



HAL
open science

Séparation de lipides issus de microalgues humides par un couplage extraction/fractionnement en milieu CO₂ supercritique

Laure Wetterwald, Antoine Leybros, Audrey Hertz

► **To cite this version:**

Laure Wetterwald, Antoine Leybros, Audrey Hertz. Séparation de lipides issus de microalgues humides par un couplage extraction/fractionnement en milieu CO₂ supercritique. Journée scientifique de l'ISEC 2022, Sep 2022, CEA Marcoule, France. cea-04743731

HAL Id: cea-04743731

<https://cea.hal.science/cea-04743731v1>

Submitted on 18 Oct 2024

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.



SEPARATION DE LIPIDES ISSUS DE MICROALGUES HUMIDES PAR UN COUPLAGE EXTRACTION/FRACTIONNEMENT EN MILIEU CO₂ SUPERCRITIQUE

Nom, Prénom : WETTERWALD Laure
Responsable CEA : LEYBROS Antoine
Directeur universitaire : HERTZ Audrey
Laboratoire d'accueil : LPSD CEA Marcoule
Date de début de thèse : 02/11/2020

Contrat : CEA
Organisme co-financier : -
Université d'inscription : Montpellier
Ecole doctorale : Sciences Chimiques Balard
Master : I2C ENSIC

I. Contexte de l'étude

Les problématiques actuelles d'épuisement des ressources fossiles et des émissions associées à leur utilisation stimulent le développement d'énergies alternatives. Dans ce contexte, les études concernant la production de biocarburants de troisième génération à base de microalgues sont en plein développement. Les microalgues sont sources de nombreuses molécules lipidiques d'intérêt, non seulement dans le secteur énergétique (triglycérides), mais également dans les domaines alimentaire, pharmaceutique ou cosmétique (caroténoïdes).

Des procédés d'extraction utilisant des solvants conventionnels (hexane, méthanol) ou verts (acétate d'éthyle, alcool isoamylique) sont généralement utilisés pour extraire les lipides et les caroténoïdes de la biomasse algale [1][2][3]. Ces procédés sont habituellement combinés à des étapes de prétraitement (ex. broyage) et de déshydratation (ex. lyophilisation). Le CO₂ supercritique (CO₂ SC) constitue une alternative intéressante, principalement par son pouvoir solvant modulable selon la température et la pression, et une température opératoire modérée permettant d'éviter la dégradation thermique des biomolécules. Son utilisation permet également d'éviter les traces résiduelles de solvant. En fonction de sa concentration dans la biomasse initiale, l'eau favorise ou inhibe l'extraction, en agissant soit comme un co-solvant en augmentant la solubilité des solutés, soit comme barrière à l'extraction en limitant le transfert de matière.

Le procédé étudié ici est un couplage entre extraction et fractionnement de lipides et pigments par CO₂ SC à partir d'une biomasse algale humide à l'échelle pilote. La récupération sélective de biomolécules lipidiques pour différentes applications, ainsi que la réduction de l'étape de séchage pourraient en effet permettre d'améliorer la rentabilité énergétique et économique du procédé. Un ensemble d'expériences a été réalisé sur des microalgues réelles pour étudier les effets de la teneur en eau, de la température et de la pression sur l'efficacité et la sélectivité de l'extraction des lipides et pigments (caroténoïdes et chlorophylles). L'objectif de l'étude est de déterminer les conditions opératoires permettant d'extraire le maximum d'espèces cibles (acides gras et caroténoïdes) avec la meilleure sélectivité possible, en particulier par rapport aux chlorophylles considérées comme des polluants du biodiesel.

II. Matériel et méthodes

La microalgue *Chlorella vulgaris* NIES 227 (fournie par le CEATECH de Cadarache) a été sélectionnée pour sa capacité d'accumulation de lipides (jusqu'à 60% de sa masse sèche [4]), sa robustesse et sa facilité de mise en culture. Des essais d'extraction par CO₂ SC ont été réalisés pour des densités de CO₂ comprises entre 780 (150 bar, 40°C) et 879 kg/m³ (250 bar, 40°C) dans des conditions similaires à celles de Kwan et al. [5], pour une biomasse lyophilisée et une biomasse contenant 20% massique d'eau. Les extraits lipidiques obtenus ont été analysés par chromatographie GC-FID et spectroscopie UV-visible afin de déterminer le rendement, ainsi que la



sélectivité du procédé par rapport aux acides gras totaux (transméthylés pour les besoins de l'analyse) et aux caroténoïdes.

III. Résultats et discussion

La campagne expérimentale menée a permis de mettre en évidence l'effet de l'humidité de la biomasse, ainsi que des principaux paramètres opératoires (pression et température) sur la capacité d'extraction et la sélectivité envers les lipides. La figure 1 montre un exemple de profil d'extraction d'acides gras et de pigments en fonction du temps.

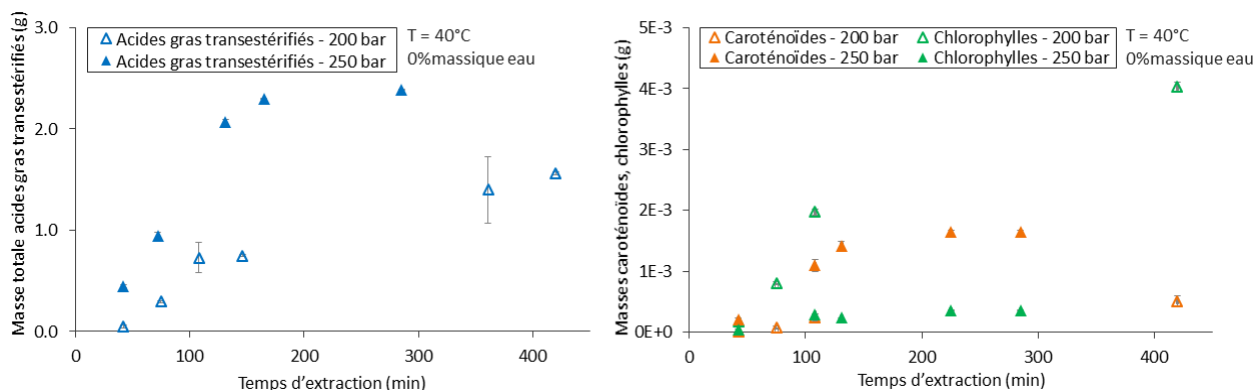


Figure 1 : Evolution de la quantité d'extrait en fonction du temps d'extraction à 200 et 250 bar, 40°C : acides gras (à gauche), caroténoïdes et chlorophylles (à droite) pour une biomasse lyophilisée

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une biomasse lyophilisée, une température et une pression respectivement de 40°C et de 250 bar correspondant à une densité de CO₂ SC égale à 879 kg/m³. Il a ainsi été possible d'extraire 0,11 g_{acides gras}/g_{matière sèche} et 7,8 · 10⁻⁵ g_{caroténoïdes}/g_{matière sèche} avec un ratio massique de sélectivité caroténoïdes/chlorophylles égal à 50,4. Ces valeurs restent en deçà des valeurs thermodynamiques de solubilité mesurées pour des biomolécules pures. Le biodiesel synthétisé à partir de ces extraits sera satisfaisant en terme d'indices de saponification, d'iode et de cétane, mais pas selon la valeur du point de colmatage du filtre à froid. L'extraction à partir de biomasse humide pourrait toutefois s'avérer intéressante, dans le cas où l'étape de purification (élimination des chlorophylles) nécessiterait moins d'énergie que le séchage de la biomasse.

IV. Perspectives

Des modèles thermodynamiques considérant l'équilibre de systèmes binaires/ternaires d'espèces cibles seront mis en œuvre pour dimensionner un procédé de fractionnement visant à séparer les lipides et caroténoïdes extraits. Ce modèle se basera sur des données de solubilité dans le CO₂ SC disponibles. Un tel outil sera utile pour la construction d'un procédé d'extraction/fractionnement en CO₂ SC à échelle pilote.

- [1] de Jesus, S. S., Ferreira, G. F., Moreira, L. S., Maciel, M. R. W., & Maciel Filho, R. (2019). Comparison of several methods for effective lipid extraction from wet microalgae using green solvents. *Renewable Energy*, 143, 130-141.
- [2] Pagels, F., Pereira, R. N., Vicente, A. A., & Guedes, A. C. (2021). Extraction of pigments from microalgae and cyanobacteria—A review on current methodologies. *Applied Sciences*, 11(11), 5187.
- [3] Soares, A. T., Da Costa, D. C., Silva, B. F., Lopes, R. G., Derner, R. B., & Antoniosi Filho, N. R. (2014). Comparative analysis of the fatty acid composition of microalgae obtained by different oil extraction methods and direct biomass transesterification. *BioEnergy Research*, 7(3), 1035-1044.
- [4] Shen, X. F., Qin, Q. W., Yan, S. K., Huang, J. L., Liu, K., & Zhou, S. B. (2019). Biodiesel production from *Chlorella vulgaris* under nitrogen starvation in autotrophic, heterotrophic, and mixotrophic cultures. *Journal of Applied Phycology*, 31(3), 1589-1596.
- [5] Kwan, T. A., Tu, Q., & Zimmerman, J. B. (2016). Simultaneous extraction, fractionation, and enrichment of microalgal triacylglycerides by exploiting the tunability of neat supercritical carbon dioxide. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(11), 6222-6230.