération d'eau. L'essai sur BW30 est mené à TMP=25 bars et 88% de récupération.
Le traitement par échange d'ions est réalisé dans une colonne de verre de 2,6 cm x 50 cm remplie de 200 à 250 mL de résine. Le lit est alimenté à 10 BV h^{-1} par le condensat brut jusqu'à l'observation du perçage des acides en sortie (pH <5).
Les traitements combinés sont réalisés de façon discontinue :
- pour le traitement combiné IE+Ads, le condensat est d'abord traité par échange d'ions avant d'être envoyé à 5 BV h^{-1} sur une colonne identique remplie de 200 à 250 mL d'adsorbant Optipore SD2. L'effluent est collecté jusqu'au perçage du phényl-2-éthanol et analysé.
- pour le traitement combiné osmose inverse et échange d'ions RO + IE, le condensat brut est d'abord traité par la membrane BW30 avant d'être envoyé sur la résine échangeuse d'ions.
Les composés cibles sont analysés par HPLC sur une colonne C18 BetaMax Neutral (Thermo-Electron Corporation) avec une précision >5% [8].

3.2 Essais de fermentation avec les condensats traités

La souche de levure est *S. cerevisiae* Ethanol Red (Dry Alcohol Yeast, Fermentis, Lesaffre). Le milieu de culture, préparé de façon à atteindre une concentration en saccharose de 180 g L^{-1}, se compose de sirop 236 g L^{-1}, mélasse 59 g L^{-1}, extrait de levure 0,5 g L^{-1}, peptone 2 g L^{-1}, $(NH_4)_2SO_4$ 2 g L^{-1}, H_3PO_4 0,3 g L^{-1}, $MgSO_4$ 0,1 g L^{-1} complété à 1L par de l'eau du robinet (a), du condensat brut (b) et du condensat ayant subi les différents traitements : IE (c), RO-BW30 (d), RO-ESPA2 (e), RO+IE (f), IE+Ads (g). Le pH est ajusté à 4 par H_2SO_4 et le milieu est stérilisé 20 min à 120°C.
La croissance des levures est suivie à l'aide d'un turbidimètre automatique (Bioscreen C Labsystem). Les puits sont remplis par 200 µL de chaque milieu de culture et inoculés par *S. cerevisiae* à 10^5 cellules mL^{-1}. La densité optique (OD) reflète le développement des levures.
La production d'éthanol et l'état physiologique des levures sont étudiés au cours d'une fermentation continue associant 3 chemostats de 1,75 L en cascade. On cherche le débit maximal d'alimentation permettant d'épuiser le saccharose à l'étage 3. Six fermentations sont réalisées successivement avec les milieux a), c), d), e), f), g) pendant 10 jours chacune et en intercalant un essai de 3 jours avec du témoin.

La vitesse de croissance spécifique µ (h^{-1}) à l'étage 1 est calculée comme :

$$\mu = \frac{F}{V_1} \tag{1}$$

avec F débit d'alimentation (L h^{-1}) et V_1 (L) volume du chemostat 1.

La productivité en éthanol (g L^{-1} h^{-1}) à l'étage i est calculée comme :

$$\mathrm{Prod}_i = \frac{F}{V_i} \cdot ([\mathrm{EtOH}]_i - [\mathrm{EtOH}]_{i-1}) \tag{2}$$

avec $[EtOH]_i$ (g L^{-1}) concentration d'éthanol et V_i (L) volume du chemostat i.

La productivité globale est calculée à partir de la concentration au dernier étage :

$$\mathrm{Prod} = \frac{F}{V} \cdot [\mathrm{EtOH}]_3 \tag{3}$$

Des échantillons sont prélevés deux fois par jour pour doser l'éthanol (GC) et mesurer la concentration et la viabilité des cellules (cytomètre en flux CyFlow SL, Partec, double marquage adapté de [9]).

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Effet des traitements sur la composition des condensats

Le condensat brut étudié ne contient que cinq des molécules cibles suivies, à savoir les acides formique, acétique, propanoique et butanoique et le phényl-2-éthanol (Table 1). Ces molécules sont les plus concentrées dans les condensats de distillerie de betteraves et les valeurs sont dans la fourchette d'observations antérieures sur d'autres usines.

Table 1. Concentrations (mg L^{-1}) en inhibiteurs dans les condensats brut et traités

	Acide formique	Acide acétique	Acide propanoique	Acide butanoique	Phényl-2-éthanol
Condensat brut	70,0	1500,0	110,0	250,0	27,0
RO ESPA2	64,86	826,2	32,6	17,6	1,2
RO BW30	62,6	459,6	14,8	7,9	1,2
IE	< 1,1	< 5,4	< 2,1	< 6,7	20,8
RO BW30 + IE	< 1,1	< 5,4	< 2,1	< 6,7	0,7
IE+Ads	< 1,1	< 5,4	< 2,1	< 6,7	< 0,2
Limite de quantification	3,5	5,5	7,1	6,7	0,7
Limite de détection	1,1	1,6	2,1	2,0	0,2

Les perméats d'osmose inverse ne contiennent pratiquement plus de phényl-2-éthanol. En revanche, ils contiennent encore des acides (surtout ceux traités par ESPA2).
L'échange d'ions permet de traiter 24 BV avant le perçage des acides soit une capacité utile de 0,75 eq L_R^{-1} en accord avec des observations antérieures [3]. Une valeur un peu plus faible (0,69 eq L_R^{-1}) est observée quand l'échange d'ions succède à l'osmose inverse car la résine se met en équilibre avec une solution moins concentrée. En combinant RO BW30 + IE, on peut produire 73,8 BV de condensat détoxifié (concentrations en inhibiteurs inférieures au seuil de détection ou de quantification), sans odeur ni couleur.
Sur l'adsorbant SD2 utilisé seul, on a pu traiter 500 BV de condensat sans détecter le perçage du phényl-2-éthanol. Concernant l'association IE+Ads, la concentration du phényl-2-éthanol étant très faible devant celle des acides, un seul cycle de saturation/régénération est nécessaire pour l'adsorbant contre 20 pour la résine anionique. Le condensat ainsi traité présente encore un peu de couleur et d'odeur : il contient encore des traces de composés qui n'ont pas été identifiés comme cibles et n'ont pas été éliminés par échange d'ions ni par adsorption, mais qui pourraient impacter la fermentation.

4.2 Fermentescibilité des condensats traités

4.2.1 Essais BioScreen

Comparé au témoin, le condensat brut inhibe très fortement la croissance des levures (Fig.1) : la phase de latence est très élevée, la densité optique maximale (OD) et la vitesse de croissance spécifique (pente de OD pendant la phase de croissance) très faibles. Cependant, la faible concentration d'éthanol ne permet pas de discriminer les différents traitements.

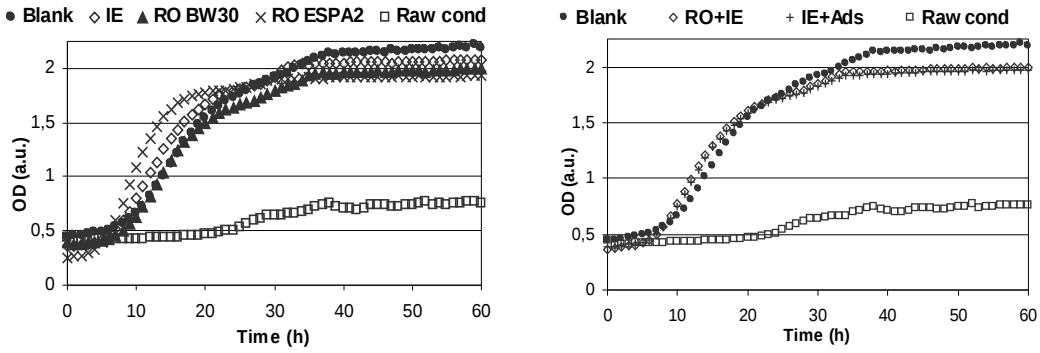

Fig. 1. Courbes de croissance au BioScreen de *S. cerevisiae* pour les condensats bruts, traités et le témoin (à gauche: traitements simples; à droite: traitements combinés)

4.2.2 Fermentation continue

4.2.2.1 Productivité en éthanol

Les résultats obtenus à la sortie de la cascade de chemostats (Table 2) font apparaître deux groupes :

(i) Les procédés combinés RO+IE et IE+Ads ainsi que RO BW30 seul conduisent à une productivité globale et une concentration finale équivalente au témoin (± 5%). La meilleure performance (80 g L^{-1} d'éthanol) est obtenue pour la combinaison RO+IE qui élimine tous les inhibiteurs cibles. La combinaison IE+Ads semble un petit peu moins performante. Le condensat traité ainsi présente encore des traces d'odeur et de couleur : il s'agit peut-être de composés neutres autres que le phényl-2-éthanol choisi comme cible, non retenus par l'adsorbant et inhibiteurs. Enfin, bien qu'il contienne encore 460 mg L^{-1} d'acide acétique, le condensat traité par la membrane BW30 ne semble pas impacter négativement la production d'éthanol.

Table 2. Performances de la fermentation continue

	Témoin	RO+IE	IE+Ads	RO BW30	RO ESPA2	IE
F (mL h^{-1})	270	270	270	270	180	150
$[EtOH]_3$ (g L^{-1})	77,90	79,90	75,40	74,40	70,90	71,00
Prod (g EtOH L^{-1} h^{-1})	4,12	4,23	3,99	3,94	2,50	2,09

(ii) Les condensats traités par RO ESPA2 ou par IE seul conduisent à des productivités beaucoup plus faibles (deux fois moins pour IE). Même en diminuant le débit F (de 270 à 180 voire 150 mL h^{-1}), il a été impossible de dépasser 71 g L^{-1} d'éthanol au dernier étage. Les condensats traités par ESPA2 et par IE contiennent respectivement les plus grandes quantités d'acides et de phényl-2-éthanol (cf. Table 1) ce qui explique ces moidres performances. Avec

deux fois moins d'acides, le perméat de BW30 donne de meilleurs résultats que celui de ESPA2.

Ces essais de fermentation continue dans une cascade de chemostats à une concentration finale en éthanol proche de la réalité industrielle permettent donc de différencier les traitements. Quand tous les composés cibles sont éliminés (en combinant deux traitements), la productivité en éthanol est comparable au témoin. Dans les conditions de l'étude, la productivité est significativement affectée par l'augmentation de l'acide acétique de 460 à 826 ppm. Le phényl-2-éthanol, même peu concentré (20 ppm), apparaît aussi comme très perturbateur.

4.2.2.2 Etat physiologique des levures

Pour la combinaison RO+IE, la fraction de cellules viables est de 87%, équivalente au témoin (Fig.2). La fraction des cellules mortes augmente dans l'ordre suivant : RO+IE < IE+Ads < RO BW30 < RO ESPA2 < IE, en cohérence avec les résultats de productivité globale. On observe que les condensats traités par RO conduisent à un forte % de cellules stressées.

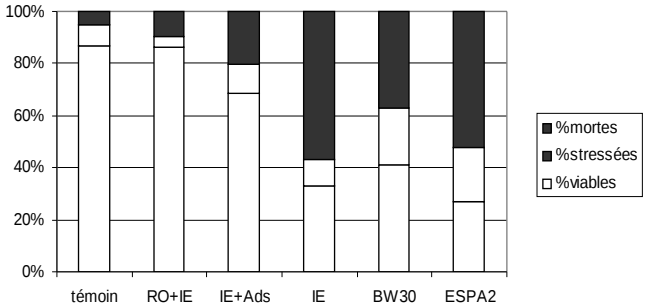

Fig. 2. Viabilité des levures à l'étage 3 de la fermentation continue

L'observation de l'évolution de l'état physiologique au cours des étages (Fig. 3) montre que dans le cas d'une fermentation avec l'eau du robinet, la fraction des cellules viables reste stable à 87% environ. Dans des conditions favorables (absence d'inhibiteurs), les cellules de levure s'adaptent bien aux concentrations croissantes d'éthanol.
La combinaison RO+IE montre peu de différences avec le témoin : la mortalité est un peu plus élevée à l'étage 1 mais la fraction de cellules viables à l'étage 3 est équivalent au témoin.
A l'inverse, la combinaison IE+Ads se différencie fortement du témoin et de la combinaison RO+IE bien que présentant une productivité équivalente. Toutefois, au cours de la fermentation, la fraction de cellules viables tend à augmenter et celle de cellules mortes à diminuer.
Les condensats traités par osmose inverse seuls conduisent à une importante mortalité ou stress des levures dès l'étage 1. L'évolution semble un peu plus favorable pour BW30 (la fraction de stresses diminue tandis que celle de viables augmente) que pour ESPA2 où la fraction de mortes augmente sans cesse, conduisant au final à une perte significative de productivité.
Les condensats traités par échange d'ions seul (IE) conduisent à un accroissement de la mortalité au cours des étages. Les cellules stressées ne récupèrent pas et meurent. Les composés neutres non retenus (phényl-2-éthanol et peut-être d'autres) semblent particulièrement toxiques à concentration élevée d'éthanol.

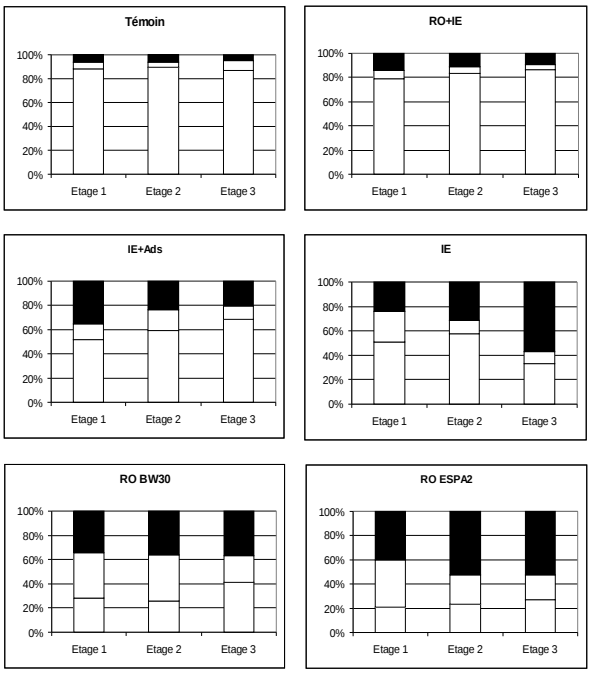

Fig.3. Evolution de l'état des levures au cours de la fermentation continue pour les différents traitements des condensats: mortes ■ viables □ stressées ▦

5. CONCLUSION

Dans les conditions de l'étude, l'osmose inverse, utilisée seule, laisse passer des composés acides qui affectent la viabilité des cellules ; la production d'éthanol décline nettement quand l'acide acétique dépasse 460 ppm. L'échange d'ions arrête les acides mais laisse en solution du phényl-2-éthanol, molécule qui s'avère finalement bien plus toxique que les acides pour les levures. La combinaison des deux procédés permet de récupérer 88 % d'eau à une concentration en inhibiteurs cibles inférieure au seuil de quantification. Le condensat traité présente une bonne aptitude au recyclage en fermentation, conduisant à une productivité d'éthanol et un état physiologique des levures équivalents au témoin. Ce résultat confirme la pertinence du choix des molécules cibles et la nécessité de leur élimination totale pour un recyclage sans risque du condensat. Ces résultats obtenus à 80 g L^{-1} d'éthanol mériteraient d'être confirmés aux concentrations plus élevées mesurées en distillerie.

Références

[1] Morin E, Bleton J, Lameloise ML, Tchapla A, Decloux M. Ind Alim Agric 2003; 120:15-21.
[2] Morin-Couallier E, Payot T, Pastore Bertin A, Lameloise ML. Appl Biochem Biotechnol 2006; 133:217-238.
[3] Fargues C, Lewandowski R, Lameloise ML. Ind Eng Chem Res 2010; 49: 9248-9257.
[4] Gavach M, Fargues C, Bouix M, Lameloise ML. Assessing reverse osmosis and ion-exchange for condensates recycling in fermentation. In Antizar-Ladislao B, Sheikolami R editors. Water Production and Wastewater Treatment. New York: Nova Science Publishers Inc; 2011. p. 253-268.
[5] Gavach M. Detoxification of distillery condensates by reverse osmosis, ion-exchange and their combination; application to recycling in alcoholic fermentation. Doctorate thesis, AgroParisTech, France, 2010.
[6] Morin-Couallier E, Salgado Ruiz B, Lameloise ML, Decloux M. Desalination 2006; 196:306-317.
[7] Sagne C, Fargues C, Lewandowski R, Lameloise ML, Decloux M. Desalination 2008; 219:335-347.
[8] Sagne C, Fargues C, Lewandowski R, Lameloise ML, Gavach M, Decloux M. Chem Eng Process 2010; 49:331-339.
[9] Rault A, Beal C, Ghorbal S, Ogier JC, Bouix M. Cryobiology 2007; 55:35-43.