

# Les biotechnologies adaptées au traitement des polluants gazeux



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



**ETUDE N° 00-0407/1A**

**LES BIOTECHNOLOGIES ADAPTEES AU TRAITEMENT  
DES POLLUANTS GAZEUX**

**RAPPORT FINAL**

**octobre 2001**

**P. LE CLOIREC - Ecole des Mines de Nantes**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

**RECORD**, Les biotechnologies adaptées au traitement des polluants gazeux, 2001, 229 p, n°00-0407/1A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2001

Etude RECORD n°00-0407/1A

# Sommaire

## Résumé

### Chapitre 1 : POLLUANTS ATMOSPHERIQUES – UN CONSTAT

1. INTRODUCTION.....	1
2. QUALITE DE L'AIR - QUELQUES DONNEES .....	2
2.1 Les polluants atmosphériques	
2.2 Les poussières	
2.3 Les métaux lourds	
2.4 Les sources de SO <sub>2</sub>	
2.4.1 La combustion	
2.4.2 Les raffineries	
2.5 Les sources de NO <sub>x</sub>	
2.6 Les sources d'oxydes de carbone	
2.6.1 Sources de CO	
2.6.2 Sources de CO <sub>2</sub>	
2.7. Les dioxines et furanes	
2.8 Les sources de composés organiques volatils (COV)	
2.9 Les sources d'odeur	
3. POLLUANTS ET SANTE HUMAINE.....	10
3.1 Effets des particules et poussières	
3.2 Effets des métaux lourds	
3.3 Effets du SO <sub>2</sub>	
3.4 Effets des NO <sub>x</sub>	
3.5 Effets des dioxines et furanes	
3.6 Effets du CO et CO <sub>2</sub>	
3.6.1 Effets du CO	
3.6.2 Effets du CO <sub>2</sub>	
3.7 Effets des COV	
3.7.1 Effet direct	
3.7.2 Effet indirect	
3.8 Effets des odeurs	

4.	IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT .....	17
4.1	Impact des poussières	
4.2	Impact du SO <sub>2</sub>	
4.3	Impact des NO <sub>x</sub>	
4.4	Impact des oxydes de carbone	
4.4.1	Impact du CO	
4.4.2	Impact du CO <sub>2</sub>	
4.5	Impact des COV	
4.5.1	Effet direct	
4.5.2	Effet indirect	
4.6	Impact des odeurs	
5.	CONCLUSIONS - BESOINS DE PROCÉDES DE TRAITEMENT .....	21

## **Chapitre 2 : POSITIONNEMENT DES BIOTECHNOLOGIES DANS LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DE L'AIR**

1.	INTRODUCTION AUX TRAITEMENTS DE L'AIR .....	25
1.1	Les polluants de l'air	
1.2	Méthodologie d'approche du problème d'émissions gazeuses polluées sur un site existant	
1.3	La notion de filière	
1.4	Approche d'une classification générale des traitements	
2.	NOTES SUR QUELQUES TRAITEMENTS SPECIFIQUES .....	33
2.1	Relations procédés – polluants	
2.2	Remarques sur quelques traitements	
2.2.1	Les filtres et cyclones	
2.2.2	La neutralisation	
2.2.3	La réduction	
2.2.4	Les procédés thermiques	
2.2.5	Les transferts gaz-liquide : l'absorption	
2.2.6	Les transfert gaz-solide : l'adsorption	
2.2.7	Les traitements biologiques	
2.2.8	Le stockage de CO <sub>2</sub>	

3.	QUELQUES APPROCHES COMPARATIVES DES TRAITEMENTS .....	39
3.1	Les critères de débit et de concentration	
3.2	Choix d'un procédé en fonction de son domaine d'application	
3.3	Avantages et inconvénients des différents procédés	
3.4	Procédés utilisables et critères de sélection	
3.5	Les critères subjectives	
3.6	Un critère important : le coût	
4.	CONCLUSION.....	49
	Références	

### **Chapitre 3 : APPROCHE GENERALE DES BIOTRANSFORMATIONS DES POLLUANTS GAZEUX**

1.	NUTRITION ET CROISSANCE MICROBIENNE.....	53
1.1.	Besoins élémentaires	
1.1.1.	Source d'énergie d'hydrogène et d'électrons	
1.1.2.	Source de carbone	
1.1.3.	Source d'azote	
1.1.4.	Soufre et phosphore	
1.1.5.	Autres éléments minéraux	
1.1.6.	Besoins spécifiques	
1.2.	Facteurs physiques et chimiques	
1.2.1.	Température	
1.2.2.	pH	
1.2.3.	Oxygène	
1.2.4.	Pression osmotique et activité de l'eau	
1.2.5.	Potentiel d'oxydo-réduction	
1.2.6.	Les radiations	
2.	TRAITEMENT DES POLLUTIONS PAR VOIES BIOLOGIQUES.....	62
2.1.	Génération d'énergie chez les micro-organismes	
2.2.	Croissance microbienne	
2.3.	Les substrats	
3.	CAS SPECIFIQUES DE LA BIODEGRADATION.....	72
3.1.	Les composés contenant du carbone	

3.1.1.	Les composés organiques non méthaniques (COVNM)	
3.1.1.1.	Elimination des groupements halogénés	
3.1.1.2.	Dégradation de composés aliphatiques	
3.1.1.3.	Dégradation des composés aromatiques	
3.1.1.4.	Exemples	
3.1.2	Le méthane	
3.1.2.1.	Utilisation microbienne du méthane	
3.1.2.2.	Le méthane comme produit de synthèse	
3.1.3.	Le dioxyde de carbone	
3.1.4.	Le monoxyde de carbone	
3.2.	Les composés contenant du soufre	
3.3.	Les composés contenant de l'azote	
3.3.1.	Implication des micro-organismes dans le cycle de l'azote	
3.3.2.	Exemple de dénitrification autotrophique	
3.4.	Les composés métalliques et organo-métalliques	
3.4.1.	Les mécanismes de détoxification du milieu	
3.4.1.1.	L'action enzymatique	
3.4.1.2.	La précipitation extracellulaire liée au métabolisme	
3.4.1.3.	Séquestration, expulsion et autres mécanismes de résistance	
3.4.2.	La bioaccumulation	
3.4.2.1.	Les réactions d'oxydo-réduction	
3.4.2.2.	L'accumulation par des complexants extracellulaires	
3.4.3.	La biosorption	
4.	CONCLUSION.....	99
Bibliographie		

## **Chapitre 4 : LES BIOREACTEURS**

1.	INTRODUCTION.....	106
2.	APPROCHE GENERALE DES BIOREACTEURS.....	107
2.1	Le processus de biodégradation	
2.2	Nature des composés biodégradables	
2.3	Conception de base des bioréacteurs	
3.	CARACTERISTIQUES DE MISE EN ŒUVRE.....	113

3.1 Quelques paramètres communs	
3.1.1 Besoin en eau	
3.1.2 Influence de la température	
3.1.3 Contrôle de l'évolution du pH	
3.2 Les biofiltres	
3.2.1 Description des systèmes	
3.2.2 Mécanismes impliqués	
3.2.3 Propriétés du média filtrant	
3.2.4 Conditions opératoires	
3.2.5 Amélioration des performances	
3.2.5.1 Systèmes multi-étagés	
3.2.5.2 De nouveaux types de garnissage	
3.2.5.3 Apport de nutriments supplémentaires	
3.3 Les filtres percolateurs	
3.3.1 Principe	
3.3.2 Choix du garnissage	
3.3.3 Contraintes opératoires	
3.3.4 Performances	
3.4 Les biolaveurs	
3.4.1 La colonne de transfert	
3.4.2 Le bassin de régénération	
3.4.3 Avantages et inconvénients des biolaveurs conventionnels	
3.4.4 Les systèmes ternaires	
3.5 De nouvelles technologies	
3.5.1 Les bioréacteurs à membrane	
3.5.1.1 Principe	
3.5.1.2 Mise en œuvre	
3.5.1.3 Différents types de membrane	
3.5.2 Les bioréacteurs à lit mobile	
3.5.2.1 Description des systèmes	
3.5.2.2 Evaluation expérimentale des performances	
4. MODELISATION.....	135
4.1 Modélisation des biofiltres	
4.1.1 Modèle d'Ottengraph	

4.1.2	Modèle de Deshusses	
4.2	Modélisation des filtres percolateurs	
4.3	Modélisation des biolaveurs	
5.	REALISATIONS INDUSTRIELLES.....	148
5.1	Choix d'une technologie de traitement	
5.1.1	Comparaison technique des bioprocédés	
5.1.2	Comparaison au plan économique	
5.2	Exemples de réalisations industrielles	
5.2.1	Les biofiltres	
5.2.2	Les filtres percolateurs	
5.2.3	Les biolaveurs	
6.	CONCLUSION.....	159

## **Chapitre 5 : DEVENIR DES PRODUITS DE TRAITEMENT ET DES POLLUTIONS INDUITES**

1.	INTRODUCTION.....	166
2.	IDENTIFICATION DES PRODUITS DE TRAITEMENT GENERES LORS DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE.....	167
2.1	Les produits liquides ou gazeux	
2.1.1	Le dioxyde de carbone	
2.1.2	Le méthane et le biogaz	
2.1.3	Les eaux usées	
2.2	Les produits solides ou pâteux	
2.2.1	Garnissage de biofiltres	
2.2.2	Boues activées	
2.2.2.1	Paramètres caractéristiques	
2.2.2.2	Réduction des nuisances olfactives et du volume des boues	
2.2.2.2.1	Réduction des nuisances olfactives par stabilisation	
2.2.2.2.2	Réduction du volume des boues	
3.	VALORISATION ENERGETIQUE.....	174
3.1	Méthanisation et production de biogaz	
3.1.1	Les différentes étapes de la méthanisation	
3.1.2	Procédés de la méthanisation	

3.1.3	Valorisation énergétique du biogaz	
3.1.3.1	Les modes de valorisation du biogaz éprouvés industriellement	
3.1.3.1.1	Le brûlage direct dans des fours ou chaudières	
3.1.3.1.2	La production d'électricité	
3.1.3.2	Les modes de valorisation du biogaz en phase de développement	
3.1.3.2.1	Le biogaz comme carburant	
3.1.3.2.2	Injection de biogaz dans un réseau de gaz naturel	
3.2	Incinération	
3.2.1	Contraintes économiques	
3.2.2	Contraintes techniques	
3.2.3	Contraintes environnementales	
3.2.4	Incinération spécifique des boues	
4.	VALORISATION MATIERE.....	188
4.1	Epannage des boues	
4.2	Compostage	
4.2.1	Les étapes biologiques	
4.2.2	Les paramètres importants pour la mise en œuvre du compostage	
4.2.2.1	Teneur en oxygène	
4.2.2.2	L'humidité	
4.2.2.3	Les nutriments et le rapport C / N	
4.2.2.4	Le pH	
4.2.3	La mise en œuvre du compostage	
4.2.4	Caractéristiques et utilisations du compost	
5.	MISE EN DECHARGE DES RESIDUS.....	204
6.	CONCLUSIONS.....	204
	Bibliographie	

## **Chapitre 6 : PERSPECTIVES DE RECHERCHE SUR LES BIOPROCEDES APPLIQUES AU TRAITEMENT DE L'AIR**

1.	INTRODUCTION.....	209
2.	FICHES PROGRAMMES.....	210

# Chapitre 1

## POLLUANTS ATMOSPHERIQUES – UN CONSTAT

### 1. INTRODUCTION

Dans les ambiances de vie, c'est la qualité de l'air et le bruit qui ont le plus fort impact sur l'homme. En effet, les poussières, les odeurs... sont très mal appréciées et considérées comme de réelles nuisances qu'il convient de combattre. En outre, les médias se font l'écho de réchauffement de la planète ou de changements climatiques du fait de quantités importantes de gaz carbonique ou de gaz à effet de serre émis dans l'atmosphère. Le trou d'ozone dû aux rejets de composés organiques volatils a été largement commenté par la presse, la radio et la télévision. Les alertes sur les concentrations d'ozone en ville en période estivale, ont sensibilisé les populations à cette notion de pollution atmosphérique engendrée, la plupart du temps, par des activités industrielles, agricoles ou domestiques.

Cet ensemble de facteurs a amené la communauté internationale à se mobiliser. Les hommes politiques se sont engagés via des conférences à l'échelle planétaire et des actions au niveau national ont suivi pour contrôler et réduire les émissions polluantes. Ainsi, la France et l'Allemagne, via l'organe exécutif de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance ont étendu leur action jusqu'au protocole de Genève signé en novembre 1991 par 21 états. Dans la continuité, la lutte contre l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre a été formalisée au travers de la convention de Rio en juin 1992. Même si des problèmes existent comme nous le rappellent les événements des conférences de New-York et de Tokyo en 1997 ou plus récemment la conférence de La Haye en novembre 2000, des directives européennes (Union Européenne, 2000) sont en préparation et celles transcrites en droit français sous la forme d'arrêtés ministériels, comme celui du 2 février 1998 ou d'août 2000, sont actuellement en application.

Afin de replacer les biotechnologies utilisables pour le traitement de l'air dans son contexte général, différents aspects de la pollution atmosphérique sont abordés dans ce chapitre. Ainsi, après avoir listé les différents composés polluants émis naturellement ou du fait des activités humaines ainsi que ceux rencontrés dans l'atmosphère, nous aborderons leurs impacts à la fois sur la santé humaine ou sur l'environnement. Ces constats amèneront naturellement aux

besoins de traitement des émissions afin de réduire, conformément aux engagements internationaux, les flux de pollution.

## 2. QUALITE DE L'AIR - QUELQUES DONNEES

### 2.1 Les polluants atmosphériques

Quelques grandes familles de polluants rencontrés dans les rejets gazeux sont présentées dans ce paragraphe. Dans le chapitre 2 cette liste sera proposée en mettant l'accent sur les corrélations entre les propriétés de la molécule et son traitement spécifique, alors que dans ce paragraphe nous abordons ces polluants sous l'aspect source et approches quantitatives des émissions. Parmi l'ensemble des composés rejetés, on peut citer :

- Les poussières;
- Les métaux lourds sous la forme particulaire ou à l'état gazeux;
- Les gaz acides dont le SO<sub>2</sub>;
- Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>);
- Les oxydes de carbones (CO et CO<sub>2</sub>);
- Les dioxines et les furanes;
- Les composés organiques volatils (COV);
- Les molécules odorantes.

Pour la France quelques données globales sont présentées dans le tableau 1.

Composés (en kt/an)	1997	1998	2002 (estimation)
Gaz acides	108	110,8	99,6
SO <sub>2</sub>	764	837	712
NO <sub>x</sub>	1645	1654	1325
NH <sub>3</sub>	822	828	826
COV (non méthanique)	2410	2341	2019
CO	8246	8013	6679

Tableau 1 : Emissions globales française(en kt/an) de quelques composés dans l'air  
(données Citepa, 2001)

## Les poussières

Par ce terme de poussières, il convient de comprendre à la fois les particules minérales et organiques ainsi que les bactéries. Les tailles vont d'environ 1  $\mu\text{m}$  à 1 mm. Les particules de petites tailles représentent environ 99 % des particules rencontrées dans l'atmosphère car leur vitesse de sédimentation est pratiquement nulle ( $< 10^{-3}$  m/s).

Les sources peuvent être naturelles (volcan, érosion des sols, micro-organismes...) ou anthropiques parmi lesquelles on peut citer :

- la sidérurgie;
- l'industrie des métaux non ferreux;
- les cokeries;
- l'industrie chimique et pétrochimique;
- la fabrication et l'utilisation d'engrais;
- les activités liées aux bâtiments et au génie civil;
- l'incinération d'ordures ménagères;
- la combustion dans des sources fixes;
- les sources mobiles (suies de diesel, particules de freins...).

De façon générale la figure 1 donne de manière générale les répartitions des sources de particules et poussières.

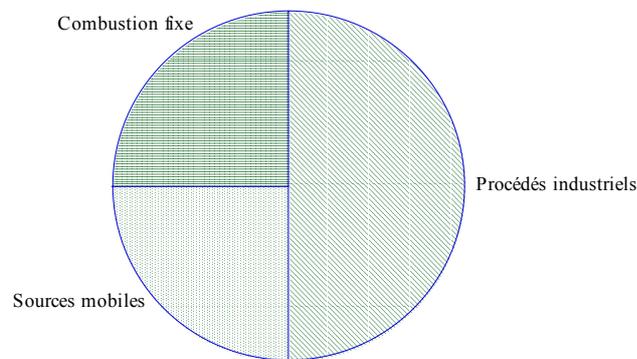


Figure 1 : Répartition générale des émissions anthropiques de poussières

## Les métaux lourds

Les métaux lourds rencontrés dans les émissions gazeuses sont très souvent associés à des particules solides. Cependant, on rencontre aussi ces polluants sous la forme métal, à des degrés d'oxydation variable ou sous la forme organométallique. Les sources sont naturelles (érosion des sols, éruption volcanique, feux de forêts...) ou antropogénique (production

d'énergie par combustion, pyroméallurgie, incinération des déchets...). Le tableau 2 donne quelques valeurs arrondies d'émissions de métaux lourds dans le monde.

Source	Emission (t/an)				
	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Total des émissions naturelles	44 000	28 000	30 000	12 000	45 000
Total des émissions anthropogéniques	31 000	38 000	55 000	332 000	132 000
Combustion de charbon	11 200	5 000	13 700	8 100	11 100
Combustion de pétrole	11 400	2 000	27 000	2 500	2 100
Méallurgie (non ferreux)		26 700	8 800	49 000	71 600
Production secondaire de non ferreux		110		760	850
Sidérurgie	15 600	1 500	3 500	7 600	19 500
Incineration de déchets	1 200	1 600	360	2 400	5 900
Engrais phosphatés		400	400	160	4 100
Industrie du ciment	1 300		490	7 100	9 800
Combustion du bois		900	1 200	2 100	3 600
Sources mobiles				248 000	
Divers				4 000	3 300

Tableau 2 : Emissions mondiales de métaux lourds (valeurs arrondies approximatives)

(adapté de Popescu *et al.*, 1998)

## 2.4 Les sources de SO<sub>2</sub>

### 2.4.1 La combustion

Les oxydes de soufre émis dans l'atmosphère proviennent principalement de la combustion des combustibles fossiles dont la teneur massique en soufre varie de 0,5 à 5 % pour le charbon et de 0,5 à 3 % pour le fuel. Les rejets de soufre sont principalement sous la forme de SO<sub>2</sub> (95 %) et de SO<sub>3</sub> (1 à 2 %), environ 2 % sont piégés dans les cendres volantes et 1 % se retrouve dans les scories.

Du fait de l'utilisation de combustible pour leur production, diverses activités industrielles rejettent du SO<sub>2</sub>. Ainsi une usine de production d'acide sulfurique de 100 t/j émet 4,4 t/j de SO<sub>2</sub>. Une fonderie de cuivre traitant quotidiennement 2 200 t/j de minerai concentré à 30 % de soufre peut rejeter jusqu'à 1 350 t/j de SO<sub>2</sub>. Popescu *et al.* (1998) proposent une formule

empirique donnant la concentration en SO<sub>2</sub> (en ppm) à l'émission pour un combustible solide ou liquide en fonction de sa teneur en soufre (n%) soit :  $C_{SO_2} = 800.n$

Les concentrations limites d'émissions dans l'atmosphère de grandes installations de combustion, ont été fixées par la directive du Conseil de la CEE n° 88/609 du 24 novembre 1988. Le tableau 3 donne ces valeurs.

Combustible	Valeur limite d'émission (mg/m <sup>3</sup> )
Combustible gazeux en général	35
Gaz liquéfié	5
Gaz à faible valeur calorifique (haut fourneaux, gaz de four à coke, résidus de raffineries...)	800
Gaz de gazéification de charbon	100

Tableau 3 : Valeurs limites d'émission de SO<sub>2</sub> dans de grandes installations de combustion

#### 2.4.2 Les raffineries

Les raffineries relarguent à diverses étapes industrielles des composés soufrés oxydés avec d'autres composés odorants. Cheremisinoff et Young (1975) dressent une liste des sources et des molécules incriminées dans ce cas (Tableau 4).

Sources d'odeur	Nature des odeurs
Gaz et systèmes de récupération de gaz	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , hydrocarbures, acides organiques, aldéhydes et mercaptans
Crackage catalytique	SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> et aldéhydes
Catalyse	SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , hydrocarbures et aldéhydes
Chaudières	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , hydrocarbures et aldéhydes
Entrepôts et stockage	Hydrocarbures

Tableau 4 : Exemples de molécules odorantes rencontrées dans les raffineries  
(Adapté de Cheremisinoff et Young, 1975)

#### 2.5 Les sources de NO<sub>x</sub>

Les estimations des émissions mondiales d'azote dans l'atmosphère varient dans une large gamme de 20 à 100 10<sup>6</sup> t/an. Une grande incertitude subsiste quant aux rejets d'origine

naturelle. L'utilisation de carburant fossile implique des rejets de 10 à 20 10<sup>6</sup> t/an. Les transports automobiles sont responsables de la moitié de ces rejets. De manière qualitative les sources des NO<sub>x</sub> sont :

- les processus biologiques;
- l'oxydation du diazote lors de combustion (gaz, charbon, fuel – diesel);
- l'oxydation du NO en NO<sub>2</sub> dans les cheminées ou les pots d'échappement;
- les réactions photochimiques dans l'atmosphère;
- la formation directe lors de la combustion de combustible comme le charbon ou les pétroles lourds où l'azote est sous la forme de pyridines, de pyrroles ou encore de porphyrines.

Les concentrations émises sont de quelques centaines de ppm et varient de 200 à 700 ppm(v) pour les centrales à charbon et fioul dans les installations thermiques et de 100 à 5 000 ppm(v) pour les voitures. Dans l'environnement, les concentrations de fond sont de l'ordre de 3 µg/m<sup>3</sup> pour le NO et de 8 µg/m<sup>3</sup> pour le NO<sub>2</sub>. Ces valeurs varient en fonction de l'heure de la journée.

## **2.6 Les sources d'oxydes de carbone (Ministère de l'environnement, 1993)**

### **2.6.1 Sources de CO**

Le monoxyde de carbone (CO) provient de sources naturelles parmi lesquelles on peut citer :

- les éruptions volcaniques,
- le phytoplancton.

Les sources anthropiques sont essentiellement les combustions de produits organiques en quantité insuffisante d'oxygène.

Ainsi, les véhicules produisent la majorité (70%) des émissions de CO mesurées en milieu urbain à des concentrations de l'ordre de 50 ppm(v) avec des valeurs instantanées de 250 ppm(v) dans les tunnels routiers. Cependant la turbulence générée par le va-et-vient des voitures provoque une ventilation suffisante si la voie souterraine est inférieure à 500 m. Dans le cas contraire, une ventilation forcée est mise en œuvre.

Dans des conditions de températures faibles, les foyers domestiques émettent aussi du monoxyde de carbone. Dans le cas de combustion domestique à charbon, des vapeurs à 2 - 5 % de CO ont été mesurées. Ce flux de CO est bien sûr associé au dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Ce rapport CO/CO<sub>2</sub> dépend principalement du réglage des foyers de combustion qui,

industriellement, se font automatiquement afin de minimiser, voire d'annihiler, la production de CO.

### 2.6.2 Sources de CO<sub>2</sub>

La concentration de CO<sub>2</sub> dans l'air, hors de toute pollution externe, est d'environ 300 ppm(v).

La production naturelle de CO<sub>2</sub> provient :

- des volcans,
- de l'oxydation chimique ou biologique de matières organiques (feu de forêts, biodégradation, fermentation...).

La combustion de combustibles fossiles donne comme produit final du CO<sub>2</sub>. A l'élimination de sources fixes (centrales thermiques) on mesure ainsi 21 % de CO<sub>2</sub> dans les gaz issus de la combustion de charbon et 15 % pour les fuels.

Entre 1980 et 1988, la France a diminué de 25 % ces émissions de CO<sub>2</sub>.

Dans les villes où les sources mobiles sont importantes, la teneur dans l'air peut approcher 600 ppm(v). A l'inverse des sources fixes, les transports ont augmenté leur part des émissions de CO<sub>2</sub> de 18 % en 1980 à 33 % en 1990.

## 2.7. Les dioxines et furanes

Les sources directes des dioxines et furanes n'existent plus en Europe. Cependant, ils sont susceptibles de se former à des températures de l'ordre de 300 °C lors des émissions gazeuses des incinérations de composés tels que les chlorophénols, les polychlorodiphénols (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)...

Ainsi, les unités d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) produisent ce type de produits avec une répartition de :

- 85 % dans les cendres volantes;
- 10 % dans les fumées;
- 5 % dans les mâchefers.

Les concentrations dans les émissions gazeuses d'une UIOM avec un traitement classique des fumées sont de l'ordre de 1 - 15 ng /m<sup>3</sup> eq. toxique contre des valeurs de 0,05 ng/m<sup>3</sup> eq. toxique avec l'utilisation d'adsorbant (chaux et charbon actif).

### Remarques

Les dioxines (75 composés possibles) et les furanes (135 molécules) sont analysés en TEQ, estimant la toxicité équivalente de l'ensemble des produits mesurés (cf. 3.5).

## 2.8 Les sources de composés organiques volatils (COV)

Le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) effectue régulièrement des inventaires de rejets dans l'atmosphère de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM). Bouscaren (1998) présente une liste de données par domaine intégrant les activités industrielles, les transports, l'agriculture... A partir de ces valeurs, un tableau général peut être dressé (Tableau 5).

Activités	% des émissions inventoriées	
	France	Union Européenne (15 pays)
Energie	7,8	4,9
Procédés de fabrication	3,5	5,5
Extraction et distribution de combustibles fossiles	4,2	6,0
Utilisations de solvants	22,2	21,4
Transports routiers	40,8	35,6
Sources mobiles et machineries	4,2	1,4
Traitement et élimination des déchets	0,73	1,3
Agriculture	0,37	3,6
Nature	16,2	20,3

Tableau 5 : Emissions des COVNM en France et dans l'Union Européenne (15 pays)

Données CORINAIR 90 mise à jour août 1995

(Adapté de Bouscaren, 1998)

On note la forte implication des transports et des industries utilisant des solvants. Le milieu naturel représente aussi un fort pourcentage.

## 2.9 Les sources d'odeur

Une première approche de classification des composés malodorants est de les définir en fonction de leurs sources anthropogéniques ou naturelles. Les sources de deux produits odorants particulièrement représentatifs, sont proposées sur le tableau 6.

Composé	Quelques sources		Quantités émises (million de t/an)	
	Anthropogéniques	Naturelles	Anthropogéniques	Naturelles
H <sub>2</sub> S	pétrochimie, gaz, chimie, déchets	Volcans, décomposition biologique	3	100
NH <sub>3</sub>	engrais, eau, déchets	décomposition biologique	4	170

Tableau 6 : Estimation des émissions annuelles mondiales dans l'atmosphère de deux polluants (Adapté de Popesco *et al.*, 1998)

De nombreuses activités agricoles industrielles ou domestiques sont sources de nuisances olfactives. Dans tous les cas, il se produit des réactions de dégradation, d'oxydation ou de réduction, de molécules complexes en composés volatils à chaîne courte (Martin et Laffort, 1991).

Dans un premier temps, on peut classer ces rejets malodorants selon deux grandes catégories génériques en fonction des mécanismes mis en jeu lors de leur émissions dans l'atmosphère :

- la fermentation, par ce terme il faut comprendre l'évolution de produits solides ou liquides (végétaux, animaux, déchets...) en composés organiques ou minéraux volatils odorants. Ces transformations peuvent se faire en présence ou en absence d'oxygène, c'est à dire suivant des processus aérobies, anoxiques (sources d'oxygène autres que O<sub>2</sub>, par exemple NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou anaérobies.
- la transformation chimique ou biologique de matières premières produisant un ou des composés valorisables. L'industrie chimique, parachimique, pharmaceutiques, l'agro-alimentaire, la parfumerie en sont des exemples.

En développant différemment et plus en détail le classement précédent, tout en s'appuyant sur les transferts solide-gaz ou liquide-gaz ainsi que sur les réactions chimiques ou biologiques d'oxydoréduction, on obtient alors les catégories suivantes :

- la volatilisation de molécules odorantes dans l'air intérieur ou dans des ambiances plus ou moins confinées. C'est le cas des émissions de solvants, de colles, de produits de traitement de bois dans les habitations, les bureaux, les cabines automobiles... les déjections animales dans des élevages intensifs. On peut citer les stockages intermittents, la ventilation des bâtiments, l'épandage de lisier de porcs, de fientes de volailles...

- la décomposition thermique de produits organiques plus ou moins élaborés. On trouve ainsi l'incinération de déchets, les fonderies, l'industrie chimique, pétrochimique ou pharmaceutique ainsi que les centrales thermiques. Il faut y adjoindre le séchage ou le conditionnement ou encore la restauration. On pourrait ajouter à cette classe les émissions des véhicules de transport.

- la dégradation aérobie de composés organiques. Dans ce cas la réaction n'est pas complète jusqu'au stade du CO<sub>2</sub> et de l'eau. On obtient alors des composés non entièrement oxydés comme des acides gras volatils (acide acétique, propanoïque, butyrique...).

- la décomposition anaérobie de matières organiques ou de produits d'animaux. Cette situation est rencontrée dans le cas des activités industrielles liées aux déchets et à leur valorisation. C'est par exemple le cas des équarrissages d'animaux ou la transformation de poissons, de la fabrication de la gélatine, des stations d'épuration, du stockage des déchets...

A notre connaissance, il n'existe pas d'inventaire spécifique des émissions de composés odorants en France ou dans le monde. Pour obtenir quelques informations dans ce domaine, on pourra se reporter aux inventaires effectués par le CITEPA dans le domaine des composés organiques volatils.

### **3. POLLUANTS ET SANTE HUMAINE (Chovin et Roussel, 1973)**

Les polluants atmosphériques représentent un réel problème en raison de l'augmentation de leurs concentrations dans l'environnement. Le degré de toxicité non négligeable de certains a conduit à définir leur impact sur la santé humaine (Smith, 1990; Lauwerys, 1992; Heinold, 1992). L'étude des effets de certains contaminants sur les personnes a amené l'agence de protection de l'environnement américaine (US EPA) à mettre en œuvre des programmes de recherches et des laboratoires dédiés à ce problème spécifique (Hogue, 2000).

Mølhavé cite, dans une étude de 1992, la définition de la santé proposée par l'Organisation Mondiale de la Santé. Selon l'OMS, la santé est un état de bien-être complet, physique, mental et social, et pas seulement l'absence de maladie ou d'infirmité. Il met donc l'accent sur la notion de gêne et/ou de nuisance contenue dans cette définition. Il n'y a pas réelle santé pour l'homme tant qu'il y a gêne. C'est dans cet esprit qu'est développé ce paragraphe.

### **3.1 Effets des particules et poussières**

Les concentrations en poussières dans l'atmosphère provoquent des irritations des voies respiratoires. Par contre, les suies noires émises par les moteurs de diesel par exemple, contiennent du benzopyrène dont l'effet cancérigène est bien connu.

Cependant, dans des ambiances fortement polluées, des maladies professionnelles ont été répertoriées, à savoir, l'abestose et la silicose.

### **3.2 Effets des métaux lourds**

Chaque métal implique des effets différents sur la santé humaine. Ainsi le mercure, sous la forme de méthylmercure, s'accumule dans la chaîne alimentaire avec des facteurs de concentrations de l'ordre de  $10^6$  -  $10^7$ . Le plomb organique perturbe fortement le système nerveux et le métal peut donner le saturnisme. Le cadmium est répertorié comme très toxique. Le nickel et le béryllium donnent des problèmes de peau. Le zinc et ses sels sont à l'origine de problèmes respiratoires et intestinaux.

### **3.3 Effets du SO<sub>2</sub>**

Des études épidémiologiques montrent que c'est sur les enfants que l'impact est le plus important. En effet, des maladies respiratoires chroniques peuvent se développer qui sont ensuite aggravées par l'usage de tabac ou par des conditions de travail spécifiques. Il convient aussi de noter que ce polluant agit par synergie avec notamment les poussières et ce couple possède alors un impact plus important. La Directive du Conseil de la CEE n° 80/779 du 15 juillet 1980 modifiée par la directive 89/427 de juin 1989 donne les valeurs limites et les valeurs guides (Tableau 7)

Période	Valeur limite ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		Valeur Guide ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	SO <sub>2</sub>	Particules en suspension associées	SO <sub>2</sub>	Particules en suspension associées
Année (valeur moyenne)	80	> 40	40 – 60	40 – 60
	120	< 40		
Hiver (1 oct. – 31 mars)	130	> 60		
	180	< 60		
Année (période de 24 h)	250	> 150	100 – 150	100 – 150
	350	< 150		

Tableau 7 : Valeurs limites et valeurs guides pour le SO<sub>2</sub>

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) édicte des normes de qualité dont les seuils critiques pour le SO<sub>2</sub> sont donnés dans le tableau 8.

Temps d'exposition	Seuils critiques ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
10 – 15 min	500
1 h	350
24 h	25
1 année	50

Tableau 8 : Seuils critiques d'exposition pour le SO<sub>2</sub>

### 3.4 Effets des NO<sub>x</sub>

En terme de toxicité chronique, il est montré que le NO<sub>2</sub> est quatre fois plus toxique que le NO et dix fois plus toxique que le CO. L'effet des NO<sub>x</sub> sur les êtres humains ou les animaux est relativement bien connu. Le NO réduit l'oxyhémoglobine en méthémoglobine qui n'est plus capable de fixer l'O<sub>2</sub>. Le sang ne peut plus véhiculer le dioxygène, il s'ensuit une cyanose. Le NO<sub>2</sub> provoque aussi une modification des tissus des poumons et est alors un facteur d'emphysème pulmonaire.

### 3.5 Effets des dioxines et furanes

Parmi l'ensemble des dioxines et furanes, il a été montré que seuls certains composés montraient une toxicité réelle. Ces molécules, au nombre de 17, présentent 4 atomes de chlore, les positions 2, 3, 7 et 8 étant toutes occupées.

Les dioxines et furanes sont stables, non volatils, fortement lipophiles, peu biodégradables et très toxiques.

Une estimation globale de la toxicité est donnée en équivalent (TEQ) (cf. 2.7). L'OMS recommande une valeur acceptable de l'ordre de 10 pg TEQ/kg. dans l'alimentation pour une durée de vie d'un homme.

### **3.6 Effets du CO et CO<sub>2</sub>**

#### **3.6.1 Effets du CO**

Le CO est un gaz asphyxiant. En effet, il se fixe sur l'hémoglobine du sang (myoglobine, ferroprotéines) pour former un composé relativement stable le carboxyhémoglobine suivant une réaction équilibrée. Elle peut être déplacée par une oxygénation contrôlée. Très souvent la production de CO est liée à une raréfaction de l'oxygène provoquant des troubles cardiaques (cf. 3.6.2). Des effets sont analysés du fait de la fixation du CO sur certains catalyseurs biologiques. En particulier, on peut noter des problèmes au niveau des tissus aortiques ou encore des artères.

#### **3.6.2 Effets du CO<sub>2</sub>**

La toxicité directe du CO<sub>2</sub> sur l'être humain est très faible. On demande cependant par mesure d'hygiène de ne pas dépasser dans un local confiné la concentration de 1000 ppm(v). Il convient de remarquer que lors d'une combustion, il y a bien sûr production de CO<sub>2</sub> et d'autres composés volatils mais aussi raréfaction de l'oxygène du fait de la réaction d'oxydation. Ce manque d'O<sub>2</sub> entraîne alors des troubles de comportement du fait de perturbations de la circulation sanguine. En outre, il provoque une fatigue du myocarde..

### **3.7 Effets des COV**

Les COV ont un effet direct sur la santé humaine, mais du fait de leur impact dans le cycle de Chapman (Figure 2) où ils induisent la formation d'ozone, ils produisent alors un effet indirect. Ce thème a fait l'objet d'une étude bibliographique récente (Dusserre *et al.*, 1998). Cependant, nous reporterons dans ce paragraphe quelques points importants.

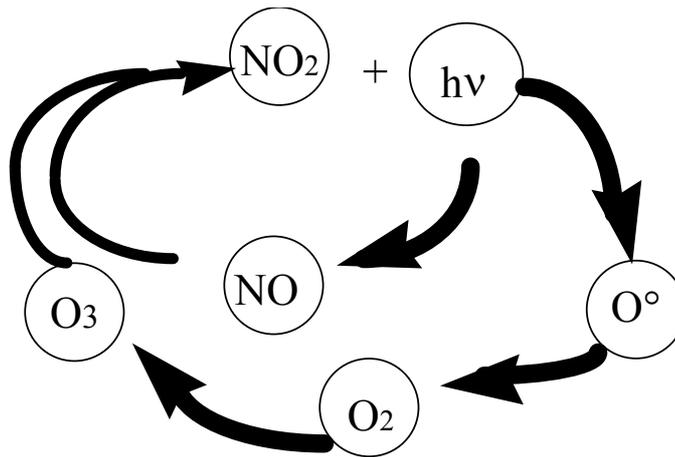


Figure 2a : Cycle de Chapman (cité par l'Ademe, 1997)

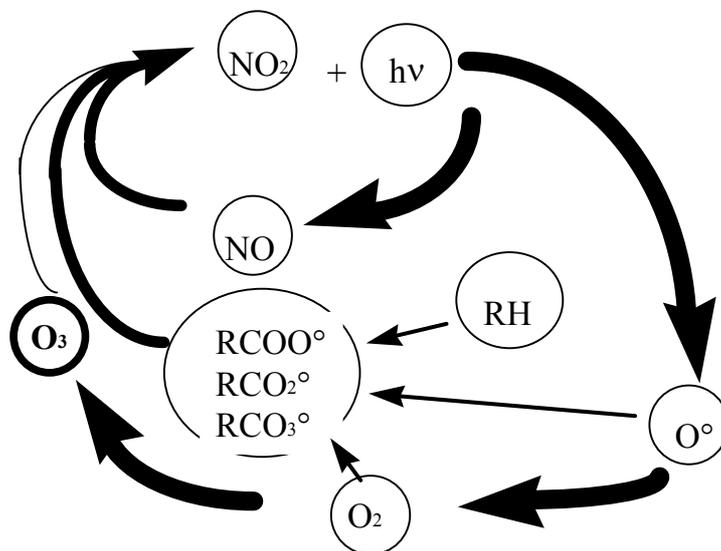


Figure 2b : Modification du cycle de Chapman due aux radicaux générés par des COV  
(Adapté de Ademe, 1997)

### 3.7.1 Effet direct

Le tableau 9 donne des valeurs maximales d'exposition (VME) et des valeurs limites d'exposition (VLE) pour quelques COV usuels. Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. En effet, les données de toxicologie varient suivant les auteurs ou les associations d'Hygiénistes. Pour la France, seuls certains COV comme le benzène, le bromométhane, le chlorure de vinyle ont des valeurs réglementaires. Des recommandations sont données par la CNAM (Caisse Nationale d'Assurance Maladie) pour le benzo ( $\alpha$ ) pyrène et le phénylindole.

L'INRS édite un grand nombre de fiches toxicologiques pour des produits chimiques avec, pour les COV en particulier, des recommandations pour les VME et les VLE (Tableau 9).

Les VME et VLE sont des valeurs données pour l'hygiène du travail (exposition 8 h/j et pour 40 h/semaine). Par ailleurs, des valeurs d'exposition sont aussi publiées par l'OMS pour l'air ambiant.

D'autre part, les COV et l'ozone sont connus pour provoquer des problèmes de santé. Ainsi on peut noter (Dusserre *et al.*, 1998) :

- des irritations cutanées, des yeux ou des organes respiratoires;
- des troubles cardiaques et digestifs;
- des maux de têtes;
- les troubles du système nerveux;
- des actions cancérogènes et mutagènes.

### 3.7.2 Effet indirect

Du fait du dérèglement du cycle de Chapman (cf. 3.7. Figures 2a et 2b) la présence de COV dans le milieu liée à du rayonnement solaire et à une dispersion atmosphérique faible, entraîne une production anormale d'ozone dans l'environnement. Celui-ci est connu depuis longtemps pour ses effets indésirables à haute concentration sur les voies respiratoires et en particulier chez les sujets ayant des problèmes d'asthme. L'EPA (Environmental Protection Agency, Etats-Unis) a récemment recommandé une concentration standard d'ozone dans l'air de 50 ppb en ozone durant 8 heures. La future directive de la Communauté Européenne envisage quant à elle pour la protection de la santé humaine une valeur limite de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le maximum journalier de la moyenne sur 8 heures, calculée sur une année civile. Le cas inverse requiert une information publique. L'OMS (Europe) donne une concentration guide de 76 à 100 ppb.

Composé	Volatilité	Pénétration cutanée	Pouvoir irritant	Pouvoir d'ébriété - narcotique	Toxicité spécifique	VME <sup>(1)</sup> VLE <sup>(2)</sup> (ppm)
Acétate d'éthyle	+++	+	++	+	-	400 -
Acétone	+++	+	+	++		750 -
Benzène	+++	++	+	++	moelle osseuse cancérogène	5 25
Dichloro- méthane	+++	+	+++	++	Intoxication par le CO	50 100
Ethers de glycol à chaîne courte	+	++	+	+	moelle osseuse testicule tératogène	5 5
Ethylène glycol	+	0	++	+	rein (en aigu)	- 50
n Hexane	++	++	+	++	nerf périphérique	50 -
Isopropanol	++	0	+	++	-	- 400
Méthanol	++	++	+	+	nerf optique (en aigu)	200 1000
Méthyl butyl cétone (MBK)	+	+	+	++	nerfs périphériques	5 8
Méthyl éthyl cétone (MEK)	+++	+	+	++		200 -
Méthyl isobutyl cétone (MIBK)	+	+	+	++		50 -
Perchloro- éthylène	++	+	++	+	cancérogène ?	50 -

Tableau 9 : Caractéristiques toxicologiques de quelques solvants  
(Testud, 1993, cité par l'Ademe, 1997)

(1) VME : Valeur moyenne d'exposition (2) VLE : Valeur limite d'exposition

Styrène	+++	++	++	++	moelle osseuse Foie cancérogène ?	
Tétrahydro-furane	+++	++	+++	+	foie, nerfs	200
Toluène	++	+	+	++	tératogène ?	100 150
Trichloro-éthylène	++	++	++	++	cœur cancérogène	75 200
Xylène	+	++	+	++		100 150

Tableau 9 (suite et fin) : Caractéristiques toxicologiques de quelques solvants  
(Testud, 1993, cité par l'Ademe, 1997)

(1) VME : Valeur moyenne d'exposition      (2) VLE : Valeur limite d'exposition

### 3.8 Effets des odeurs

Du fait des concentrations rencontrées qui sont généralement très faibles, il n'y a pas à notre connaissance d'effets directs sur la santé humaine des odeurs. Cependant, si l'on revient à la définition de l'OMS reprise par Molhave (1992) et présentée en introduction, les odeurs produisent une gêne. Il convient alors de parler de nuisances olfactives dont les riverains de l'émission s'habituent difficilement engendrant alors de nombreuses plaintes.

## 4. IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT (Chovin et Roussel, 1973)

### 4.1 Impact des poussières

Les poussières ont un effet sur l'environnement de deux manières différentes :

- un impact direct visuel du fait de la dissémination de particules de couleur ou de formes différentes dans une zone déterminée. Ces particules pouvant aller jusqu'à recouvrir entièrement la végétation. Ceci pose alors des problèmes en terme de transferts et d'échange entre la plante et le milieu extérieur.
- un impact indirect. En effet, associés aux particules on rencontre des métaux lourds, des dioxines et furanes ou encore des bactéries suivant les rejets. On obtient alors une émission diffuse dans l'environnement de ces polluants.

## **4.2 Impact du SO<sub>2</sub>**

Le caractère oxydo-réducteur des SO<sub>x</sub> provoque un impact sur les plantes et végétaux. Pour des concentrations faibles, on observe des tâches brunes dues à une nécrose des tissus végétaux qui peuvent entraîner la mort de la plante à fortes concentrations.

## **4.3 Impact des NO<sub>x</sub>**

Les végétaux sont sensibles au NO<sub>2</sub>. Il a été montré la formation de nécrose à la surface des feuilles après une exposition durant 1 h à des concentrations de 4 à 8 ppm en NO<sub>2</sub>.

Les pluies acides provoquent directement ou via les sols des dégâts sur les végétaux et les arbres ainsi que des phénomènes de corrosion. Les NO<sub>x</sub> attaquent directement les colorants et les additifs des textiles ou les fibres elles-mêmes.

## **4.4 Impact des oxydes de carbone**

### **4.4.1 Impact du CO**

L'un des problèmes majeurs provoqués par le CO est l'accélération de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> en présence d'oxygène donnant du brouillard photochimique oxydant.

### **4.4.2 Impact du CO<sub>2</sub>**

On considère actuellement que le CO<sub>2</sub> est responsable de la moitié de l'effet de serre, les autres gaz étant le méthane (CH<sub>4</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O), les chlorofluorocarbones (CFC) et l'ozone (O<sub>3</sub>). Les dernières recherches ont montré que la concentration de CO<sub>2</sub> n'avait jamais été aussi forte depuis 160 000 ans.

Les mécanismes de photosynthèse permettent la production de matière organique (végétation, arbres). Les phénomènes naturels d'absorption du CO<sub>2</sub> par les océans sont actuellement étudiés afin de chiffrer les possibilités de stockage de l'excès de dioxyde de carbone produit (cf. Chapitre 2).

## **4.5 Impact des COV et de l'ozone**

### **4.5.1 Effet direct (Dusserre *et al.*, 1998)**

Les COV vont interférer sur les écosystèmes selon trois mécanismes classiques :

- en modifiant les biotopes, donc en changeant les conditions de vie normales des populations constituant les biocénoses;
- en agissant directement au niveau des populations selon différents mécanismes toxiques susceptibles de conduire à la disparition progressive de certaines espèces;
- en perturbant les échanges entre les populations et en créant ainsi des déséquilibres au sein des biocénoses.

Les possibilités de transfert des COV émis dans l'atmosphère vers les milieux aquatiques sont considérées comme très faibles et négligeables par rapport aux déversements directs par le biais des effluents (Nouyrigat, 1986; Chevreuil *et al*, 1995).

Certaines des populations constituant les écosystèmes terrestres vont être particulièrement exposées aux COV selon différents mécanismes : inhalation, contact cutané, tégumentaire ou cuticulaire, absorption au niveau des stomates. Il s'agit notamment des végétaux, les oiseaux, les insectes et les mammifères.

Généralement, dans l'atmosphère on est en présence d'expositions continues ou répétitives mettant en jeu de faibles concentrations en polluants. Les effets toxiques et les nuisances qui vont en résulter vont varier considérablement en fonction de la nature et des concentrations des COV présents, des conditions d'exposition et des cibles biologiques concernées. Il s'agit rarement d'effets létaux ayant pour conséquence la disparition brutale de populations. Grâce à des études de laboratoire complétées par des études de terrain, on observe, le plus souvent, des effets sublétaux (inhibition de la croissance, inhibition de la reproduction, perturbation du comportement, effets génotoxiques) conduisant à des modifications progressives de la structure et du fonctionnement de l'écosystème.

#### 4.5.2 Effet indirect

Du fait de la formation d'ozone par un dérèglement du cycle de Chapman (cf Figure 2) et de la réaction photooxydante dans l'atmosphère produisant des composés oxydés, les COV ont un impact indirect sur l'environnement.

##### 4.5.2.1 Effet sur la végétation

Les dommages créés par l'ozone sur les feuillages ont été établis. En revanche, les effets sur les mécanismes d'attaque des fonctions vitales des plantes et des arbres ne sont pas encore bien compris. Le tableau 10 regroupe quelques données qualitatives sur l'effet de l'ozone, donc indirectement sur l'effet des COV, sur des espèces végétales.

On note aussi des effets importants sur les surfaces peintes, laquées ou vernies sur les plastiques et les caoutchoucs qui vieillissent plus rapidement. Le coût de la protection de ces surfaces et matériaux représente plusieurs milliards d'euros par an en Europe.

#### 4.5.2.2 Effet sur le climat

L'ozone est aussi un gaz à effet de serre et va donc induire une augmentation de la température globale de la terre. En effet, l'ozone absorbe dans l'infra - rouge avec un coefficient 2 000 fois plus important, vis à vis du rayonnement par les sols, qu'une molécule de gaz carbonique. La part relative de l'ozone dans l'effet de serre global, sur l'ensemble de la planète est estimée à 18 % (Ademe, 1997).

### **4.6 Impact des odeurs**

A notre connaissance, il n'y a pas d'impact direct des rejets odorants sur le milieu récepteur, du fait des très faibles concentrations des molécules odorantes dans l'environnement dues à des flux peu importants à l'émission et à la dispersion atmosphérique.

Espèces	Sensibilités
Avoine	+++
Blé	+++
Betterave	+
Haricot	+++
Pommes de terre	+++
Carotte	++
Chou	++
Tomate	+++
Radis	+++
Pois	++
Abricotier	+
Fraisier	+
Tabac	+++
Chêne des marais	++
Erable negundo	++
Pin	++
Chêne pédonculé	+
Erable à sucre	+
Hêtre	+
Sapin douglas	+

Tableau 10 : Sensibilité d'espèces végétales à l'ozone  
(Adapté du Rapport Académie des Sciences, 1993)

## 5. CONCLUSIONS - BESOINS DE PROCÉDES DE TRAITEMENT

Le panorama des effets sur la santé humaine des principaux polluants rejetés dans l'atmosphère montre la nécessité impérieuse de mieux contrôler les émissions afin d'abaisser fortement les niveaux de pollution dans les lieux de vie. En outre, l'impact sur la flore et la faune de certains composés amène au même constat afin de préserver voir d'améliorer notre environnement.

Les différentes conventions ont obligé les pays signataires à mettre en place une politique plus drastique de réduction des polluants atmosphériques. Il est donc envisageable à cours terme

de voir apparaître des normes et directives supplémentaires sur les émissions gazeuses industrielles et domestiques.

Ces quelques arguments révèlent le besoin de mettre en œuvre des procédés de traitement des émissions quel que soit le polluant et quel que soit le rejet considéré. En d'autres termes, il est nécessaire au niveau industriel, agricole ou domestique de réduire fortement les émissions de poussières et particules, de métaux lourds sous la forme particulaire ou à l'état gazeux, de gaz acides dont le SO<sub>2</sub>, d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), d'oxydes de carbones (CO et CO<sub>2</sub>), de dioxines et de furanes, de composés organiques volatils (COV) ou encore de molécules odorantes.

Dans le chapitre 2, seront présentés les procédés pouvant être mis en œuvre pour réduire les polluants gazeux. Des comparaisons des divers systèmes doivent nous permettre de présenter en fonction du problème posé le procédé le meilleur en terme de performances mais aussi d'un point de vue énergétique et financier. Une approche spécifique sera réalisée pour les bioprocédés, sujet de cette étude. Ces traitements biologiques sont abordés dans un premier temps suivant les mécanismes mis en jeu (chapitre 3) puis leurs mises en œuvre pour du traitement de gaz et de vapeurs sont développées en fonction des composés à éliminer (chapitre 4). Comme tout traitement, les procédés biologiques génèrent des sous-produits dont l'élimination et/ou la valorisation matière et énergétique sera présentée dans le chapitre 5. Enfin, à partir de cet ensemble de données quelques programmes de recherche seront proposés (chapitre 6).

## REFERENCES

Académie des Sciences (1993), Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, Rapport n°30, Tec & Doc, Lavoisier, Paris.

Ademe (1997), La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie, Guides et Cahiers Techniques.

Bicchoci S. (1998), Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, Association, Record, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, France, 188 p., ISBN 2-7430-0268-9

Bouscaren R. (1998), Nature et source de COV, in Les composés organiques volatils dans l'environnement, P. Le Cloirec, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, France, ISBN 2-7430-0232-8, Chapitre 3, 59 - 85

Chovin P., Roussel A. (1973), Physico-chimie et physiopathologie des polluants atmosphériques, Masson, Paris, 303 p., ISBN 2-225 37 180-5

Chevreuil M., Duclos Y.(1995), Transfert des micro polluants organiques de l'air vers les milieux aquatiques continentaux, L'écotoxicologie du compartiment aérien - Congrès international de Rouen - SEFA 211-231

CITEPA (2001), site internet : [www.citepa.org](http://www.citepa.org)

Dusserre G., Cabridenc R., Le Cloirec P. (1998), Ecotoxicologie des COV, in Les composés organiques volatils dans l'environnement, P. Le Cloirec, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, France, ISBN 2-7430-0232-8, Chapitre 6, 161-184

Heinold D.W. (1992), Quantifying Potential Off-site Impacts of SARA Title III Air Releases. J. Hazardous Materials, 31, 297-309.

Hogue C. (2000), New environmental science era, Chem. Engn News, 11, 38-41

Lauwerys R. (1992) : Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 3<sup>ème</sup> Ed., Masson, Paris.

Le Cloirec P., Gueux M., Paillard M., Anselme C. (1991), Sources de composés organiques volatils et examen des pollutions odorantes, in Odeurs et désodorisation dans l'environnement, Martin G., Laffort P. Coordonnateurs, Tec &Doc, Lavoisier, Paris, France, 452 p., ISBN 2-85206-605-X

Le Cloirec P., Fanlo J.L., Degorce-Dumas J.R. (1991), Odeurs et désodorisation industrielles, Innovation 128, Paris

Le Cloirec, P. (1998), Les composés organiques volatils dans l'environnement, Tec &Doc, Lavoisier, Paris, France, 736 p., ISBN 2-7430-0232-8

Martin G., Laffort P. (1991), Odeurs et désodorisation dans l'environnement, Tec &Doc, Lavoisier, Paris, France, 452 p., ISBN 2-85206-605-X

Ministère de l'Environnement (1993), Etat de l'Environnement, Edition du Ministère

Møhlhave L. (1992), Design Considerations for Experiments at Exposure Levels Below TLVs. Applied Psychology : an International Review, 41, 3, 229-238

Nouyrigat F. (1986) - Ecotoxicologie des solvants, Informations Chimie, 270, 103-108

Popescu M., Blanchard J.M., Carré J. (1998), Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 854 p., ISBN 2-7430-0247-6

Smith R. K. (1990) : Health, Safety, and Environmental Legislation in the UK and Europe. J. Coatings Technol., 62, 9, 788.

Union Européenne (2000), L'incinération des déchets, Actes préparatoires 2000/C 150 E/01), Journal Officiel des Communautés Européennes, 30 mai 2000

## **Chapitre 2**

### **POSITIONNEMENT DES BIOTECHNOLOGIES DANS LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DE L'AIR**

#### **1. INTRODUCTION AUX TRAITEMENTS DE L'AIR**

La lutte contre la pollution atmosphérique due aux émissions polluantes passe par la mise en œuvre de techniques et de moyens de réduction des émissions polluantes. Il est bien évident qu'une action préventive sur le système polluant est certainement la meilleure démarche se situant dans l'approche générale des technologies propres ou des concepts de zéro déchets. Cependant, l'action curative ne peut être écartée du fait de rejets sur des installations existantes en fonctionnement et doit parfois même être favorisée du fait de verrous technologique sur certains procédés de fabrication.

L'objectif de ce chapitre est de donner des éléments comparatifs entre les procédés disponibles actuellement pour le traitement des émissions gazeuses. Après avoir présenté le problème général des pollutions gazeuses et des diverses technologies utilisables, les procédés de purification de l'air sont abordés à la fois sous un angle technique et d'un point de vue économique. Cette approche doit permettre de comparer et de positionner les procédés biologiques dans l'ensemble des technologies ainsi que de montrer les potentialités de ces systèmes dans le traitement de l'air.

#### **1.1 Les polluants de l'air**

Il serait ambitieux et certainement utopique de vouloir dresser une liste exhaustive des polluants potentiellement rencontrés dans la troposphère. Cependant, des composés majoritairement présents dans l'air peuvent être présentés par grande famille :

- Les poussières;
- Les métaux lourds sous la forme particulaire ou à l'état gazeux (mercure, cadmium...)
- Les gaz acides comme l'acide chlorhydrique (HCl), fluorhydrique (HF) bromhydrique (HBr), iodhydrique (HI) ou les oxydes de soufres ( $SO_x$ ). Pour ces derniers on rencontre en particulier le  $SO_2$  émis lors de la combustion de charbon ou de fuel;

- Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) dont NO et NO<sub>2</sub> présents dans les gaz d'échappement de moteurs à essence, diesel ou gaz;
- Les oxydes de carbones (CO et CO<sub>2</sub>) produits lors de toutes oxydations de charbon et d'hydrocarbures et lors de dégradations de matières organiques;
- Les dioxines et les furanes formés majoritairement dans les fumées des incinérateurs d'ordures ménagères;
- Les composés organiques volatils (COV) dont les molécules sont formées de carbone, d'hydrogène lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore à l'exception des oxydes de carbones et les carbonates et hydrogénocarbonates. De plus ces composés ont une pression de vapeur saturante supérieure à 10 Pa (environ 0,075 mm de Hg). On peut ajouter à cette définition leur réactivité lors de réactions photochimiques (formation de radicaux libres) susceptibles d'intervenir dans l'atmosphère (Le Cloirec, 1998). Une restriction importante est très souvent apportée du fait de la non prise en compte du méthane on parle alors de COV non méthanique;
- Les molécules odorantes, faisant presque entièrement partie des composés COV peuvent être classées en trois grandes catégories : les composés soufrés (hydrogène sulfuré, sulfures, disulfures...) les produits azotés (ammoniac, amines, hétérocycles...) et les molécules oxygénées (acides gras volatils, les aldéhydes, cétones, esters, alcools...) (Le Cloirec *et al.*, 1991a, b).

## **1.2 Méthodologie d'approche du problème d'émissions gazeuses polluées sur un site existant** (Le Cloirec *et al.*, 1991b)

Dans le cas spécifique d'émissions gazeuses sur un site existant, l'approche méthodologique préventive est difficilement réalisable voire impossible. En effet, la révision d'un procédé en fonctionnement demande des investissements en hommes, en procédures et en matériels très importants. Il est donc souvent nécessaire d'envisager la mise en œuvre d'un traitement curatif des émissions gazeuses.

La Figure 1 propose une approche méthodologique globale simple dans le cas d'un problème d'émissions de polluants. La première étape est de qualifier et de quantifier le ou les polluants par des mesures physico - chimiques afin de déterminer réellement s'il y a toxicité et/ou nuisance. Dans l'affirmative, il convient alors de prévoir une ventilation de l'atmosphère considérée ou une canalisation de l'effluent gazeux. Des analyses qualitatives et quantitatives

sont nécessaires, ainsi qu'une mesure de matières en suspension, d'humidité et des débits. Dans ce dernier cas il faudra intégrer les fluctuations possibles. Le terme matières en suspension concerne les poussières mais aussi par exemple les graisses dans le cas de gaz chauds ou des buées. Ces solides en suspension peuvent gêner considérablement les traitements par un colmatage des filtres. Cet ensemble de connaissances doit permettre d'élaborer une éventuelle filière de traitement.

L'ensemble des données suivantes permet d'orienter le décideur vers une ou des techniques possibles de purification des rejets :

- la qualité du gaz à traiter (molécules volatiles, température, matières en suspension, humidité éventuelle...);
- les concentrations des composées odorants;
- les débits;
- les paramètres physiques (pression, température...);
- les paramètres de sécurité (explosivité, réactivité, corrosivité...).

Il est bien évident que d'autres considérations propres aux sites industriels où doit être installé le procédé de traitement doivent être intégrées dans ce choix : coût de fonctionnement et d'investissement, place disponible, performances demandées...

Ces différents critères de choix seront abordés dans le paragraphe 3 sur les comparaisons des différents procédés de traitement.

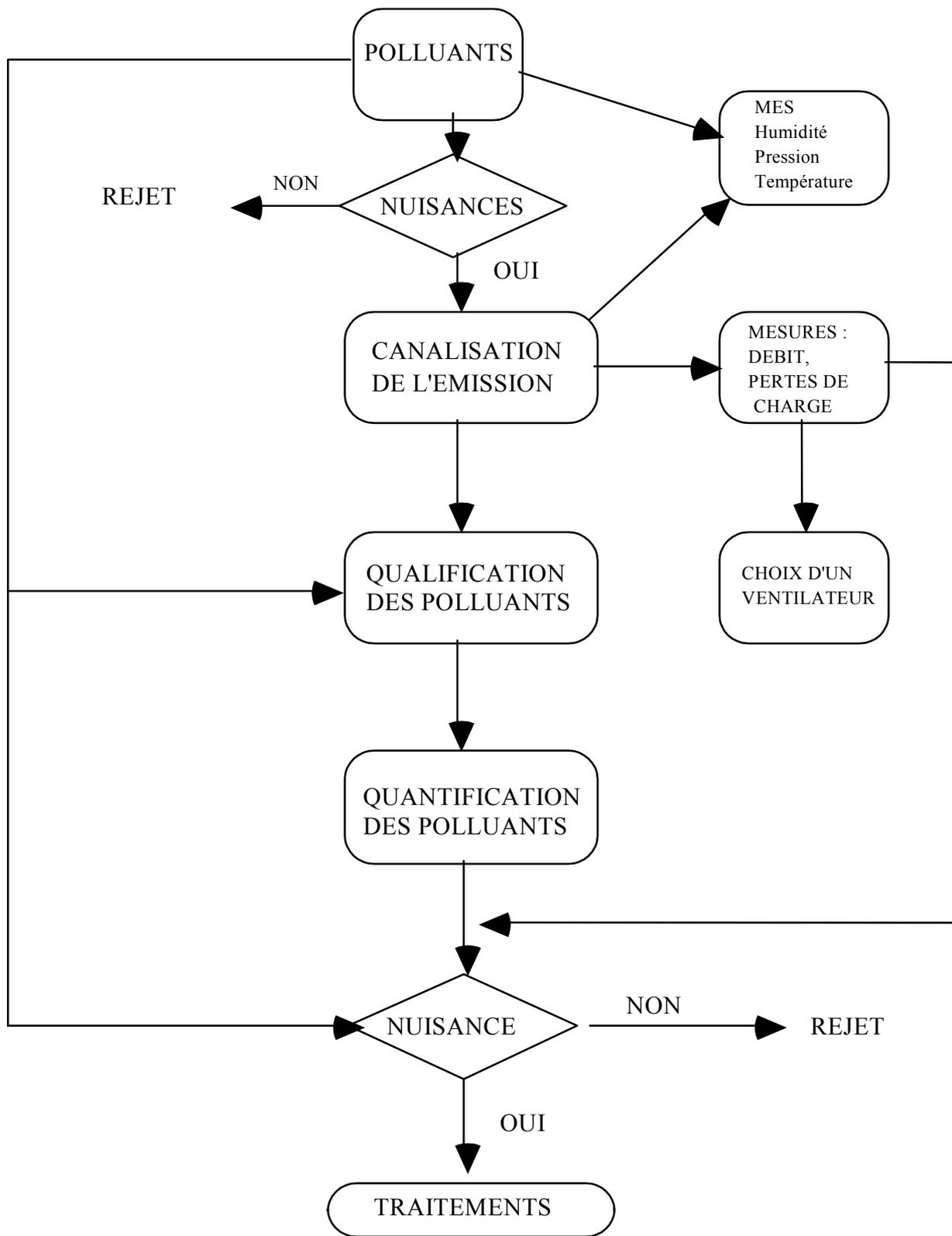


Figure 1 : Approche systématique d'un problème lié à une émission polluante sur un site industriel

### 1.3 La notion de filière

Il convient de considérer l'émission à traiter comme un mélange complexe plus ou moins dilué de particules et de composés dont les propriétés physico - chimiques et biologiques sont très différentes. Ainsi on peut rencontrer dans une émission d'air humide à la fois des poussières, des métaux lourds, des COV. Il convient alors de mettre en place non pas un seul traitement, mais une filière comprenant à la fois un pré et un post-traitement. Cette succession d'opérations unitaires doit permettre d'optimiser le système pour obtenir des émissions en accord avec les normes de rejets en vigueur.

Le Tableau 1 globalise la démarche de filière par des systèmes de prétraitement et/ou de post-traitement des effluents gazeux.

<b>Prétraitement éventuel</b>	<b>Traitement</b>	<b>Post-traitement éventuel</b>
Dilution Préchauffage	<b>Oxydation thermique</b>	Air : Fumée, composés soufrés et azotés, acidité...
Dilution Préchauffage Elimination des particules	<b>Oxydation catalytique</b>	Air : Fumée, composés soufrés et azotés, acidité...
Déshumidification	<b>Condensation</b>	Eau
Refroidissement Elimination des particules	<b>Absorption</b>	Eau de lavage
Refroidissement Déshumidification Elimination des particules	<b>Adsorption</b>	Adsorbant usagé
Humidification Refroidissement Elimination de particules	<b>Biofiltration</b>	Garnissage Eau d'humidification Aérosol

Tableau 1 : Pré et post-traitement éventuel des effluents chargés en COV

Afin de concrétiser cette approche, la Figure 2 donne un schéma possible de filière de purification d'air.

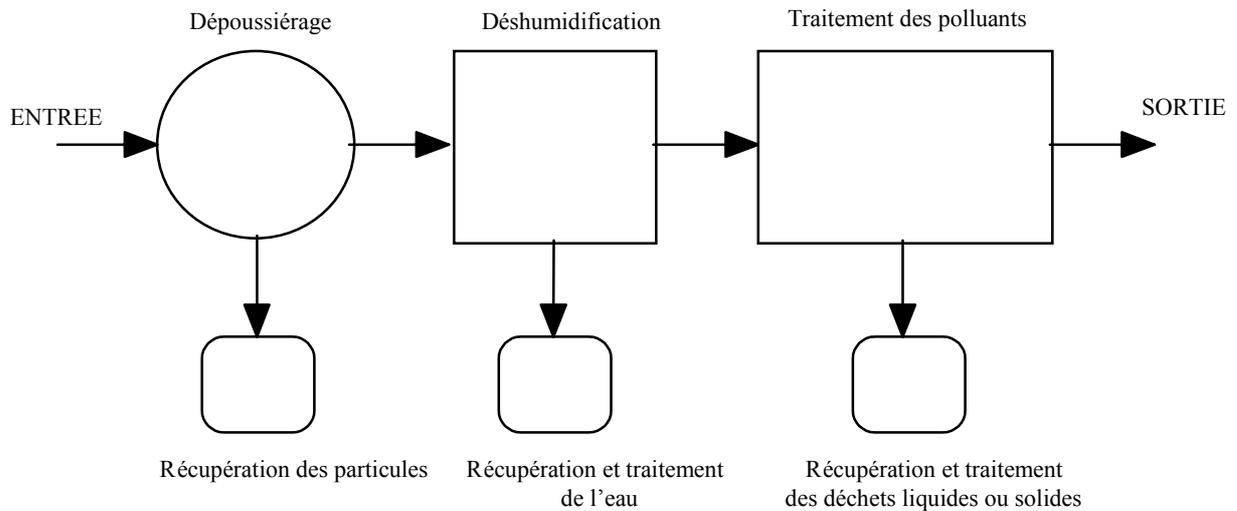


Figure 2 : Exemple d'une filière de traitement

Dans l'exemple présenté (Figure 2), en plus du réseau de tuyaux de collecte et de transport de l'air (ventilateurs, extracteurs, compresseurs...), six étapes spécifiques sont présentées. Elles comprennent :

- Un système de dépoussiérage qui peut être une zone de décantation (faible vitesse de l'air), filtre à étages ou à manche, un cyclone... (Coulson *et al.*, 1997),
- une technologie de déshumidification. Celle-ci peut être du type condensation par un échangeur avec un fluide caloporteur simple comme de l'eau glycolée jusqu'à l'azote liquide. Récemment est apparu sur le marché un système composé d'un cyclone refroidi qui combine l'élimination des matières en suspension (poussières) et la condensation des buées et des graisses.
- Un procédé de traitement des COV par un système classique : incinération, condensation, membrane, absorption, adsorption ou systèmes biologiques.
- les poussières collectées sont récupérées et traitées comme un déchet.
- Il convient de récupérer l'eau du déshumidifieur qui peut être utilisable éventuellement comme eau industrielle ou être envoyée à la station d'épuration.
- Les déchets solides (garnissages par exemple) sont récupérés et peuvent servir de fertilisant (cas des tourbes de biofiltration) ou être régénérés chez le producteur d'adsorbant (cas de charbon actif) (cf. chapitre 5).

## 1.4 Approche d'une classification générale des traitements

Une première approche de classement général de systèmes permettant le traitement de l'air chargé en polluants est présentée sur la figure 3. Arbitrairement, les procédés de traitement et d'épuration sont divisés en quatre grandes catégories suivant la possibilité de dégrader, voir de détruire le ou les polluants, ou d'effectuer simplement un transfert ou une transformation avec valorisation, ou bien encore de stocker le rejet gazeux pollué.

La destruction des polluants s'effectue, dans bien des cas, *via* un mécanisme d'oxydation directe qui peut être le fait de l'apport de chaleur en présence ou non d'un catalyseur (traitements thermiques et thermiques catalytiques) ou par un rayonnement en présence d'un catalyseur (photocatalyse). Dans le cas des traitements thermiques, on s'efforce de récupérer de l'énergie par la production d'eau chaude ou de vapeur via des échangeurs disposés dans les flux d'air chaud (thermique récupératif). L'utilisation de micro-organismes est bien connue pour oxyder des molécules organiques biodégradables en gaz carbonique et eau. La mise en œuvre de ces bioprocédés s'effectuant selon trois grands modes suivant que la phase aqueuse et les micro-organismes sont mobiles ou immobiles (cf. chapitre 4). On trouve alors les biofiltres, les biolaveurs ou les filtres percolateurs.

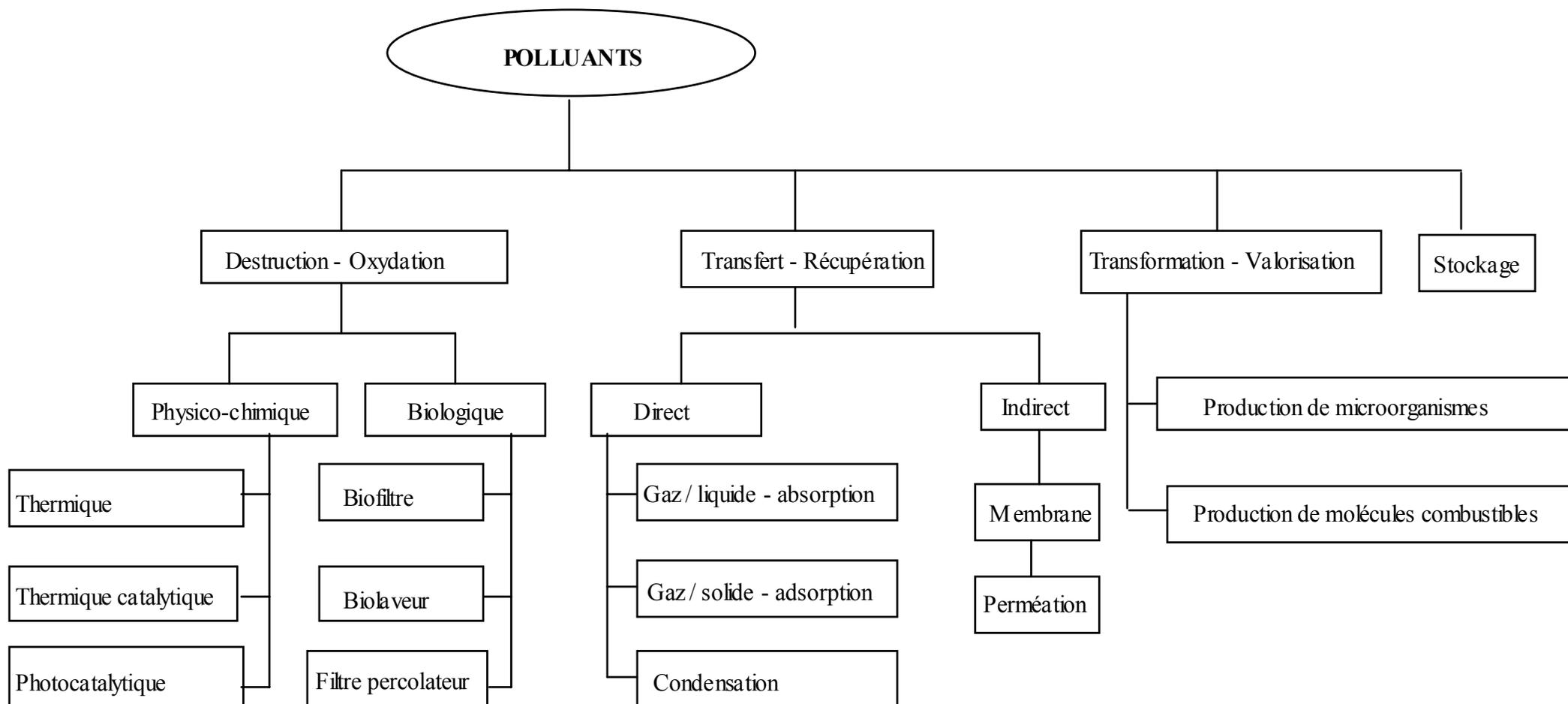


Figure 3 : Présentation simplifiée de procédés de traitement de rejets gazeux chargés en polluants

Le transfert de masse, avec ou sans récupération matière, est largement utilisé pour le traitement de l'air. On peut citer les grandes opérations unitaires de transfert que sont l'absorption (gaz / liquide, lavage de gaz) et l'adsorption (gaz / solide). Ces transferts peuvent être accélérés par des réactions chimiques (acido-basiques, oxydantes, complexantes...) réalisées respectivement au sein de la phase liquide ou à la surface de l'adsorbant. Les changements de phase en particulier la condensation ou même parfois la cristallisation non désirée, sont aussi utilisés dans des procédés plus spécifiques. Les procédés membranaires, s'ils ont vu un développement intéressant en traitement de l'eau ne sont pour l'instant que peu mis en oeuvre en traitement de l'air *via* des opérations de perméation ou de pervaporation.

Il est aussi possible de transformer les polluants par des réactions mettant en jeu des mécanismes physico - chimiques de réduction ou biologiques. Ces processus peuvent donner lieu à une valorisation matière ou énergétique. Ce dernier point peut être compris comme la production de molécules combustibles par voie directe ou par la gazéification de matière solide par des technologies du type gazogène.

Enfin, le stockage est une opération envisagée pour certaines molécules spécifiques, comme le dioxyde de carbone, générées à des flux importants et difficiles à éliminer par des procédés classiques et simples. Cette possibilité sera décrite dans le paragraphe 2.

## **2. NOTES SUR QUELQUES TRAITEMENTS SPECIFIQUES**

### **2.1 Relations procédés – polluants**

En reprenant les procédés classés précédemment et la liste des polluants pouvant être rencontrés dans l'air (cf 1.2), et en s'appuyant sur la présentation de Bicocchi (1998) une matrice peut être élaborée et développée permettant de visualiser les couples polluants - procédés de traitement utilisables (Tableau 2)

Procédé	Polluant	Métaux lourds		Gaz acides		NO <sub>x</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Dioxines Furanes	COV	Odeurs
		Poussières	Particulaires	Gazeux	HCl, HF, HBr, HI						
Cyclones		+									
Laveur venturi		++	++	+	++				+		++
Filtres à manches		+++	+++						+		
Electrofiltres		+++	++								
Neutralisation voie sèche		+++	+++	+	++	+			+		
voie semi-humide		+++	+++	+	+++	+++		+++	+		+
voie humide		+++	+++	++	+++	+++		+++	+		+
Réduction sélective non catalytique						++					
Réduction sélective catalytique						+++			+++		
Reburning						++	+				
Thermique							+++			+++	++
Thermique catalytique							+++			+++	++
Absorption (avec réactions chimiques)		++	++	+	+++		++	++			+++
Adsorption				+++	+	+	+	+	+++	+++	+++
Photocatalyse										++	++
Condensation										++	
Biologique											
Bio-oxydation										++	+++
Bio-réduction							+	++			
Photosynthèse								+++			
Stockage								++			

Tableau 2 : Matrice d'utilisation des procédés et de contrôle des polluants dans des émissions gazeuses  
(Adapté et augmenté d'après la présentation de Bicocchi, 1998)

Quelques remarques peuvent être énoncées à la lecture rapide de ce tableau 2 :

- Les principaux procédés disponibles industriellement pour la plupart des familles de polluants rencontrés sont présentés dans cette matrice<sup>1</sup>;
- Il n'existe pas de procédés universels permettant une élimination totale de l'ensemble des polluants contenus dans une émission gazeuse;
- La notion de filière de traitement (cf. 1.2) est sous-jacente dans ce tableau du fait de procédés non adaptés à certains polluants à éliminer;
- Les procédés mis en œuvre sont en relation étroite avec les propriétés physico chimiques ou biologiques des molécules incriminées dans les pollutions rejetées.

## 2.2 Remarques sur quelques traitements

A partir du tableau 2, quelques commentaires généraux peuvent être proposés sur les familles de procédés de traitement des émissions gazeuses.

### 2.2.1 Les filtres et cyclones

Si ces procédés de filtration, d'électrofiltration et de cyclonage sont généralement bien adaptés pour effectuer des opérations de dépoussiérage, ils peuvent aussi permettre une élimination partielle de dioxines et furanes sachant que ces molécules sont associées avec des particules en suspension.

### 2.2.2 La neutralisation

Surtout utilisée pour traiter des émissions chargées en oxyde de soufre dues à la combustion de produits fossiles (charbon, fuel), la neutralisation est aussi adaptée, du fait de l'utilisation de chaux, aux traitements des gaz contenant des composés acides (acides minéraux, CO<sub>2</sub>) mais aussi des molécules odorantes acides comme H<sub>2</sub>S ou les mercaptans ainsi que les acides gras volatils. Les métaux lourds sont aussi bien retenus par des mécanismes d'adsorption et/ou de précipitation lors de l'utilisation d'une suspension de Ca(OH)<sub>2</sub>. De plus, la mise en œuvre de ce traitement par pulvérisation de fleur de chaux vive ou de lait de chaux permet l'élimination des poussières avec tout ce qu'elles peuvent avoir adsorbé en surface.

---

<sup>1</sup> Les procédés mettant en œuvre des neutralisants ou encore des masquants ne sont pas développés ici du fait du très faible de très faibles développement voire de l'absence de travaux scientifiques fiables actuellement publiés sur ces sujets.

### 2.2.3 La réduction

Ce type de procédés est appliqué aux oxydes d'azote. La réduction catalytique est une voie intéressante et certainement très prometteuse pour les composés oxydés (mais aussi pour les dioxines et furanes). Une approche a ainsi été très récemment proposée pour éliminer le CO<sub>2</sub> par sa transformation catalytique en carbone en utilisant un catalyseur à base de nickel – cobalt en présence de méthane. (Kagoshima, 1999).

### 2.2.4 Les procédés d'oxydation thermiques

Les traitements thermiques sont bien sûr adaptés à la transformation de molécules oxydables (COV, odeurs). Il faut noter que l'on produit du CO<sub>2</sub> et de l'eau lorsque l'oxydation est totale, mais que la présence dans l'air à traiter de composés organiques contenant des hétéroatomes comme de l'azote ou du chlore conduit à rejeter respectivement des oxydes d'azotes ou de l'acide chlorhydrique dont les émissions sont fortement réglementées.

Le traitement thermique a lieu entre 600 et 850 °C selon les types de COV ou de molécules odorantes et les procédés mis en œuvre. Si leur concentration est insuffisante, le système ne peut être auto-thermique. Il est nécessaire alors d'avoir un appoint en combustible. Il existe des procédés avec préchauffage de gaz et/ou avec récupération de chaleur par échangeurs. Une efficacité énergétique de 95 % est obtenue avec des systèmes multi-étages. Ces épurateurs sont dits récupératifs ou régénératifs selon le mode de valorisation de l'énergie.

L'incinération catalytique met en jeu des catalyseurs d'oxydation et des températures de destruction plus faibles ( $350 < T < 480$  °C). Une élimination optimale de 95 % est obtenue pour des débits de 2 000 à 160 000 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> et des concentrations dans l'air comprises entre 100 et 2 000 ppm (Okeke, 1995). Le système peut être équipé d'échangeurs permettant une récupération de chaleur impliquant une valorisation du traitement et donc un coût global de fonctionnement moindre.

### 2.2.5 Les transferts gaz – liquide : l'absorption

L'absorption est un des procédés applicables à un grand nombre de polluants. Même si les mises en œuvre ou les solutions de lavages peuvent différer, il est possible d'éliminer aussi bien les poussières (entraînement mécanique) que des gaz acides que des molécules odorantes. Des efficacités de l'ordre de 95 à 98 % sont obtenues avec des débits gazeux de 160 000 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> voire supérieurs. Le lavage de gaz s'effectue dans des colonnes garnies ou des tours d'aspersion. Les solutions de lavage peuvent être de l'eau, des suspensions de CaCO<sub>3</sub>, des

solutions acides ( $H_2SO_4$ ), basiques (NaOH) ou oxydantes (eau de javel : NaOCl) ou encore des huiles lourdes. En outre, des liquides réactifs sont utilisables et permettent d'accélérer les transferts par des réactions acido-basiques ou d'oxydation de l'absorbât.

#### 2.2.6 Les transferts gaz – solide : l'adsorption

L'adsorption est le processus de transfert de la phase gazeuse sur un solide poreux. Ce procédé de mise en œuvre simple, est applicable à de nombreux polluants. Pour les COV, on donne des domaines d'abattement optimaux pour des débits de 150 à 20 000  $m^3h^{-1}$  et des concentrations en COV de 20 à 5 000 ppm. Il est classique de travailler en lit fixe et de faire fonctionner alternativement deux lits d'adsorbants avec un système en régénération. Cette régénération est généralement thermique par un fluide caloporteur (vapeur d'eau, gaz ou air chaud) ou par chauffage intrinsèque du matériau (effet joule direct ou chauffage par induction électromagnétique). Le charbon actif est le matériau le plus communément utilisé sous la forme de grains, mais des supports à base de fibres de charbon actif, tissus ou feutre, commencent à être développés. Des polymères ou des zéolithes peuvent également être utilisés. Les zéolithes sont le plus souvent mis en oeuvre dans des roues servant de concentrateur (systèmes rotatifs d'adsorption et de désorption en continu par un faible débit de gaz chaud) et appliqués par exemple pour le traitement des émissions de cabines de peinture.

#### 2.2.7 Les traitements biologiques

Ces procédés seront développés de manière la plus exhaustive possible dans les chapitres suivants. Cependant quelques remarques peuvent être données.

Ces procédés utilisant la capacité des micro-organismes (bactéries, levures...) à transformer des molécules servant de substrat énergétique ou métabolique sont apparus plus récemment sur le marché. Ils ont été surtout utilisés pour la dégradation des composés organiques volatils et des molécules odorantes. Les cinétiques de dégradation sont généralement lentes et demandent donc des temps de contact importants dans le filtre et par voie de conséquence de grands volumes filtrants. Cependant, des débits importants ( $> 100\ 000\ m^3h^{-1}$ ) à faibles concentrations ( $< 1\ g/m^3$  environ) et à température ordinaire pour l'air ( $10 < T < 40\ ^\circ C$ ) peuvent être traités par cette technique faisant appel soit à des biofiltres soit à des biolaveurs soit encore à des filtres percolateurs. Une gestion précise des installations est nécessaire en termes d'ensemencement des garnissages, de préfiltration des gaz, d'humidification de l'air à traiter...

Des mécanismes de bio réduction sont signalés dans la littérature (voir chapitre 3). Ils permettent de réduire à l'état de carbone ou de méthane les oxydes de carbone.

On peut aussi imaginer de faire appel à des mécanismes de photosynthèse bien connus dans le milieu naturel pour éliminer CO ou CO<sub>2</sub>. Cependant, il conviendra de développer et d'ajuster aux problèmes spécifiques industriels les procédés de traitement : forts débits, concentrations, utilisation de lampes UV/Visible...

#### 2.2.8 Le stockage – cas du CO<sub>2</sub>

Très récemment, des publications ont mentionné des possibilités de stockage de grandes quantités de CO<sub>2</sub> présent dans l'air.

Le dioxyde de carbone pourrait être dans un premier temps stocké naturellement dans les océans par un mécanisme d'absorption. Tréguer (2000) montre que l'océan austral aurait un rôle majeur comme régulateur pour l'effet de serre. Ce transfert implique une stratification en concentration. Sachant qu'il existe un gradient de température ayant un effet négatif sur le transfert gaz liquide, Saito *et al.* (2000) préconisent et discutent les possibilités d'une injection par pipeline à différentes profondeurs (vers – 200 m et supérieure – 3 000 m) du CO<sub>2</sub> liquide ou gazeux. Une approche numérique intégrant divers mécanismes comme la dissolution, la diffusion, la sédimentation, la précipitation et l'inclusion est proposée. Dans le cas du stockage en eau profonde, un des mécanismes prépondérant serait la formation d'hydrate de gaz. Lorsque la température est faible et la pression élevée, le dioxyde de carbone serait encagé dans des inclusions formées par un treillis de molécules d'eau. Cette propriété a été utilisée par Kang et Lee (2000) pour définir les équilibres thermodynamiques dont l'application est la séparation du CO<sub>2</sub> d'un mélange de gaz issus de la combustion. Un autre mécanisme préconisé est la photosynthèse *via* la production d'algues marines et de plancton favorisée par l'addition de sulfate de fer. Ce dernier point est actuellement sujet à polémiques.

Une alternative est le stockage terrestre. Rawis (2000), suite à une réunion de l'American Chemical Society, recense aux Etats-Unis les sites possibles de séquestration du CO<sub>2</sub>. Les mines de sels profondes seraient utilisées. La Norvège se propose de réinjecter le CO<sub>2</sub> strippé du gaz naturel extrait de ses puits d'hydrocarbures en mer du Nord. En 1997, 700 000 t auraient été ainsi stockées dans les champs gaziers de Sleipner. A 250 km à l'Ouest de Stavanger, un programme international de stockage de CO<sub>2</sub>, dénommé Saline Aquifer Carbondioxide Storage est à l'étude depuis 1998. La méthode préconisée consiste à réinjecter le dioxyde de carbone dans une poche d'eau salée située dans un puits de pétrole à 800 m de profondeur. Une étude sismique conduite en octobre 1999 s'est révélée concluante montrant la répartition optimale du gaz dans le stockage. Selon les calculs prévisionnels, cette poche serait

assez grande pour fixer le CO<sub>2</sub> produit par la totalité des centrales thermiques européennes durant 400 ans.

Aux Etats-Unis, le potentiel total de stockage serait de 10<sup>9</sup> t/an en 2025 et de 4 10<sup>9</sup> t/an en 2050. Actuellement des travaux intensifs sont menés et des budgets conséquents ont été débloqués sur ces sujets en particulier en Norvège, au Japon et aux Etats Unis.

### **3. QUELQUES APPROCHES COMPARATIVES DES TRAITEMENTS (Le Cloirec, 1998)**

Il n'existe pas de procédés de traitement d'air universels utilisables quelle que soit l'application. Aussi, quelques critères objectifs peuvent être utilisés pour positionner et comparer les procédés de purification d'air les uns par rapport aux autres. Dans cette notion de critères objectifs, il convient de comprendre des paramètres quantifiables et/ou identifiables aisément applicables à toutes les situations. Plusieurs approches sont, cependant, possibles suivant la classification choisie des paramètres. Le choix des procédés sera surtout focalisé dans le cadre des traitements des COV et des molécules odorantes.

#### **3.1 Les critères de débit et de concentration**

Outre le type et les caractéristiques des polluants à éliminer, deux critères majeurs du flux gazeux à traiter sont à prendre en compte pour trouver les domaines d'utilisation économiquement optimales :

- Le débit;
- La concentration.

Afin de corréliser ces deux paramètres dans le choix d'une technologie d'épuration, un schéma, adapté de l'approche de Dragt (1992) citée par Thalasso (1993) est présenté sur la Figure 4. Il convient de remarquer la fonction débit - concentration qui donne, en termes économiques, les meilleurs domaines d'utilisation des différents procédés. Certaines surfaces vont interférer par deux ou trois procédés différents; ce graphique montre qu'il n'est pas possible de trouver un procédé universel applicable sur l'ensemble des gammes de débits et de concentrations qui correspondent à celles rencontrées dans la plupart des situations industrielles.

Les traitements biologiques se situent dans une très large gamme de débits ( $50 < Q_v < 100\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ ) mais à de faibles concentrations ( $0,1 < C < 10 \text{ g/m}^3$ ) par rapport aux autres procédés destructifs, c'est à dire l'incinération ou récupératifs comme l'adsorption, la condensation ou encore l'absorption.

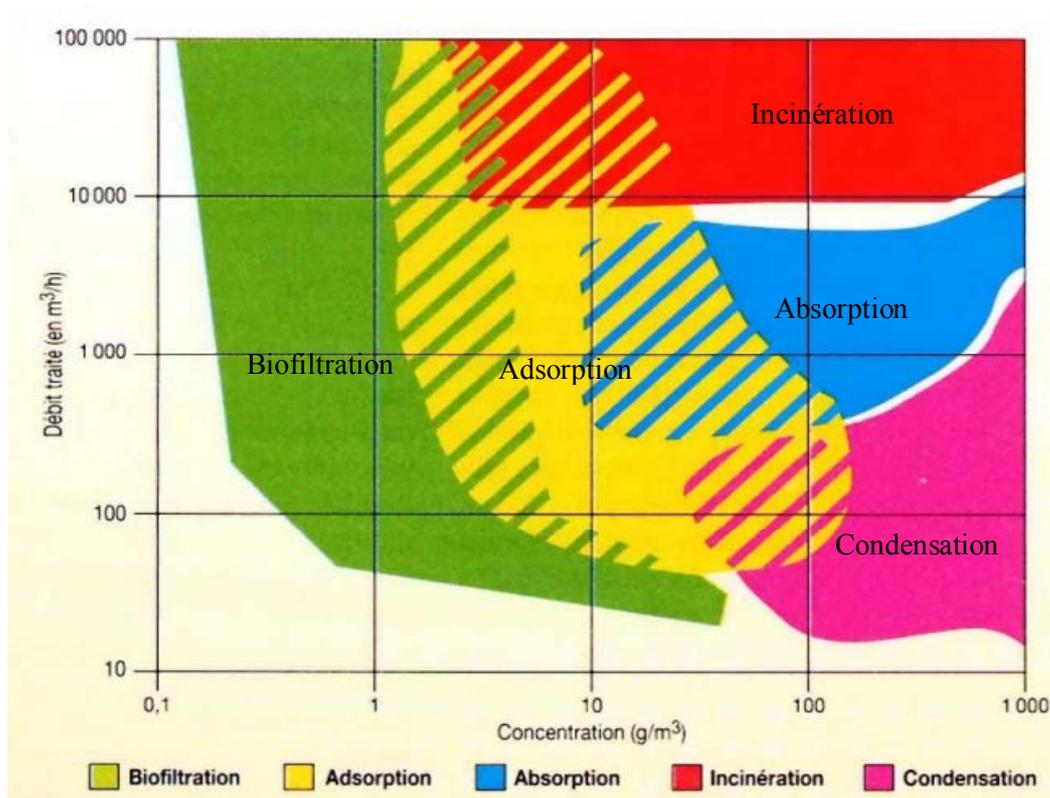


Figure 4 : Zones de faisabilité économique des principaux procédés d'épuration d'air chargé de COV

### 3.2 Choix d'un procédé en fonction du domaine d'application

Le Tableau 3 résume les domaines d'application de procédés de traitement en fonction de cinq types d'activités générant des émissions de COV. Ces données, publiées par Mulkhopadhyay et Moretti (1993) ont été établies en fonction d'informations reçues de fournisseurs et d'utilisateurs.

Procédé de traitement	Source d'émission				
	Process industriel	Stockage	Epuration de l'eau	Transport	Emissions diffuses, Fuites
Oxydation thermique	X	X	X	X	
Oxydation catalytique	X	X	X	X	
Torchère	X	X		X	X
Condensation	X	X		X	
Membrane	X			X	
Absorption	X	X		X	
Adsorption	X	X	X	X	
Biofiltration	X		X		

Tableau 3 : Choix d'un procédé de traitement de COV ou d'odeurs en fonction des domaines d'utilisation

### 3.3. Avantages et inconvénients des différents procédés

Afin de compléter ces approches objectives, le Tableau 4 regroupe, pour chaque technologie de traitement, les domaines d'application ainsi que les avantages et les désavantages des procédés (Cotte, 1996, Le Cloirec, 1998).

### 3.4. Procédés utilisables et critères de sélection liés au fonctionnement

Une approche différente est proposée par Dézenclos (1996). Elle consiste pour chaque procédé de traitement à définir des critères de sélection. Ceux-ci sont des paramètres concernant à la fois l'effluent, le dimensionnement de l'installation et les conditions opératoires. Le Tableau 5 résume ces données.

PROCEDES	PRINCIPE		DOMAINES D'APPLICATION	AVANTAGES	INCONVENIENTS
INCINERATION	THERMIQUE	oxydation par combustion (T # 750°C)	solvants  fortes concentrations  opérations de séchage (peinture, encre, vernis)	simplicité de mise en œuvre  performances élevées  récupération de chaleur	ne convient pas aux gaz chlorés, soufrés, fluorés  coût énergétique  coût d'investissement
	CATALYTIQUE	combustion sans flamme (200 < T < 450°C)	et de fabrication (agro-alimentaire, pharmaceutique..)	convient aux mélanges complexes	coût d'investissement coût de maintenance érosion et empoisonnement du catalyseur
TRAITEMENTS BIOLOGIQUES	oxydation par voie biologique		molécule biodégradable  et hydrosoluble	faible coût d'investissement et de fonctionnement	forte perte de charge  écoulements préférentiels
	BIOFILTRE	micro-organismes fixés sur le garnissage traversé par les gaz à épurer	secteurs :  élevage, lieux de stockage, industrie alimentaire,	adapté aux débits élevés et aux concentrations faibles	surveillance (humidité, éléments nutritifs, décolmatage)
	LIT BACTERIEN	phase aqueuse circulante, biomasse fixée	station d'épuration		
	BIOLAVEUR	phase aqueuse circulante, biomasse en suspension			

Tableau 4 : Techniques de traitement de COV et odeurs, citées par Cotte (1996) adaptées de Le Cloirec et al. (1991b)

<b>PROCEDES</b>	<b>PRINCIPE</b>	<b>DOMAINES D'APPLICATION</b>	<b>AVANTAGES</b>	<b>INCONVENIENTS</b>
ADSORPTION	transfert de molécules gazeuses dans un matériau poreux (charbon actif)	molécules adsorbables flux importants activités liées aux traitements de surface, nettoyage à sec, imprimerie, station d'épuration	traitement des solvants chlorés accepte les variations de flux utilisation facile	coût d'exploitation et de régénération humidité autoignition aux fortes concentrations
ABSORPTION	transfert des composés à éliminer de la phase gazeuse vers une phase liquide (aqueuse ou organique)	molécules solubles flux importants secteurs : raffineries, chimie, pétrochimie, pharmaceutique	technique souple et adaptable aux variations de charge et débits utilisation facile	transfert de pollution (rejets aqueux ou régénération) coût de fonctionnement (consommable)
CONDENSATION	refroidissement des vapeurs de solvants (échangeur de chaleur, cryogénie)	concentration : 0,5 à 10% vol faible débit molécule condensable secteurs : pétrochimie, chimie et pharmaceutique	récupération des solvants	performances limitées (équilibre thermodynamique)
SEPARATION PAR MEMBRANES	transfert sélectif des molécules odorantes à travers une couche épaisse à base de silicone	prétraitement d'effluents gazeux fortement concentrés pétrochimie	opération à température élevée (200 °C) récupération des solvants	sensible aux variations de débits et de concentrations

Tableau 4 (suite et fin) : Techniques de traitement de COV et des émissions d'odeurs  
citées par Cotte (1996) adaptées de Le Cloirec et al. (1991b)

Procédé de traitement	Critères de sélection
Oxydation thermique	Température de combustion Temps de séjour Concentration en oxygène Degré de mélange du gaz Concentration en COV PCI du gaz Composition du gaz
Oxydation catalytique	Température de réaction Vitesse de passage Propriétés du catalyseur Concentration en oxygène Degré de mélange du gaz Concentration en COV PCI du gaz Composition du gaz
Condensation	Composition du gaz Température de condensation Débit du gaz Point de rosée du mélange
Membrane	Opérations annexes Débit du gaz Composition du gaz
Absorption	Débit de gaz Composition du gaz Température Solubilité Types de support Réaction chimique
Adsorption	Débit de gaz Composition du gaz Température Adsorption des COV Capacité d'adsorption Vitesse de transfert
Biofiltration	Taille du filtre Type de garnissage Prétraitement du gaz Débit de gaz Composition du gaz Température Biodégradabilité

Tableau 5 : Critères de sélection en fonction des procédés envisagés

### 3.5. Les critères subjectifs

Par critères subjectifs, il convient de comprendre des paramètres spécifiques propres au lieu d'implantation du procédé de traitement. Pour mémoire, quelques-uns de ces critères sont listés sur le tableau 6.

Critères principaux	Critères induits
Rusticité du procédé Haute Technologie	Formation du personnel de l'entreprise
Lieu d'installation du procédé	Longueur de tuyauterie Pertes de charges, encrassage... Puissance des ventilateurs, compresseurs... Bruit
Encombrement du procédé	Génie civil Choix définitif sur le site
Procédé physico - chimique	Stockage de produits chimiques Renouvellement des produits consommables Traitement des fluides induits (eau, fumée, aérosols...) Déclarations réglementaires
Procédé biologique	Contamination bactérienne Aérosols bactériens Traitement des eaux d'humidification en excès Gestion technique des biofiltres ou bioaérateurs

Tableau 6 : Exemples de quelques critères subjectifs de choix

### 3.6. Un critère important : le coût

Dans le choix d'une technique de traitement, le coût est, bien sûr, un critère important. Il est assez difficile d'obtenir des indications précises sur ce sujet tant à la fois en termes d'investissement que de fonctionnement.

Une première approche simpliste permet de proposer un classement de divers procédés en intégrant à la fois des notions de valorisation ou des gammes d'utilisation (Tableau 7). Ainsi il est parfois possible d'utiliser les garnissages de biofiltres à des fins agricoles, de récupérer de

l'énergie dans le cas de l'incinération, de recycler les solvants pour des systèmes d'adsorption-désorption... La taille des unités est aussi à prendre en compte. De petites unités modulables et souples d'utilisation, peuvent être très intéressantes dans le cas d'adsorption sur charbon actif en grain ou sur tissu de carbone activé, par exemple.

Coût	Procédé	Commentaires
	Incinération	Sans valorisation
	Laveur organique	Avec valorisation de composés
	Oxydation catalytique	Avec pré et post traitement
	Oxydation chimique	Économie sur de petites unités
	Charbon actif	
	Filtre à ruissellement	Avec fluidisation
	Laveur biologique	Pour solubilité modérée
	Neutralisation chimique	Faible charge
	Laveur à eau	Bonne solubilité, faible charge
	Laveur primaire	Bonne solubilité, faible charge
	Biofiltre	Faible charge

Tableau 7 : Estimation de coût d'émissions gazeuses (adapté de Bueb et Melin, 1987)

Quelques données plus précises sont disponibles pour chaque procédé. Ruddy et Carroll (1993) ont présenté des valeurs en termes d'investissement et de fonctionnement. Le Tableau 8 regroupe l'ensemble de ces informations dans le cas de procédés physico - chimiques de traitement.

Procédé	Concentration applicable (ppm)	Gamme de débits (Nm <sup>3</sup> /h)	Efficacité (%)	Investissement	Fonctionnement (coût annuel)	Déchets résiduels	Avantages	Limites et contre indications
Oxydation Thermique	100 - 2000	1600 - 850 000	95 -99	récupération : 6 - 120 \$/m <sup>3</sup> /h régénération : 18 - 270 \$/m <sup>3</sup> /h	récupération : 9 - 54 \$/m <sup>3</sup> /h régénération : 12 - 90 \$/m <sup>3</sup> /h	Produits de combustion	jusqu'à 95% d'énergie récupérable	La présence d'halogénés requiert des équipements complémentaires Non recommandée pour des systèmes discontinus
Oxydation catalytique	100 - 2000	1600 - 170 000	90 -95	Lit fixe : 12 - 150 \$/m <sup>3</sup> /h Lit fluidisé : 21 - 132 \$/m <sup>3</sup> /h	Lit fixe : 6 - 45 \$/m <sup>3</sup> /h Lit fluidisé : 9 - 54 \$/m <sup>3</sup> /h	Produits de combustion	jusqu'à 90% d'énergie récupérable	L'efficacité diminue avec le déplacement des paramètres de fonctionnement Les halogénés requièrent des équipements complémentaires Certains éléments empoisonnent les catalyseurs (Plomb, Arsenic, Phosphore, Chlore, Soufre, Poussières)
Condensation	> 5 000	60 - 12 000	50 - 90	6 - 48 \$/m <sup>3</sup> /h	12 - 72 \$/m <sup>3</sup> /h	Condensât	Les produits récupérés peuvent réduire le coût	Non recommandés pour les COV ayant une Teb > 125 °C Possibilité d'encrassement

Tableau 8 : Coûts comparatifs de différents procédés physico-chimiques  
(Adapté de Ruddy et Carrol, 1993)

Procédé	Concentration applicable (ppm)	Gamme de débit (Nm <sup>3</sup> /h)	Efficacité (%)	Investissement	Fonctionnement (coût annuel)	Déchets résiduels	Avantages	Limites et contre indications
Adsorption sur charbon actif	20 - 5 000	60 - 36 000	90 - 98	9 - 72 \$/m <sup>3</sup> /h	6 - 21 \$/m <sup>3</sup> /h	Charbon épuisé COV Récupérés	Les produits récupérés peuvent réduire le coût Peut être utilisé comme concentrateur avec un autre procédé Marche bien avec des cycles d'adsorption-désorption	Non recommandé avec des humidités relatives > 50% Possibilité de bouchage des pores avec certains produits
Absorption, lavage	500 - 5 000	1 200 - 60 000	95 - 98	9 - 42 \$/m <sup>3</sup> /h	15 - 72 \$/m <sup>3</sup> /h	Eau usée Poussières	Les produits récupérés peuvent faire varier les coûts de fonctionnement	Peut demander des garnissages exotiques Le dimensionnement peut être difficile par manque de données sur les équilibres Possibilités de colmatage

Tableau 8 (suite et fin) : Coûts comparatifs de différents procédés physico-chimiques  
(Adapté de Ruddy et Carrol, 1993)

Les coûts de fonctionnement sont très souvent donnés dans une unité qui intègre le flux de solvant. Ainsi Wiederkehr (1994) donne une large gamme peu différente suivant les procédés, comprise entre 150 et 500 Euro/t de solvant soit environ de 1 000 à 3 500 FF/t de solvant (Tableau 9).

Technologie	Efficacité (%)	Coût (euro/t solvant)
Incinération thermique <sup>1</sup>	95	150 - 500
Incinération catalytique <sup>1</sup>	80 -90	150 - 500
Adsorption (filtre de charbon actif) <sup>2</sup>	80 -90	150 -500
Absorption (lavage de gaz)	95	150 - 500
Condensation <sup>2</sup>	80 -90	150
Biofiltration	80 <sup>3</sup>	150

Tableau 9 : Efficacité et coût de différentes techniques  
(adapté de Wiederkehr, 1994)

1) Non incluses les économies d'énergie

2) Non incluses les économies dues au recyclage des solvants récupérés

L'efficacité est améliorée par l'utilisation d'un filtre tampon dans le cas de variations de charge. Le coût est alors compris entre 150 et 500 euro/t.

Une étude plus approfondie sur les coûts des bioprocédés sera présentée au chapitre 4.

#### 4. CONCLUSIONS

Après une approche générale du traitement d'air ou d'effluents gazeux a été en particulier développée la notion de filière, ce chapitre a tenté de positionner les bioprocédés par rapport aux techniques physico - chimiques de traitement de ces effluents. A cela, sont ajoutés quelques éléments de réflexion sur les choix des techniques de traitements. Ceux-ci résident dans une approche par des paramètres objectifs du type concentration et débit, ainsi que sur des critères plus subjectifs liés aux demandes spécifiques de l'entreprise. Des abaques donnent

en fonction des flux de polluants à traiter, les plages d'utilisation des procédés physico-chimiques et biologiques. L'aspect coût est déterminé par des bilans énergétiques et de matières du procédé. Des valeurs en termes d'investissement et de fonctionnement sont disponibles pour chaque technologie.

Ces quelques éléments d'appréciation montrent que les bioprocédés se placent naturellement parmi les technologies intéressantes appliquées au traitement des émissions gazeuses. En effet, d'un point de vue performances, elles permettent d'une part des traitements efficaces de molécules biodégradables et en particulier des composés organiques volatils et des molécules odorantes et d'autre part, des coûts d'investissement et de fonctionnement moins élevés. Ces bioprocédés sont donc actuellement très satisfaisants en traitement de l'air mais aussi très prometteurs quant à leur mise en œuvre originale ou à leur utilisation à d'autres polluants.

Aussi, afin de mieux appréhender toutes les potentialités de ces bioprocédés, les chapitres suivants développeront à la fois une approche générale des mécanismes biologiques intervenant lors de transferts et de transformations des polluants par les micro-organismes, une présentation des procédés biologiques actuellement disponibles pour le traitement de polluants spécifiques et enfin un chapitre sur la valorisation des sous-produits générés lors de ce type d'opération. A partir de cet ensemble de données, il conviendra de présenter quelques perspectives en termes de programmes de recherche fondamentale ou appliqués devant permettre l'utilisation optimale des micro-organismes dans l'épuration de rejets gazeux.

## REFERENCES

Bicchoci S. (1998), Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, Association, Record, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, France, 188 p., ISBN 2-7430-0268-9

Bueb M., Melin T. (1987), Biological and physico-chemical waste gas treatment processes. Comparison of processes and costs. Chances for new technology. In Dechema Ed, Proceeding Conf. Biological treatment of industrial waste gases, Heidelberg, 24-26 mars.

Cotte F. (1996), Absorption en colonne garnie et tour d'atomisation. Application au traitement de composés organiques volatils, Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour n° 338

Coulson J.M., Richardson J.F., Backerst J.R., Harker J.H. (1997), Chemical Engineering, Pergamon Press, Oxford, Vol 2, 4<sup>th</sup> Edition, ISBN 0-7506-2942-8

Dézenclos T. (1996), Dégradation du styrène en phase gazeuse par voie biologique, Thèse Université de Technologie de Compiègne.

Dragt A.J., Ottengraf S.P.P. (1992), Process engineering aspects and new developments in biological air pollution control technology. In Dechema Ed, Proceeding Conf. Biological treatment of industrial waste gases, Heidelberg, 24-26 mars.

Kagoshima M. (1999), Le gaz carbonique piégé grâce aux déchets, Courrier Intern., 11 Fev.

Kang S.P., Lee H. (2000), Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas using gas hydrate : thermodynamic verification through phase equilibrium, Environ Sci. Technol., 34, 4397-4400

Le Cloirec P., Gueux M., Paillard M., Anselme C. (1991), Sources de composés organiques volatils et examen des pollutions odorantes, in Odeurs et désodorisation dans l'environnement,

Le Cloirec P., Fanlo J.L., Degorce-Dumas J.R. (1991), Odeurs et désodorisation industrielles, Innovation 128, Paris

Le Cloirec, P. (1998), Les composés organiques volatils dans l'environnement, Tec &Doc, Lavoisier, Paris, France, 736 p., ISBN 2-7430-0232-8

Mulhopadhyay N., Moretti E.C., (1993), VOC control : Current practices and future trends, Chem. Engr. Progress., 80, 20-26

Okeke O. (1995), Critical assessment of conventional and emerging VOC abatement technologies, Proceeding Conference VOC's in the Environment, London, 3-10

Rawis R.L. (2000), Sequestering CO<sub>2</sub>, Chem. Engr. News, 18, 66-69

Ruddy E.N., Carroll L. A. (1993) Select the best VOC control strategy, Chem. Engr. Prog., 89, 7, 28-35

Saito T., Kajishima T., Nagaosa R. (2000), CO<sub>2</sub> sequestration at sea by gas-lift system shallow injection and deep releasing, Environ. Sci. Technol., 34, 4140-4145

Thalasso F. (1993), "Mist foam" un bioréacteur essentiellement à phase gazeuse, Thèse Université Catholique de Louvain, faculté des Sciences Agronomiques, Unité de Génie Biologique

Tréguer P. (2000), L'océan austral, puits ou source de CO<sub>2</sub>, La Recherche, 335, 22-23

Wiederkehr P. (1994), Emission reduction programmes for VOC in some OECD countries, Characterization and control of Odours and VOC in the process industries, Vigneron, Hermia and Chaouki Ed., Studies in Environmental Science 61, Elsevier, Amsterdam, 11-28

## **Chapitre 3**

### **APPROCHE GENERALE DES BIOTRANSFORMATIONS DES POLLUANTS GAZEUX**

L'utilisation des micro-organismes dans le traitement des pollutions gazeuses est une approche relativement récente qui repose sur leurs capacités d'utiliser, dans leur métabolisme, des substances polluantes pour produire l'énergie nécessaire au développement cellulaire. Ces procédés font appel à des capacités de biodégradation existantes dans l'environnement. Pour une bonne compréhension des limites de l'utilisation des micro-organismes, il est indispensable de rappeler les notions de nutrition et de croissance microbienne. Par la suite, il est décrit les grands cycles biogéochimiques du carbone, du soufre et de l'azote qui permettent de mettre en évidence les interventions microbiennes qui peuvent être utilisées dans les biotechnologies de traitement des polluants gazeux. Au cours de cette présentation, la biodégradation de familles types de polluants est présentée. Enfin, ce chapitre répertorie les interactions entre les micro-organismes et les métaux ainsi que leur utilisation potentielle dans des procédés de transferts.

#### **1. NUTRITION ET CROISSANCE MICROBIENNE**

Les micro-organismes et les bactéries en particulier, se multiplient à partir des nutriments présents dans leur milieu. Ils ont tous un certain nombre de besoins communs : de l'eau, une source de carbone, d'azote, d'énergie et des éléments minéraux. Pour beaucoup d'entre eux, ces besoins de base suffisent pour leur développement ; d'autres nécessitent l'apport d'un ou plusieurs métabolites essentiels à la vie cellulaire.

La température, le pH, la concentration en oxygène, la pression osmotique, l'activité de l'eau sont des facteurs de l'environnement très importants qui vont influencer le développement microbien.

De plus, les divers facteurs nutritionnels et environnementaux vont avoir un rôle de régulateur sur les populations microbiennes d'un même microcosme.

##### **1.1. Besoins élémentaires**

### 1.1.1. Source d'énergie, d'hydrogène et d'électrons

Tout organisme a besoin de sources d'énergie, d'hydrogène et d'électrons pour sa croissance. Il est possible de séparer les bactéries en deux catégories selon le type d'énergie utilisée (tableau 1) :

- les phototrophes ou organismes photosynthétiques, puisent leur énergie dans le rayonnement lumineux. Si la source d'électrons est minérale, on parlera de photolithotrophe, par opposition au photo-organotrophe lorsque celle-ci est organique.
- les chimiotrophes ou organismes chimiosynthétiques, utilisent l'énergie de l'oxydation de produits chimiques organiques ou minéraux. Pour leur croissance, ces bactéries font appel à des composés donneurs d'hydrogène ou d'électrons et, corrélativement, à d'autres composés accepteurs d'électrons. Si le donneur d'électrons est un composé minéral, on parlera de bactérie chimiolithotrophe ; s'il est organique, la bactérie est dite chimio-organotrophe.
- les bactéries qui utilisent des sources inorganiques pour la production d'énergie et organique comme source de carbone ou parfois du CO<sub>2</sub> sont appelées mixotrophes.

Bien qu'une espèce bactérienne particulière appartienne généralement à une des catégories nutritionnelles, certaines montrent une grande flexibilité et peuvent modifier leurs voies métaboliques en réponse à des changements de leur environnement.

### 1.1.2. Source de carbone

Le carbone est l'élément constitutif essentiel de la cellule dont la composition peut-être simplifiée par la formule : C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NP<sub>0,5</sub>. Il doit, de ce fait, être présent en quantité suffisante dans le milieu où se développe les micro-organismes. Suivant que la source de carbone utilisée pour la croissance est inorganique ou organique, il est possible de définir deux catégories de micro-organismes les autotrophes et les hétérotrophes (tableau 1), respectivement.

Les autotrophes sont les micro-organismes qui utilisent le CO<sub>2</sub> comme unique ou principale source de carbone pour construire leur architecture. Les bactéries phototrophes et la plupart des chimiolithotrophes peuvent utiliser le CO<sub>2</sub> comme unique source de carbone. Mais la réduction du CO<sub>2</sub> est un processus très coûteux en énergie pour la cellule. D'autres micro-organismes, dits hétérotrophes, vont utiliser des molécules organiques comme source de

carbone. Néanmoins, pour certaines espèces hétérotrophes, le dioxyde de carbone est tout aussi important pour leur croissance.

Une des caractéristiques les plus remarquables des besoins nutritifs des micro-organismes est leur extraordinaire flexibilité en ce qui concerne les sources de carbone. On peut citer en exemple *Pseudomonas cepacia* qui consomme plus de 100 substances carbonées différentes.

Au contraire des ces dernières, certaines sont difficiles à cultiver parce qu'elles utilisent un nombre très limité de source de carbone.

<b>Sources de carbone</b>	
Autotrophes	CO <sub>2</sub> seule ou principale source de carbone biosynthétique
Hétérotrophes	Molécules organiques préformées, réduites provenant d'autres organismes
<b>Sources d'énergie</b>	
Phototrophes	Lumière
Chimiotrophes	Oxydation de composés organiques et inorganiques
<b>Sources d'hydrogène/électrons</b>	
Lithotrophes	Molécules inorganiques réduites
Organotrophes	Molécules organiques

Tableau 1. Sources de carbone, d'énergie et d'hydrogène/électrons (Prescott *et al.*, 1995).

### 1.1.3. Source d'azote

Pour synthétiser leurs protéines, qui représentent 10 % de leur poids sec, les micro-organismes ont besoin de substances azotées. Les sources d'azote peuvent être très variées, l'azote moléculaire pour quelques bactéries, des composés inorganiques (nitrites, nitrates, ammonium ...) pour d'autres et enfin, des formes organiques (par exemple, les fonctions aminées provenant de composés organiques).

### 1.1.4. Soufre et phosphore

Le soufre est retrouvé dans les protéines sous forme de groupements thiols et il est principalement incorporé sous forme de sulfates ou de composés soufrés organiques, rarement sous forme de soufre réduit.

Le phosphore tient une place importante dans la vie cellulaire car il fait partie des acides nucléiques (ADN, ARN), de nombreux coenzymes et de l'ATP (molécule ayant une liaison à

haut potentiel énergétique qui représente la forme de stockage énergétique de la cellule). La forme phosphate inorganique est la plus couramment incorporée dans la cellule.

#### 1.1.5. Autres éléments minéraux

On retrouve sous cette rubrique les éléments qui jouent un rôle dans l'équilibre physico-chimique de la cellule (principalement Na, K, Cl). D'autres sont parties constituantes d'enzymes ou de coenzymes (Fe, Mg...). Enfin, certains sont nécessaires, en quantités infimes, en tant que cofacteurs ou activateurs enzymatiques (oligo-éléments, Ca, Mg, Co, Mo, V...). Ces derniers sont apportés sous forme de traces par les produits constitutifs du milieu de culture.

Il est important ici de récapituler les différentes catégories dans lesquelles peuvent être classés les éléments en liaison avec le métabolisme :

- les essentiels, qui sont divisés en deux sous-classes, indispensables à forte concentration et ceux utiles sous forme de traces.
- les toxiques, qui peuvent l'être à un degré plus ou moins important suivant leur forme chimique de combinaison ou état d'oxydation.
- les indifférents.

La notion de toxicité est fondamentale car un élément métallique peut être nécessaire à faible concentration, voire à l'état de traces, mais devenir nocif pour la cellule à forte concentration ou suite à un changement d'environnement (Gadd, 1992). Les facteurs tels que la concentration, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, les anions et les cations inorganiques, la dureté de l'eau, la température, la matière organique, la présence d'argile ou d'autres adsorbants vont affecter la nature et la biodisponibilité des ions métalliques. De plus, pour le remplacement d'un cation par un autre, la similitude de la taille (rayon ionique) est souvent plus importante que la charge. Le rayon ionique effectif d'un ion métallique peut varier en fonction de son nombre de coordination ou de l'état de spin de ses orbitales électroniques (Collins and Stotzky, 1989).

#### 1.1.6. Besoins spécifiques

On regroupe généralement sous ce terme des éléments indispensables à la croissance mais que la bactérie ne peut synthétiser. Ils sont encore appelés facteurs de croissance. Il y a trois classes principales de facteurs de croissance :

- les acides aminés ;
- les purines et les pyrimidines entrant dans la composition des acides nucléiques ;
- les vitamines.

Ces dernières sont de petites molécules organiques (biotine, acide folique...) qui généralement forment les cofacteurs (composant non protéique d'une enzyme, indispensable à l'activité catalytique) ou une partie de ceux-ci. Les vitamines sont nécessaires en très faible quantité pour la croissance. Certains micro-organismes ont besoin de nombreuses vitamines, comme par exemple *Enterococcus faecalis* qui en exige huit différentes pour sa croissance.

En fonction de ces besoins, on a l'habitude de classer les micro-organismes en deux catégories : les prototrophes qui ne nécessitent pas de facteurs de croissance et les auxotrophes qui les exigent.

## **1.2. Facteurs physiques et chimiques**

Un certain nombre de facteurs physiques interviennent au cours de la croissance et peuvent l'inhiber ou la favoriser.

### **1.2.1. Température**

La température joue un rôle important sur le métabolisme microbien. En effet, un des facteurs les plus importants concernant l'influence de la température est la thermosensibilité des réactions catalysées par les enzymes. Aux faibles températures, pour une élévation de 10 °C, la vitesse de réaction catalysée par une enzyme doublera comme celle de n'importe quelle réaction chimique. Ceci aura pour conséquence un métabolisme plus actif. Au delà d'une certaine valeur, les températures élevées sont létales par dénaturation des enzymes, des systèmes de transport moléculaire et ionique, et autres protéines constitutives de la cellule. En conséquence, il est défini une zone de température avec un optimum. Les optima s'échelonnent généralement de 0 °C à 75 °C bien que la croissance microbienne ait été observée à des températures variant de -20 °C à plus de 100 °C. L'échelle de températures permettant la croissance d'un micro-organisme particulier s'étend généralement sur 30 °C.

Selon la température optimale de développement, on distingue généralement trois catégories de micro-organismes :

- les mésophiles, préférant une température moyenne comprise entre 20 et 45 °C ;
- les psychrophiles, dont la température de croissance est située aux environs de 0 °C ;
- les thermophiles qui se multiplient préférentiellement entre 45 et 60 °C (et jusqu'à 99 °C et même plus, dans certains cas).

Il peut exister des chevauchements d'un groupe à l'autre. Pour simplifier, il a été décrit les psychrotrophes qui se développent entre 0 et 4 °C mais qui se multiplient plus rapidement aux environs de 20 °C, et les thermotrophes qui se développent visiblement vers 50 °C, mais plus nettement vers 30 °C.

### 1.2.2. pH

A l'opposé des moisissures et des levures pour lesquelles le développement est favorisé à un pH acide (pH 3 à 6), les bactéries se multiplient plutôt en milieu neutre ou légèrement alcalin (pH 7 à 7,5), mais ces limites peuvent être assez larges. Les acidophiles (pH compris entre 1,0 et 5,5) tels *Thiobacillus thiooxidans*, ont besoin d'un milieu fortement acide (pH 2) pour se développer ; il peut atteindre en fin de croissance une valeur proche de 0. Inversement, il est retrouvé des espèces bactériennes qui tolèrent des pH fortement basiques (pH 8,5-10 pouvant aller jusqu'à 11,5) ; ce sont les basophiles. Enfin, les neutrophiles nécessitent des pH compris entre 5,5 et 8,0 pour leur croissance. Malgré la grande variabilité du pH des différents habitats microbiens, le pH interne de la majorité des micro-organismes est proche de la neutralité. Les micro-organismes se multiplient souvent dans une gamme étendue de pH, il y a cependant des limites à leur tolérance. Des variations drastiques du pH peuvent endommager les cellules en détruisant la membrane plasmique ou en inhibant l'activité des enzymes et des protéines membranaires du transport. Ces altérations perturbent également l'ionisation des molécules de nutriments et en réduisent ainsi la disponibilité pour l'organisme.

Les micro-organismes modifient fréquemment le pH de leur propre habitat en produisant des déchets métaboliques acides ou basiques; citons, par exemple, l'espèce *Thiobacillus* qui oxyde le soufre en acide sulfurique (figure 1). L'augmentation de l'absorbance traduit la croissance cellulaire, qui dans ce cas est corrélée avec la production d'acide qui entraîne une diminution du pH

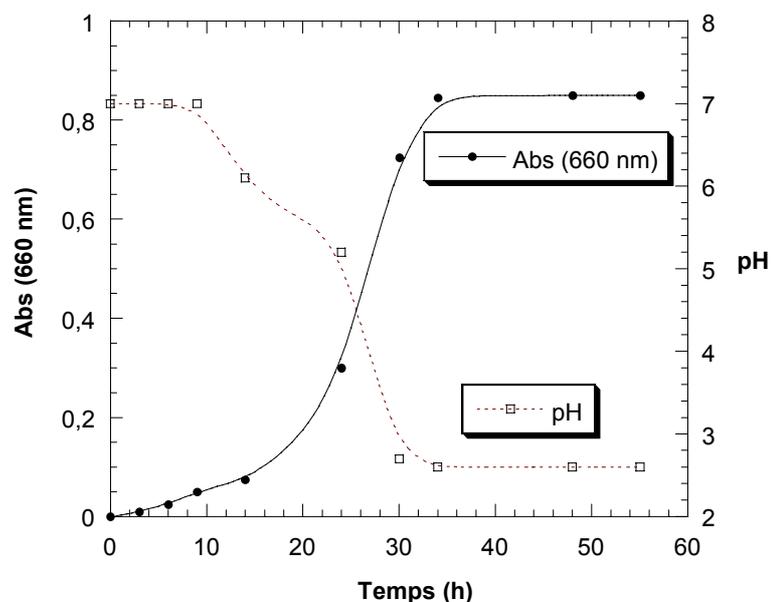


Figure 1 : Production d'acide au cours de la croissance de *Thiobacillus intermedius*.

### 1.2.3. Oxygène

Certains micro-organismes sont aérobies stricts, exigeant de l'oxygène libre pour leur développement, lequel sert alors d'accepteur final de la chaîne transporteuse d'électrons (ou respiratoire). Cette chaîne est composée d'une série de transporteurs d'électrons qui agissent ensemble pour transférer les électrons de donneurs tels que le NADH et le FADH<sub>2</sub> (respectivement nicotinamide adénine dinucléotide chargé d'un hydrogène et flavine adénine dinucléotide porteur de 2 hydrogènes produits lors du catabolisme) aux accepteurs tels que O<sub>2</sub> (tableau 2). Les électrons sont transférés de transporteurs dont le potentiel de réduction est plus négatif vers ceux dont le potentiel est plus positif et enfin se combinent à O<sub>2</sub> et H<sup>+</sup> pour former de l'eau. La différence de potentiel de réduction entre O<sub>2</sub> et le NADH est importante, environ 1,4 V, et elle rend possible la libération d'une grande quantité d'énergie, disponible pour la synthèse d'ATP.

D'autres micro-organismes, anaérobies stricts, ne peuvent se multiplier qu'en l'absence d'oxygène libre ; d'autres encore sont aéro-anaérobies ou anaérobies facultatifs, capables de croître avec ou sans oxygène libre ; enfin, les micro-aérophiles, ne se reproduisent qu'en présence d'une faible tension d'oxygène (O<sub>2</sub> de 2 à 10 % alors que la concentration normale atmosphérique est d'environ 20 %).

Bien que les bactéries anaérobies strictes soient inactivées par l'O<sub>2</sub>, on peut les rencontrer dans des habitats qui apparaissent aérobies. Dans ce cas, elles sont associées à des micro-

organismes anaérobies facultatifs qui consomment l'oxygène disponible et permettent ainsi le maintien ou la croissance des anaérobies strictes. Plusieurs facteurs, dont l'inactivation des protéines et l'effet de dérivés toxiques de l'oxygène, semblent responsables de ces différentes réponses à l'oxygène. Les aérobies comportent des système enzymatiques (peroxydase, catalase...) pouvant décomposer les substances toxiques, tel que l'eau oxygénée, produit lors du transfert d'électrons dans la chaîne respiratoire.

	<b>Accepteur d'électrons</b>	<b>Produits réduits</b>	<b>Exemples de micro-organismes</b>
<b>Aérobie</b>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Toutes les bactéries aérobies, les mycètes, les protozoaires et les algues
<b>Anaérobie</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Bactéries entériques
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	<i>Pseudomonas</i> et <i>Bacillus</i>
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> S	<i>Desulfovibrio</i> et <i>Desulfotomaculum</i>
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Tous les méthanogènes
	S <sup>0</sup>	H <sub>2</sub> S	<i>Desulfomonas</i> et <i>Thermoproteus</i>
	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	<i>Pseudomonas</i> et <i>Bacillus</i>

Tableau 2. Exemples d'accepteurs d'électrons utilisés lors de la respiration (Prescott *et al.*, 1995).

#### 1.2.4. Pression osmotique et activité de l'eau

La paroi cellulaire est indispensable pour la protection des bactéries contre la destruction par la pression osmotique. En général, le cytoplasme bactérien est beaucoup plus concentré que le milieu extérieur, qui est hypotonique. Durant l'osmose, l'eau traverse sélectivement des membranes perméables comme la membrane plasmique et va des solutions diluées vers des solutions plus concentrées. Donc, normalement, l'eau tend à entrer dans les cellules bactériennes et la pression osmotique peut atteindre 20 atm. La membrane plasmique ne peut pas supporter de telles pressions et la cellule va gonfler, se lyser en l'absence de la paroi qui la protège par sa structure. Dans le cas d'un milieu hypertonique, qui est plus concentré que le milieu intracellulaire, l'eau passe à l'extérieur, le cytoplasme rétrécit et se détache de la paroi cellulaire. Ce phénomène s'appelle la plasmolyse. Il est facilement compréhensible que la survie et la croissance des micro-organismes peuvent être influencées par des modifications de la concentration osmotique de leur environnement. Pour maintenir la concentration osmotique de leur cytoplasme au-dessus de celle de leur habitat, les micro-organismes

utilisent des solutés compatibles, et ainsi la membrane cytoplasmique est toujours fermement maintenue contre la paroi cellulaire. Ces solutés sont définis comme compatibles quand, présents à des concentrations intra-cellulaires élevées, ils permettent le métabolisme et la croissance. De nombreuses bactéries régulent leur pression osmotique interne par la synthèse ou le transport de polyols (arabitol, glycérol...) ou d'acides aminés (proline, acide glutamique...) qui représentent des solutés idéaux pour cette fonction car ils ne perturbent pas la structure ni la fonction des enzymes cellulaires. Dans certains cas, des niveaux élevés d'ions potassium sont également impliqués ; par exemple, chez les bactéries halophiles extrêmes qui peuvent accumuler des concentrations pouvant atteindre de 4 à 7 mol.L<sup>-1</sup> en potassium à l'intérieur de la cellule. Les enzymes de l'espèce *Halobacterium salinarium* se sont modifiées de sorte qu'elles requièrent des concentrations salines élevées pour être actives.

La quantité d'eau disponible pour les micro-organismes peut être réduite par interaction avec des molécules de solutés (effet osmotique) ou par absorption sur les surfaces de solide (effet de matrice). La concentration osmotique de l'habitat ayant des effets importants sur les micro-organismes, il est utile de pouvoir exprimer quantitativement le degré de disponibilité de l'eau. Ce paramètre est associé, en microbiologie, à l'activité de l'eau ( $a_w$ ). Elle est équivalente au rapport des pressions de vapeur de la solution ( $P_{sol}$ ) et de l'eau pure ( $P_{eau}$ ).

$$a_w = \frac{P_{sol}}{P_{eau}}$$

L'activité de l'eau d'une solution ou d'un solide peut-être déterminée en le plaçant dans une enceinte close et en mesurant l'humidité relative à l'équilibre.

L'activité de l'eau est inversement proportionnelle à la pression osmotique ; si une solution a une pression osmotique élevée, son  $a_w$  sera faible.

Les micro-organismes diffèrent considérablement quant à leur capacité d'adaptation à des habitats ayant une activité de l'eau faible. Se développer dans un milieu à faible  $a_w$  nécessite des dépenses énergétiques supplémentaires pour les micro-organismes. En effet, ils doivent maintenir une concentration interne de soluté élevée pour retenir l'eau. Quelques microbes peuvent le faire et sont dits osmotolérants ; ils se développeront sur une très large gamme d'activités de l'eau ou de concentrations osmotiques.

### 1.2.5. Potentiel d'oxydo-réduction

Les micro-organismes nécessitent des conditions de potentiel d'oxydo-réduction (Eh) très variables. En effet, certains ont besoin de conditions oxydantes (Eh élevé) et ne vont pas se développer si, dans le milieu, les conditions redox deviennent réductrices (*Nitrosomonas* sp., *Nitrobacter* sp.). Par contre, d'autres requièrent un milieu extrêmement réducteur pour croître (méthanogènes, -350 mV).

### 1.2.6. Les radiations

Les radiations ont un effet toxique pour les micro-organismes. Ceci est particulièrement vrai pour les rayonnements ionisants (principalement rayons X et  $\gamma$ ) qui peuvent faire perdre des électrons aux atomes de la matière ou les ioniser. Des radiations ionisantes en faibles quantités produiront des mutations et pourront, dans certains cas, indirectement provoquer la mort cellulaire, tandis que les doses élevées seront directement létales.

La réponse des micro-organismes aux effets radiolytiques varie énormément (McCabe 1990).

*Micrococcus (Deinococcus) radiodurans* résiste à une dose de  $5.10^3$  Gy.

## 2. TRAITEMENT DES POLLUTIONS PAR VOIES BIOLOGIQUES

Pour une meilleure compréhension des biotechnologies appliquées à la réduction des pollutions atmosphériques, telle que la désulfuration et la dénitrification des fumées, l'élimination de produits toxiques comme les organochlorés, la désodorisation, les composés organiques volatils (COV), des notions de métabolisme microbien sont présentées dans ce paragraphe.

L'utilisation des micro-organismes dans les traitements biologiques repose sur leurs capacités à utiliser certaines molécules indésirables pour l'homme et son environnement, comme substrats. En effet, les micro-organismes, et plus particulièrement les bactéries, présentent de nombreuses capacités dont celles de :

- se propager rapidement avec des temps de génération plus ou moins courts ;
- posséder une grande flexibilité dans la régulation, la coordination, l'induction et la répression des chaînes métaboliques ;
- coloniser rapidement de nouveaux habitats ;

- tolérer des conditions extrêmes dans leur environnement ;
- montrer une large variabilité phénotypique en réponse aux conditions de l'environnement à travers des mécanismes de régulation génétique ;
- s'associer avec d'autres organismes dans des interactions synergiques telles que la symbiose, le mutualisme, le commensalisme, en élargissant la diversité métabolique d'une espèce.

L'utilisation d'une molécule par des micro-organismes peut suivre la voie du catabolisme ou celle de la biotransformation. Les produits résultant d'une biotransformation peuvent s'accumuler jusqu'à atteindre des concentrations toxiques pour une espèce microbienne avant d'être minéralisés par d'autres espèces. Cette séquence de dégradation est souvent rencontrée dans le cas de la biodégradation de molécules complexes.

## **2.1. Génération d'énergie chez les micro-organismes**

Un micro-organisme en croissance est une cellule vivante dans laquelle l'énergie produite par les réactions du catabolisme, liées à la dégradation d'un substrat, est transférée à la chaîne des réactions anaboliques conduisant à la synthèse des molécules et macromolécules cellulaires. Le métabolisme regroupe le catabolisme (destruction du substrat pour la production d'énergie) et l'anabolisme (assimilation du substrat dans la cellule). Conformément au deuxième principe de la thermodynamique, une partie seulement de l'énergie produite par les réactions cataboliques est utilisable, le reste étant perdu sous forme de chaleur. L'énergie biologiquement utilisable doit être couplée à l'anabolisme, tout en assurant les demandes de la cellule en chacun de ses constituants. C'est dans la phase catabolique que les micro-organismes montrent leurs diversités nutritionnelles. Les molécules nutritives sont canalisées vers un nombre toujours plus réduit d'intermédiaires métaboliques jusqu'à ce qu'elles soient introduites dans les grandes voies terminales comme par exemple le cycle des acides tricarboxyliques (figure 2).

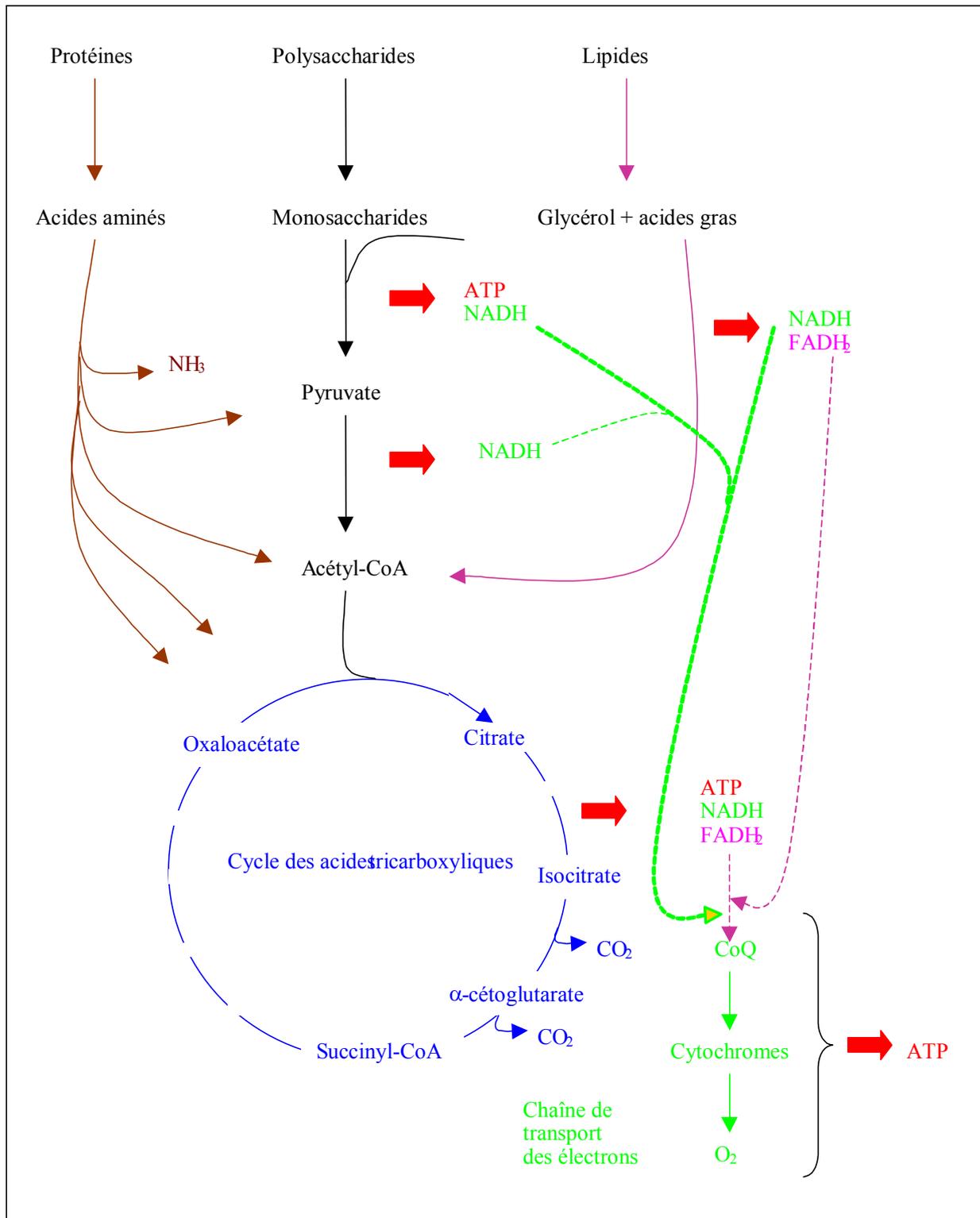


Figure 2 : Schéma général du catabolisme en aérobiose (NAD, FAD, coenzymes oxydés ; NADH,  $\text{FADH}_2$ , coenzymes réduits ; CoQ, coenzyme Q) (D'après Prescott *et al.*, 1995).

La figure 2 présente les étapes du catabolisme avec en position centrale le cycle des acides tricarboxyliques. Malgré leur diversité, les protéines, les polysaccharides et les lipides sont dégradés grâce à l'activité de quelques voies métaboliques communes. L'énergie nécessaire au développement des micro-organismes est rendue disponible sous forme d'ATP (Adénosine tri phosphates). De plus, il apparaît le rôle central que joue l'acétyl coenzymze A (acétyl-CoA) dans les voies du métabolisme.

Il existe cependant des conditions dans lesquelles se produit un découplage énergétique. Il suffit de carencer le milieu en tel ou tel substrat pour que la cellule se mette à oxyder ce substrat carboné et à le minéraliser avec pour seul profit la production d'énergie pour la maintenance, ou l'accumulation de macromolécules. Si le découplage est contrôlé, il est possible de favoriser la minéralisation du substrat avec une production minimale de biomasse (Lebeault, 1993). Si le micro-organisme ne peut tirer de l'énergie ou du pouvoir réducteur du catabolisme (réduction des coenzymes), la biodégradation ne peut se faire qu'en présence d'un autre substrat qui servira de source de carbone et/ou d'énergie : on parlera alors de cométabolisme.

Comme cela a été rappelé au paragraphe 1.1.1., tout organisme a besoin de sources d'énergie, d'hydrogène et d'électrons pour sa croissance. Bien qu'une espèce bactérienne particulière appartienne généralement à une des catégories nutritionnelles, certaines montrent une grande flexibilité métabolique et peuvent modifier leurs voies de biodégradation en réponse à des changements de l'environnement.

La figure 3 représente les réactions principales du métabolisme microbien. Dans le cas de la respiration aérobie et anaérobie, le flux des électrons est canalisé vers un accepteur final d'électrons : c'est l'oxygène dans le cas de la respiration aérobie, et les nitrates, sulfates ou carbonates dans le cas de la respiration anaérobie. De plus, les électrons et protons enlevés durant une oxydation sont transférés vers un coenzyme X qui est réduit en  $XH_2$ . La réoxydation des coenzymes est nécessaire pour maintenir les flux d'énergie et d'intermédiaires métaboliques.

Dans le cas de la fermentation, oxydations et réductions internes conduisent à orienter le flux de carbone et des électrons vers une molécule organique qui est sécrétée dans le milieu de culture. Dans ce cas la réoxydation des coenzymes va conduire à la formation d'alcool ou de petits acides organiques (lactate).

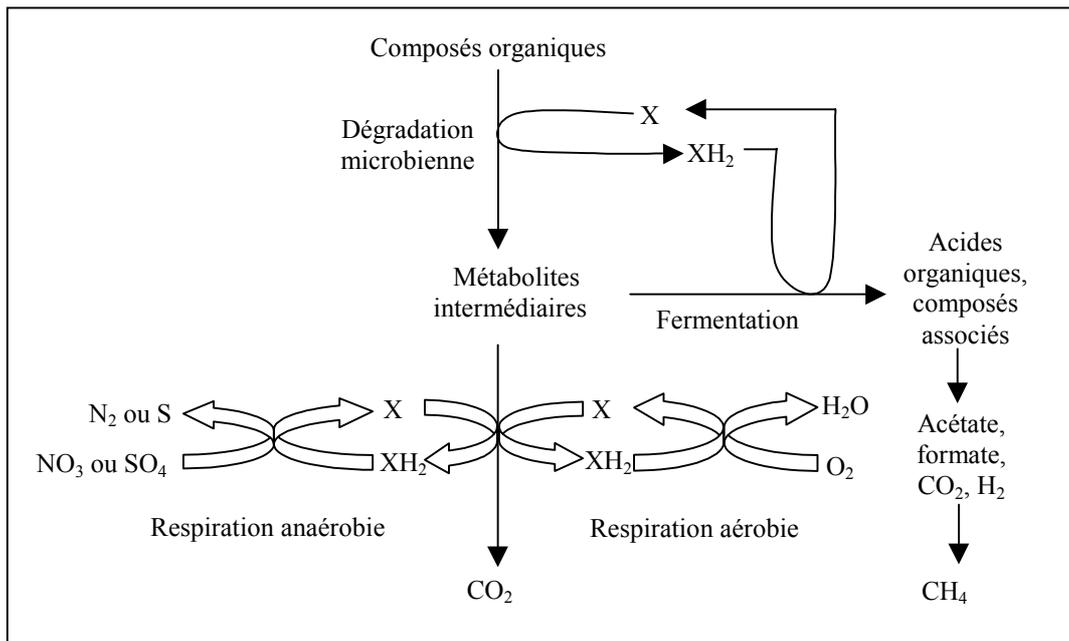


Figure 3. Réactions principales du métabolisme microbien. La dégradation des composés organiques conduit à la production d'énergie, de biomasse et de carbone inorganique avec X co-facteurs oxydés et  $XH_2$  co-facteurs réduits (d'après Bourquin, 1990).

## 2.2. Croissance microbienne

Divers facteurs nutritionnels et environnementaux vont avoir un rôle régulateur sur les populations microbiennes d'un même microcosme. La croissance microbienne est généralement suivie, en milieu non renouvelé, soit par la numération des cellules dans le milieu soit par la mesure de la biomasse produite. Des courbes caractéristiques sont obtenues, présentant les diverses phases de la croissance (figure 4) :

- phase de latence, période d'adaptation des micro-organismes au milieu de culture ;
- phase exponentielle de croissance, le développement cellulaire est maximum ;
- phase stationnaire, le milieu de culture est épuisé, les micro-organismes arrêtent leurs développements.

Entre les phases (a-b) et (b-c), il est respectivement défini une phase d'accélération et de décélération de la croissance. A partir de ces courbes, les paramètres caractéristiques suivants peuvent être déterminés :

- le taux de croissance  $\mu$  ( $T^{-1}$ ), exprimé pour une culture en milieu non renouvelé avec  $X_0$ , le nombre initial de cellules ;  $X_t$ , la population au temps  $t$  ;  $t$  le temps :

$$\mu = \frac{\log X_t - \log X_0}{t \log 2} \quad (1)$$

- le temps de génération moyen,  $g$  (T), temps que prend une population pour doubler de taille, peut être déterminé par la relation :

$$g = \frac{1}{\mu} \quad (2)$$

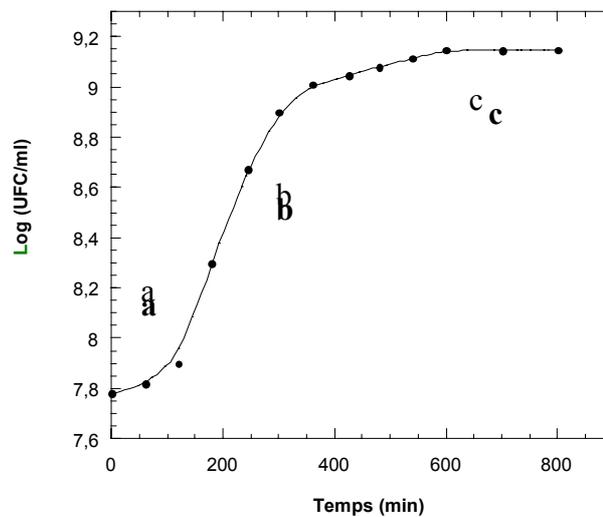


Figure 4 : Courbe de croissance de la bactérie *Escherichia coli* à 37 °C en milieu ordinaire. Les UFC ou unité formant colonie représentent la numération des cellules viables après dilutions et étalement sur un milieu solide.

Le taux de croissance  $\mu$  ( $T^{-1}$ ) d'une façon générale est lié à la concentration en substrat limitant par la relation de Monod :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3)$$

$S$ , concentration en substrat limitant (substrat carboné ou minéral) ( $M.L^{-3}$ )

$K_s$ , constante d'affinité des cellules pour le substrat limitant ( $M.L^{-3}$ )

Dans le cas des composés difficilement biodégradables, il est observé une inhibition par excès de substrat. Une constante d'inhibition  $K_i$  ( $M.L^{-3}$ ) est alors définie :

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (4)$$

Le substrat carboné dégradé peut servir de source de carbone et d'énergie pour la croissance des micro-organismes. Il est alors possible de définir un rendement de croissance  $Y_G$  (biomasse produite par gramme de substrat consommé) en négligeant la maintenance des micro-organismes, et un rendement global de croissance  $Y_{X/S}$  (biomasse produite par gramme de substrat consommé) en prenant compte de la maintenance. Il a été démontré que  $Y_G$  et  $Y_{X/S}$  sont reliés par la formule :

$$\frac{1}{Y_{X/S}} = \frac{1}{Y_G} + \frac{m}{\mu} \quad (5)$$

$m$ , énergie de maintenance, (M de substrat consommé .  $M^{-1}$  de cellule  $T^{-1}$ ).

Selon Monod (1950), la modélisation des procédés biologiques s'appuie sur le principe d'évolution de la masse biologique et d'épuisement des substrats de concentration  $S_i$  :

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_{\max} - b)X \quad (6)$$

$b$ , le taux de mortalité cellulaire ( $T^{-1}$ )

et

$$R_{S_i} = -\frac{dS_i}{dt} = \frac{\mu_{S_i}}{Y_{S_i}} X \quad (7)$$

$R$ , vitesse de dégradation biologique des substrats ( $S_i$ ) ( $M.L^{-3}.T^{-1}$ )

Si différents nutriments servent à la biomasse, le taux de croissance dépend de leur concentration et de leur constante  $K_{S_i}$  associée selon :

$$\mu_{S_i} = \mu_{\max(S_i)} \prod_S \frac{S_i}{S_i + K_{S_i}} \quad (8)$$

d'où

$$R_{S_i} = -\frac{dS_i}{dt} = \frac{\mu_{\max(S_i)}}{Y_{S_i}} X \prod_{S_i} \frac{S_i}{S_i + K_{S_i}} \quad (9)$$

Les constantes  $K_S$  sont spécifiques à chaque substrats. En comparaison aux concentrations des polluants solubilisés, les valeurs sont souvent assez faibles et varient, par exemple, pour les substrats carbonés de 1 à 10  $\text{mg.m}^{-3}$ .

Dans le cas d'un seul substrat, la vitesse de biodégradation du substrat s'écrit :

$$R_S = -\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}}{Y_S} X \frac{S}{S + K_S} \quad (10)$$

Il est alors possible de discerner trois cas selon la concentration en substrat  $S$ .

- La concentration en substrat n'est pas limitante,  $S \gg K_S$ . dans ce cas la vitesse de biodégradation est :

$$R_S = -\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}}{Y_S} X = k_0 \quad (11)$$

La réaction de biodégradation suit alors une cinétique d'ordre 0 ( $k_0$ , constante de vitesse d'ordre 0). L'intégration de l'équation (11) donne :

$$S - S_0 = k_0 t$$

En traçant  $(S-S_0)$  en fonction du temps, une droite de pente  $k_0$  est obtenue, qui correspond à la capacité maximale d'élimination des micro-organismes pour le substrat considéré.

- La concentration en substrat est le facteur limitant de croissance,  $S \ll K_S$ . Dans ce cas, la vitesse de disparition suit une loi d'ordre 1 par rapport au substrat ( $k_1 = \frac{k_0}{K_S}$  : constante de vitesse d'ordre 1). :

$$-\frac{dS}{dt} = k_1 S \quad (12)$$

L'intégration de l'équation (12) conduit à :

$$S = S_0 \exp (-k_1.t)$$

En traçant  $\ln(S/S_0)$  en fonction du temps , nous obtenons une droite de pente  $k_1$ .

- La concentration en substrat et la constante  $K_S$  associée sont du même ordre de grandeur, soit  $S = K_S$ . Des équations complexes résultent de l'intégration de l'équation générale (10).

Dans la mise en œuvre de procédés de traitement, les temps de séjour dans les réacteurs seront fonction du transfert du polluant de la phase gazeuse à la phase aqueuse, mais également de la vitesse de biodégradation. Ces deux notions seront développées dans le chapitre 4.

A titre d'illustration le tableau 3 regroupe quelques valeurs de taux de croissance sur différents substrats pour diverses espèces de micro-organismes. Il apparaît une nette différence de valeurs entre des substrats facilement assimilables tels que le glucose et des composés xénobiotiques.

Micro-organismes	Milieu	$\mu_{\max}$
<i>Escherichia coli</i>	Glucose à 37 °C	0,8-1,4 h <sup>-1</sup>
<i>Escherichia coli</i>	Glycerol à 37 °C	0.87 h <sup>-1</sup>
<i>Escherichia coli</i>	Lactose à 37 °C	0,8 h <sup>-1</sup>
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Glucose à 30 °C	0.5-0.6 h <sup>-1</sup>
<i>Aerobacter aerogenes</i>	Glucose	1,22 h <sup>-1</sup>
<i>Candida sp.</i>	Hexadecane	0,5 h <sup>-1</sup>
<i>Nocardia sp.</i>	Toluène	0,6 j <sup>-1</sup>
<i>Aureobacter sp.</i>	Xylène	7,8 j <sup>-1</sup>
<i>Xanthobacter sp.</i>	Dichloroéthane	1,5 j <sup>-1</sup>
<i>Hypomicrobium sp.</i>	Dichlorométhane	2 j <sup>-1</sup>

Tableau 3 : Exemples de taux de croissance maximum ( $\mu_{\max}$ ) pour divers substrats (Adapté de Maier, 2000, Migaud, 1996).

### 2.3. Les substrats

Dans le cadre de cette étude les substrats vont généralement correspondre à des composés xénobiotiques qui sont des molécules de synthèses étrangères au monde vivant, plus ou moins facilement biodégradables et parfois même qualifiées de composés récalcitrants. Leur production est liée à l'amélioration de la productivité agricole et industrielle et à

l'amélioration des qualités de vie. Le résultat d'une attaque microbienne d'un substrat par une souche pure ou une population mixte peut conduire à :

- sa transformation en biomasse ;
- son oxydation complète ou minéralisation ;
- à une dégradation partielle ou incomplète avec formation de composés stables par biotransformation et parfois plus complexe par polymérisation (Maier, 2000).

La biodégradation d'une molécule donnée est fonction de la nature et des propriétés de celle-ci, de sa biodisponibilité qui prend en compte les interactions molécules / environnement et de sa biodégradabilité qui correspond aux relations molécules / micro-organismes.

Les facteurs qui vont affecter la biodégradation concernent donc la molécule, l'environnement, la population microbienne. Lebeault, (1993) cite les facteurs moléculaires qui interviennent pour un traitement :

- l'encombrement stérique qui est fonction du poids moléculaire, du degré de polymérisation et du degré de substitution (nature, nombre, position des substituants) ;
- les équilibres solide / liquide / vapeur ;
- la solubilité ;
- la toxicité ;
- la concentration en polluant.

Les facteurs de l'environnement influençant le développement des micro-organismes peuvent être listés :

- la température ;
- le pH ;
- l'activité de l'eau ;
- la force ionique ;
- le potentiel d'oxydo-réduction ;
- la présence d'interface liquide / solide, liquide / gaz ;
- les concentrations en substrats et co-substrats.

Enfin, les facteurs de la flore microbienne qui interviennent sont :

- la présence ou non d'une flore adaptée à l'environnement ;
- la présence ou non d'une flore capable de dégrader les substrats considérés.

Les causes de la persistance d'un composé peuvent donc être nombreuses et concernent donc le substrat, l'environnement et les potentialités enzymatiques des souches constitutives de la flore microbienne.

### 3. CAS SPECIFIQUES DE LA BIODEGRADATION

La capacité des micro-organismes à intégrer dans leur métabolisme des molécules toxiques ou xénobiotiques, résulte du fait qu'ils interviennent pour une large part dans les cycles des éléments sur la terre. Leurs implications dans le cycle du carbone (figure 5), du soufre (figure 12) et de l'azote (figure 14) sont identifiées par des flèches grises. Les autres parties de ces figures correspondent aux activités humaines et géologiques (volcanisme). Les exemples de biodégradation qui sont présentés dans ce chapitre correspondent tous, de près ou de loin à une étape ou une fraction décrite dans ces schémas. Finalement, l'utilisation des substrats polluants correspond à une dérivation des systèmes enzymatiques qui malgré une grande spécificité de substrats, acceptent des composés de structure suffisamment proche pour être dégradés et être ainsi ramenés vers le métabolisme cellulaire central.

#### 3.1. Les composés contenant du carbone

Le carbone est l'élément central autour duquel s'est organisée la chimie de la vie. C'est sa structure électronique qui lui confère une grande aptitude à s'associer à lui-même ou à d'autres éléments par la formation de liaisons covalentes. Ce sont le CO<sub>2</sub> et les carbonates qui représentent les plus grands réservoirs de carbone. Les transformations cycliques concernant le carbone (figure 5) comportent essentiellement deux phases :

- la phase de fixation du gaz carbonique ;
- la phase de régénération du CO<sub>2</sub>.

Ces deux phases peuvent être résumées par l'équation :



La consommation de CO<sub>2</sub> par les organismes phototrophes correspond à la phase principale d'assimilation du CO<sub>2</sub> dans la matière organique. Sans ces organismes dits producteurs primaires, qui vont grâce à la photosynthèse pouvoir alimenter un chaîne trophique, la plupart

des écosystèmes ne pourrait survivre, soit la plus grande partie de la vie sur terre. La photosynthèse réalisée par les végétaux et les algues photosynthétiques est régie par l'équation globale suivante :

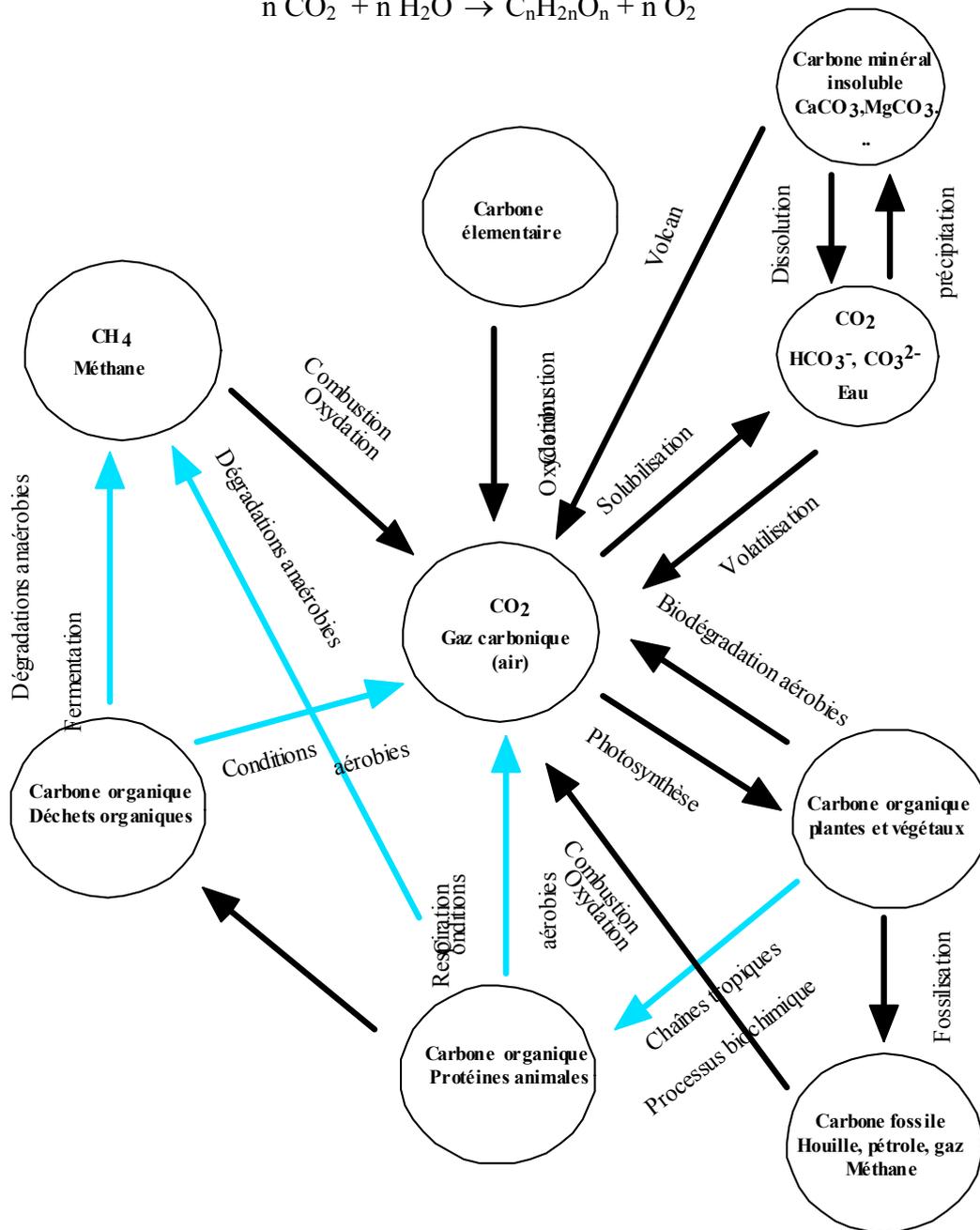
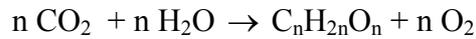
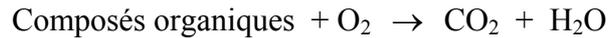


Figure 5 : Schéma simplifié du cycle du carbone (Adapté de Ramade, 1998)

Il est bien évident que cette transformation se fait en plusieurs étapes et représente des réactions beaucoup plus complexes. A titre d'exemple, un hectare de maïs fixe chaque année deux tonnes de carbone par photosynthèse.

La phase de régénération du CO<sub>2</sub> peut être le résultat soit d'une combustion de matière organique, soit du métabolisme réalisé par les organismes hétérotrophes qui seront qualifiés de consommateurs primaires ou secondaires. Les cellules, les bactéries, les champignons hétérotrophes puisent leur énergie, au travers de diverses chaînes alimentaires, dans la dégradation des composés organiques et réalisent ainsi leur métabolisme (catabolisme et anabolisme).



Ces mécanismes permettent un réapprovisionnement régulier des réservoirs de CO<sub>2</sub>.

Les voies métaboliques réalisées en anaérobiose conduisent également à la production de CO<sub>2</sub>, mais peuvent également conduire à l'assimilation de ce dernier et à la formation de méthane.

Dans la suite de ce paragraphe sont présentées les principales voie d'utilisation de composés carbonés, hors mis la photosynthèse qui peut être résumée dans l'équation décrite ci-dessus.

### 3.1.1 Les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM)

La biodégradabilité des composés organiques varie en fonction de leur nature et de leur structure chimique. Le tableau 4 propose un ordre de biodégradabilité relative de diverses classes de composés chimiques. En effet, les voies métaboliques et les systèmes enzymatiques impliqués dans la biodégradation sont différents suivant que l'on ait affaire à un composé aliphatique, cyclique ou aromatique, halogéné, saturé etc...

La stratégie généralement adoptée est de convertir le composé organique xénobiotique en un intermédiaire du métabolisme cellulaire central (figure 2). C'est pourquoi, les groupements halogénés doivent être éliminés, des fonctions oxygénées doivent être introduites dans les composés cycliques et aromatiques, et finalement les molécules complexes réduites en molécules plus petites. La présence ou l'absence d'oxygène dans le milieu peut être décisive pour le choix de la voie métabolique empruntée.

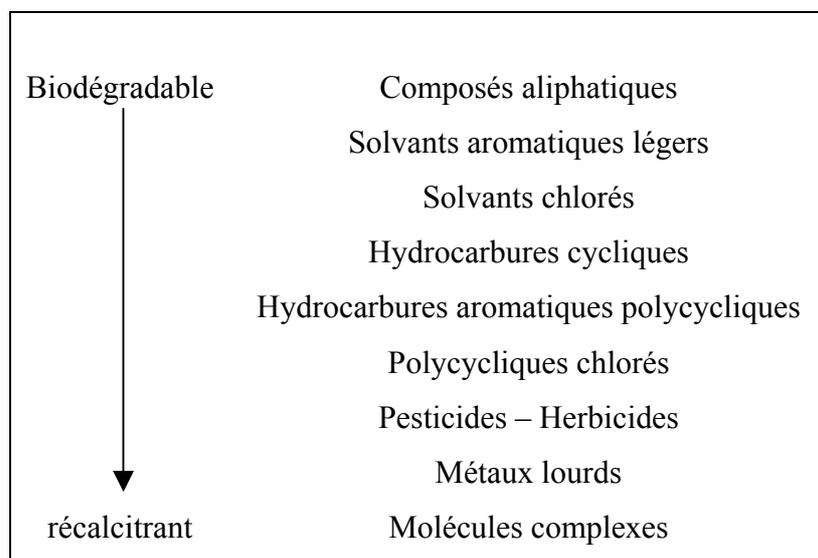


Tableau 4 : Classification des composés organiques et inorganiques en fonction de leur biodégradabilité en aérobiose (D'après Fass *et al.*, 1999).

### 3.1.1.1. Elimination des groupements halogénés

La liaison carbone-halogène est le plus souvent rompue par des enzymes spécifiques du métabolisme microbien (déhalogénase) ou par des déhalogénations spontanées dans le cas d'intermédiaires instables. C'est en réalité la gamme de substrat utilisable par les déhalogénases qui détermine les composés halogénés synthétiques susceptibles d'être utilisés comme substrat de croissance par les micro-organismes. La résistance à la biodégradation de beaucoup de composés xénobiotiques halogénés est liée au manque d'enzymes et non à des problèmes thermodynamiques. Typiquement, il existe 7 réactions de base conduisant à la déhalogénéation (figure 6). La réaction principale en absence d'oxygène est la déhalogénéation réductrice. Cette réaction implique l'élimination d'un groupement halogéné de la molécule avec en contre partie l'addition d'électrons. Essentiellement deux procédés ont été identifiés : (i) hydrogénéolyse avec le remplacement du substituant halogéné par un atome d'hydrogène ; (ii) dihaloélimination, qui correspond à l'enlèvement de deux substituants halogénés d'atomes de carbone adjacents avec pour conséquence la formation d'une double liaison.

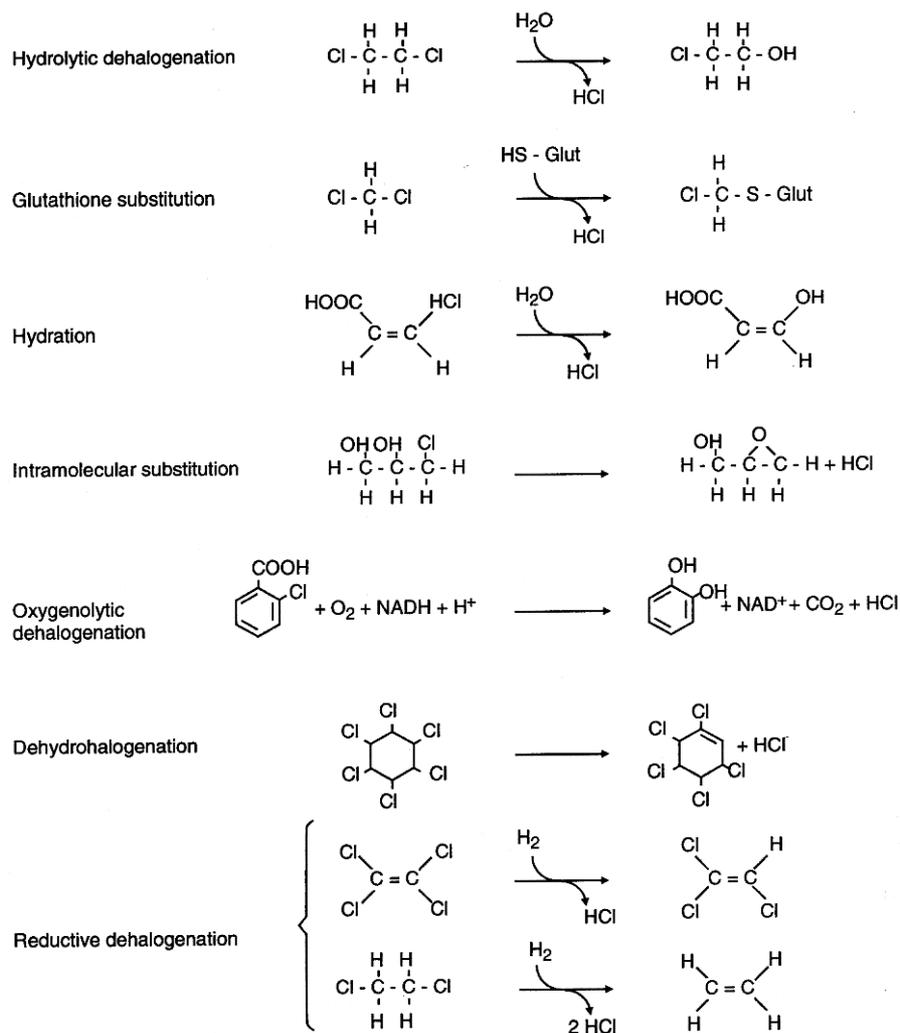


Figure 6 : Réactions enzymatiques de déhalogénéation rencontrées pour des micro-organismes se développant sur des milieux contenant des composés organiques halogénés (Zehnder, 1999)

En plus de ces deux réactions, il a été observé des réactions de réduction couplées ou hydrolytiques. Dans les réactions couplées, par exemple, deux molécules de chlorométhane réagissent entre elles pour former de l'éthane et HCl avec consommation d'une molécule d'hydrogène. La réduction hydrolytique quant à elle, a été décrite dans le cas de la conversion de deux chlorométhane en monoxyde de carbone et en acide formique. D'un point de vue énergétique, la déhalogénéation réductive est un processus intéressant. En fonction du composé, l'énergie produite est similaire à la réduction de l'oxygène en eau ou à la réduction des nitrates. Quelques micro-organismes sont connus pour pouvoir croître au dépend de la déhalogénéation réductrice : *Desulfomonile tiedjei* avec réduction du 3-chlorobenzoate (ce

micro-organisme peut également utiliser du bromo ou de l'iodo benzoate), *Dehalobacter restrictus* et *Dehalospirillum multivorans* peuvent, tous les deux, pousser grâce à la réduction du tetrachloroéthylène. La plupart des alcanes ou des composés aromatiques comportant un grand nombre de substitués chlorés ne peut pas être déhalogénés en aérobiose mais le sera en anaérobiose pour finalement être dégradée en aérobiose.

Les autres réactions présentées dans la figure 6 sont retrouvées pour des micro-organismes aérobies. Pour une seule réaction, la déhalogénéation oxygénolytique, catalysée par une mono-oxygénase ou dioxygénase, l'oxygène moléculaire est utilisé directement. Finalement, en fonction des circonstances, une même molécule va pouvoir être déhalogénée soit en aérobiose soit en anaérobiose (figure 7).

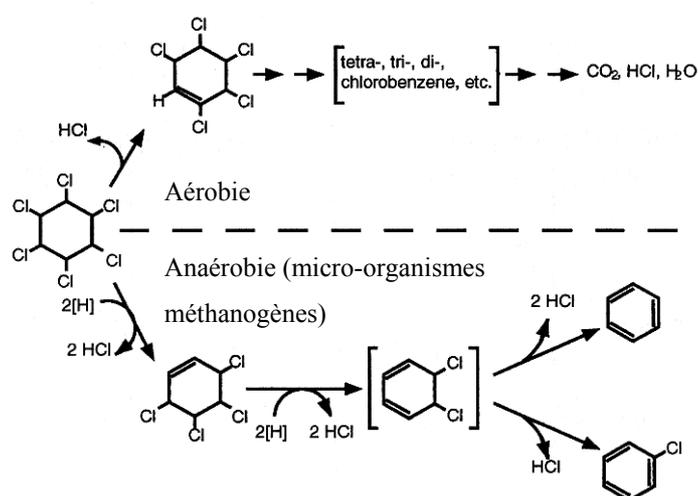


Figure 7 : Schéma général de dégradation de l'hexachlorocyclohexane en anaérobiose et en aérobiose (Zehnder, 1999).

### 3.1.1.2. Dégradation de composés aliphatiques

La stratégie générale est de transformer les alcanes en acides gras. Pour ce faire, en présence d'oxygène, l'alcane est attaqué par une mono-oxygénase qui introduit dans la molécule un atome d'oxygène formant ainsi un alcool. Ce dernier est ensuite oxydé en un aldéhyde et finalement en un acide carboxylique (figure 8). L'acide ainsi formé est canalisé vers le métabolisme central (figure 2) pour suivre la voie de dégradation des lipides par  $\beta$ -oxydation. Il apparaît clairement que l'étape initiale d'oxydation ne peut se faire en absence d'oxygène. Ceci implique que les alcanes à longue chaîne sont considérés comme récalcitrants à la

biodégradation anaérobie. Cependant, quelques bactéries réduisant les sulfates (SRB) et des bactéries dénitrifiantes seraient capables d'oxyder des alcanes, en  $\text{CO}_2$ .

Les composés aliphatiques insaturés sont dégradés en aérobiose par des mécanismes similaires à ceux impliqués dans la dégradation des composés saturés. Les doubles et triples liaisons sont chimiquement plus réactives et peuvent induire des réactions additionnelles telles que l'hydratation ou la formation d'époxydes.

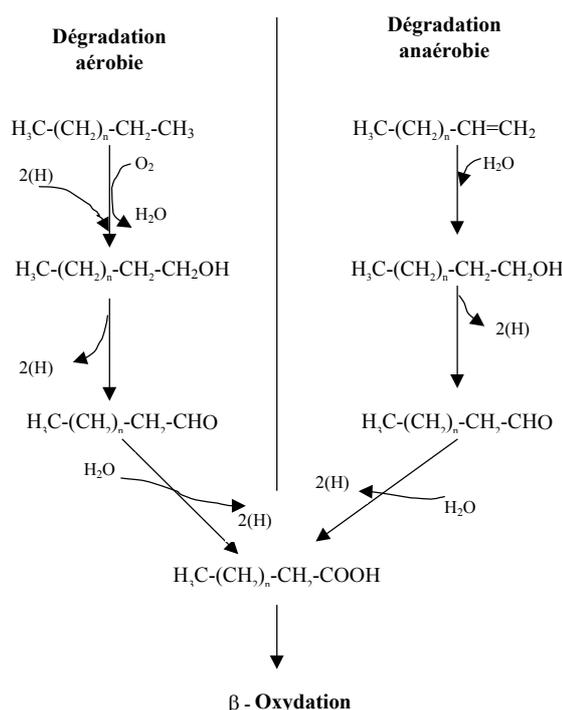


Figure 8 : Conversion aérobique et anaérobie de composés aliphatiques et leurs acides gras correspondants (d'après Zehnder, 1999).

### 3.1.1.3. Dégradation des composés aromatiques

La biodégradation aérobique de plusieurs molécules aromatiques est courante avec un composé intermédiaire commun : les catéchols. Le mécanisme de formation des catéchols est présenté en figure 9. Les micro-organismes eucaryotes produisent des catéchols à partir de composés aromatiques mono-cycliques via la formation d'un époxyde et un trans-diol à l'aide d'une mono-oxygénase. Les micro-organismes procaryotes quant à eux introduisent une molécule d'oxygène grâce à une dioxygénase avec formation dans un premier temps d'un *cis*-diol. Dans les deux types de micro-organismes, le cycle aromatique du catéchol est ouvert par une

réaction spécifique impliquant une dioxygénase conduisant à une *ortho* ou à une *mé*ta-fission. A partir de l'*ortho*- fission et après addition d'oxygène, on obtient un di-acide et finalement de l'acétyl-CoA et du succinate, alors que la *mé*ta-fission conduit à la formation d'une molécule contenant à la fois une fonction aldéhyde et acide qui finalement donnera de l'acétaldehyde et du pyruvate.

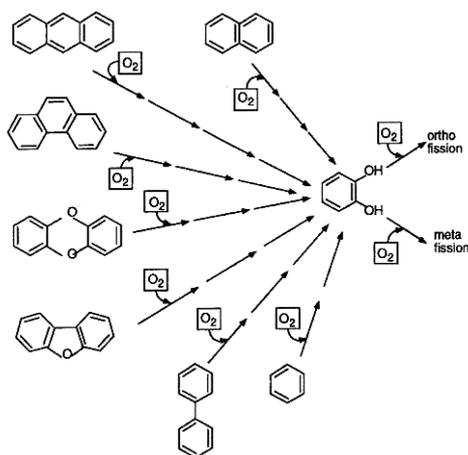


Figure 9 : Réactions générales de formation des catéchols en aérobiose (Zehnder, 1999).

En anaérobiose, le cycle aromatique est réduit tel que présenté figure 10 (cas de l'acide benzoïque, du phénol et d'un catéchol). Dans ce cas l'intermédiaire principale est une cyclohexanone, dont le cycle est ouvert par hydratation.

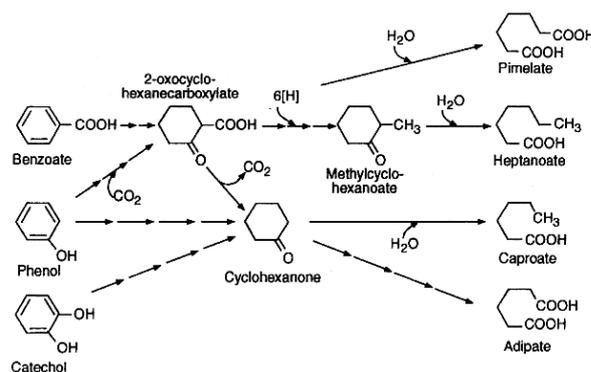


Figure 8 : Mécanisme général de l'ouverture de cycles aromatiques en anaérobiose (Zehnder, 1999).

En anoxie, les composés aromatiques substitués apparaissent comme étant plus facilement dégradés par rapport aux non substitués. Les substances aromatiques poly-chlorées sont déhalogénées avant que le cycle ne soit réduit.

### 3.1.1.4. Exemples

Le tableau 5 regroupe quelques données de capacité d'élimination de composés organiques par des procédés utilisant les biotechnologies. A partir de ces valeurs il est possible de conclure que le traitement des pollutions organiques *via* les biotechnologies est efficace. Néanmoins, une bonne adéquation est requise, entre le type de biomasse (mixte ou souche pure) et le ou les molécules à dégrader. Enfin, à la vue de certains écarts dans les capacités d'élimination pour un même type de composé et une même biomasse, une connaissance approfondie et une optimisation des procédés semble nécessaire.

Composé	Micro-organismes	Capacité d'élimination (g de substrat.m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> )
Ethanol	Culture mixte	53-219
Methanol	Consortium de 8 bactérie	112,8
Dichlorométhane	<i>Hyphomicrobium</i> sp.	200
Ethylacétate	Culture mixte	175
Propionaldehyde	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	500
Toluène, ethylbenzene, xylène	Culture mixte	70
Toluène (50) + ethylbenzene (100) + xylène (425)	Culture mixte	75-80
Phenol	<i>Pseudomonas putida</i>	124-700
Styrène	Culture mixte	70-80
Toluène	Culture mixte	35
Ethanol : toluène	<i>Bacillus</i> sp. + <i>Pseudomonas</i> sp.	120 : 70
Methanol + styrène	Culture mixte	110

Tableau 5 : Capacité d'élimination de composés organiques par des biomasses microbiennes (Kennes and Thalasso, 1998).

### 3.1.2 Le méthane

Dans ce paragraphe, il est présenté les voies de dégradation du méthane mais également celles de la production de ce gaz à partir de carbone organique ou de CO<sub>2</sub>. En effet, la production de méthane et la valorisation énergétique de ce biogaz apparaît comme une voie intéressante de traitement de certains types de pollutions (cf. chapitre 5, § 3.1.).

#### 3.1.2.1. Utilisation microbienne du méthane

Les bactéries méthylophiles sont assez limitées dans le choix de leurs substrats carbonés. Elles ne peuvent se développer qu'en utilisant le méthane, le méthanol, le monoxyde de carbone, l'acide formique et quelques molécules voisines comme source de carbone et d'énergie. C'est un métabolisme généralement aérobic ou microaérophile. Les bactéries oxydant le méthane en présence d'oxygène sont appelées méthanotrophes. Ces bactéries oxydantes de méthane vont tout d'abord, à l'aide d'une méthane mono-oxygénase former du méthanol. Ce dernier, est ensuite oxydé en formaldéhyde qui peut être finalement incorporé au matériel cellulaire suivant deux voies métaboliques ; la synthèse de la sérine et de sucre tel que le fructose-6-phosphate. Les électrons de l'oxydation du méthane sont captés par une chaîne transporteuse d'électrons pour la synthèse d'ATP.

De plus, la mono-oxygénase des méthanotrophes leur permet de transformer des composés carbonés très variés, tels que le bromométhane, l'éthylène, le propylène, des hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, styrène, naphthalène) divers alcanes, le chloroéthylène ou le chloroforme (Pelmont, 1993). La réaction correspond généralement à une hydroxylation ou une époxydation des hydrocarbures aromatiques.

#### 3.1.2.1. Le méthane comme produit de synthèse

La méthanisation correspond à une digestion anaérobie c'est à dire à une transformation de la matière organique en méthane et gaz carbonique par un écosystème microbien complexe fonctionnant en absence d'oxygène. Cette voie de dégradation et de synthèse, qui consomme peu d'énergie, produit peu de boues et génère un biogaz combustible susceptible d'être directement utilisé sur les lieux de production.

La biométhanisation se produit naturellement dans des biotopes très variés : sédiments lacustres et marins, rizières, micro-environnements anoxiques du sol (décharges notamment), tractus digestifs de l'homme, des animaux (ruminants principalement) et des termites. La quantité estimée de méthane naturellement rejeté dans l'air est comprise entre 200 et 700 millions de tonnes par an.

Cette transformation se réalise quelle que soit la température (biotopes psychrophiles, mésophiles, thermophiles), mais dans des conditions d'environnement bien précises à savoir des potentiels d'oxydoréduction bas (inférieurs à -350 mV), et un pH proche de la neutralité.

Entre la matière organique initiale et le biogaz final, il existe de nombreux intermédiaires dont la transformation est regroupée en trois phases principales : hydrolyse et acidogénèse,

acétogénèse, et méthanogénèse (figure 11). Les produits azotés se retrouvent principalement, après transformation, sous forme d'ion ammonium. Ils contribuent à la stabilité du processus en générant le pouvoir tampon du milieu.

Dans la première phase, les macromolécules sont hydrolysées en monomères. Elles seront fermentées principalement en acides gras volatils (propionique, butyrique, valérique...) en alcools (éthanol...) en acides organiques (lactique, acétique...), en hydrogène et en gaz carbonique. Les micro-organismes généralement impliqués sont des espèces appartenant aux genres *Clostridium*, *Ruminococcus*, *Bacillus*, des bactéroïdes et des propionibactéries... Cette hydrolyse est généralement lente : de 1 à 2 kg par m<sup>3</sup> de réacteur/jour pour la matière sèche facilement fermentescible.

L'étape d'acétogénèse transforme ces intermédiaires métaboliques en acétate, hydrogène et gaz carbonique grâce à trois groupes de bactéries : les homo-acétogènes, les syntrophes et les sulfatoréductrices (SRB).

- Les homo-acétogènes ont une production exclusive d'acétate, soit à partir du substrat carboné, soit en réduisant le CO<sub>2</sub> à partir de protons et d'hydrogène. Ce sont des micro-organismes des genres *Clostridium*, *Acetobacterium*, *Sporomusa*...
- Les bactéries syntrophes nécessitent pour leur croissance et leur métabolisme un système exogène qui maintient la pression partielle d'hydrogène très basse, généralement inférieure à 10<sup>-4</sup> atm. Ceci est dû au fait que les lois régissant le sens des réactions biochimiques interdisent cette réaction spontanée si les produits s'accumulent ; la réaction ne devient réalisable que grâce à l'action des bactéries méthanogènes hydrogénophiles ou des SRB en présence de sulfates qui consomment l'hydrogène. On trouve des bactéries du type *Syntrophomonas sapovorans*, *Syntrophospora bryantii* (butyrate), *Syntrophus buswellii* (benzoate).
- Les SRB réduisent le sulfate en hydrogène sulfuré en utilisant l'hydrogène. En absence de sulfate elles peuvent jouer le rôle de bactéries syntrophes notamment à partir du lactate, des acides gras volatils, des acides gras à longues chaînes et de l'acide benzoïque.

Finalement, les bactéries méthanogènes métabolisent principalement l'acétate, et l'hydrogène avec le CO<sub>2</sub> (étape de la méthanogénèse). Les premières sont dites méthanogènes acétoclastes, et sont à l'origine de 70 % du méthane dans les réacteurs biologiques de dépollution (digesteurs). Les secondes, les hydrogénophiles maintiennent la pression partielle d'hydrogène très basse. Elles sont à l'origine de la production du méthane du tractus intestinal des ruminants. Il a été dénombré plus d'une soixantaine de bactéries méthanogènes dont la plupart est classée parmi les archéobactéries.



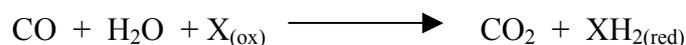
L'utilisation de procédés biologiques dans le traitement de gaz contenant des composés organiques va inéluctablement conduire à la formation de CO<sub>2</sub>. C'est pourquoi, certains auteurs (Berthe-Corti *et al.*, 1998) proposent un système en circuit clos avec, en fin de procédé, assimilation du CO<sub>2</sub> par une culture d'algues contenue dans un photoréacteur. Le système décrit étant également dédié à la dégradation aérobie de composés tels que le benzène ou le toluène, l'oxygène nécessaire est directement produit lors de la photosynthèse. Cette approche, qui combine divers types de réacteurs semble assez prometteuse dans les cas de biodégradation de produits pouvant entraîner la formation de produits intermédiaires volatils et fortement toxiques.

#### 3.1.4. Le monoxyde de carbone

Il existe des micro-organismes aérobies capables d'utiliser le monoxyde de carbone (CO) de deux manières :

- l'oxyder à l'air de façon à en tirer de l'énergie ;
- L'oxyder en CO<sub>2</sub> et utiliser le cycle de Calvin qui permet la synthèse de molécule organique à partir de CO<sub>2</sub>.

En fait ce sont des micro-organismes autotrophes qui fabriquent eux-même le CO<sub>2</sub> dont ils ont besoin (Pelmont, 1993). Ces bactéries sont appelées carboxydrotrophes et l'on retrouve diverses espèces telles que *Pseudomonas carboxydovorans*, *P. gazovorans*, certains *Arthrobacter*, *Alcaligenes carboxydus*, *Bacillus schlegelii*, des souches d'*Acinetobacter*, etc... L'enzyme qui permet cette utilisation est une monoxyde de carbone déshydrogénase spécifique, non concernée par la synthèse de l'acétate, résistant à l'oxygène, et qui catalyse la réaction :



L'accepteur physiologique X est membranaire et correspond à un cytochrome b ou une quinone. Une fois le CO<sub>2</sub> formé, il entre dans le cycle de Calvin grâce à l'activité d'une ribulose diphosphate carboxylase suivant le schéma :



### 3.2. Les composés contenant du soufre

Le soufre est le dixième élément, en abondance, sur la terre. Il est retrouvé dans un grand nombre de composés chimiques, principalement sous forme de sulfates et de sulfures. Les états d'oxydation du soufre dans son cycle (figure 12) sont compris entre + 6 pour les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et -2 pour les sulfures ( $\text{S}^{2-}$ ). Dans les cellules, le soufre se retrouve dans des aminoacides (cystéine, méthionine), dans certaines vitamines, hormones et coenzymes. Le soufre est injecté dans l'atmosphère par l'activité volcanique. Ces rejets gazeux sous forme de  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  sont ensuite dissous dans les océans et les aquifères et conduisent à la formation de sulfures et sulfates. Les sulfures produits, présentent une réactivité chimique très élevée et peuvent par exemple se combiner avec des métaux pour former des sulfures métalliques insolubles. A titre d'exemple, on peut citer les sulfures de cuivre qui ont un produit de solubilité de  $8,5 \cdot 10^{-45} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$  alors que la valeur pour la forme hydroxyde est de  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$  (Hao *et al.* 1996). Les sulfates sont chimiquement plus inertes et non volatils, mais peuvent se combiner avec des ions calcium pour former du gypse.

De plus, une autre partie du soufre gazeux dans le cycle biogéochimique du soufre se retrouve sous forme de composés organiques tels que le diméthyl sulfure ( $\text{Me}_2\text{S}$ ), le méthylsulfure ( $\text{MeSH}$ ), le diméthyl disulfure ( $\text{Me}_2\text{S}_2$ ), le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) et le sulfure de carbone ( $\text{COS}$ ). Dans l'environnement terrestre,  $\text{Me}_2\text{S}$  et  $\text{MeSH}$  sont principalement produits durant la dégradation de composés soufrés d'origines biologiques. Mais dans beaucoup de cas, les émissions anthropogéniques dépassent les productions naturelles de composés gazeux du soufre. Par exemple, pendant les opérations d'équarrissage, il est produit de nombreux composés soufrés, de même que dans l'industrie chimique (fabrication de viscosité, production de cellophane, fabrication de fongicides, industrie de raffinage du pétrole, etc.) (Smet *et al.*, 1998a).

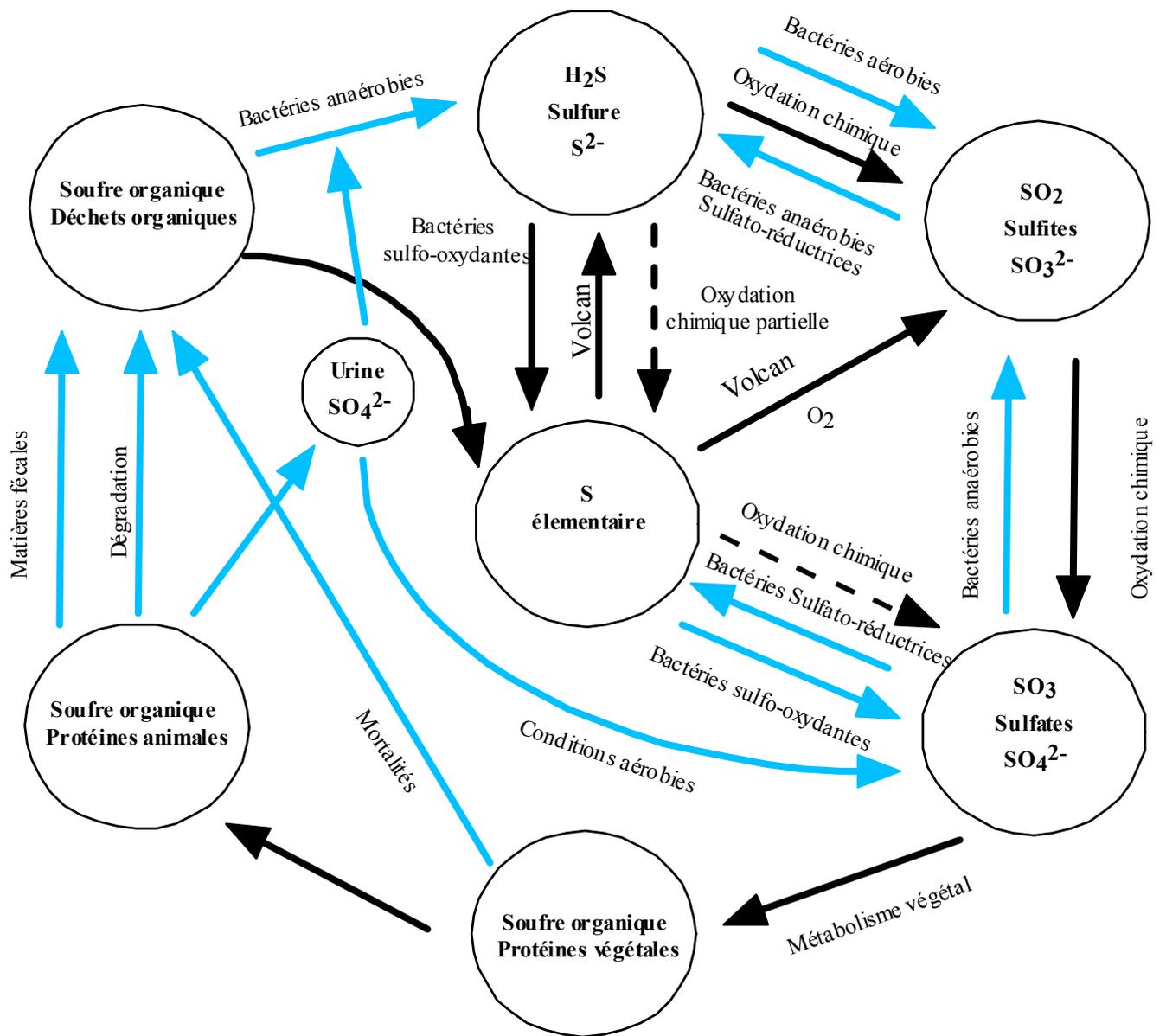


Figure 12 : Schéma simplifié du cycle du soufre (Adapté de Ramade, 1998)

Les micro-organismes interviennent de manière importante dans le cycle du soufre. Les bactéries sulfato-réductrices (SRB) comme par exemple *Desulfovibrio* ou *Desulfotomaculum* en sont une des actrices. Elles sont généralement connues pour leur production de diverses espèces de sulfures ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ ) à partir de sulfates (Hao *et al.* 1996). L'utilisation des sulfates, comme accepteur d'électrons, a lieu en anaérobiose. Ce sont, par ailleurs, des bactéries autotrophes ou hétérotrophes qui nécessitent un donneur d'électrons tel que  $\text{H}_2$ , le bicarbonate, le lactate etc...

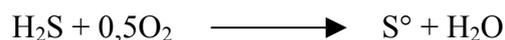
Il est possible de schématiser ces réactions avec l'équation suivante :



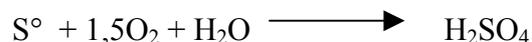
Une autre séquence du cycle du soufre est réalisée en aérobiose par les bactéries oxydant les sulfures (SOB). Les SOB utilisent des composés réduits de soufre comme source d'énergie. Elles sont fréquemment retrouvées dans les eaux de lixiviation et dans les stériles miniers des mines d'uranium, zinc, or etc... La littérature abonde d'exemples de participation de SOB comme par exemple *Thiobacillus ferrooxidans*, *T. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, (Goebel and Stackbrandt 1994 ; Rawlings and Silver 1995) dans des phénomènes de bio-lixiviation.

Ces bactéries chimio-autotrophes vont pouvoir :

- soit oxyder les sulfures pour produire du soufre suivant la réaction



- soit, comme par exemple *Thiobacillus thiooxidans*, oxyder le soufre élémentaire pour produire de l'acide sulfurique suivant la réaction

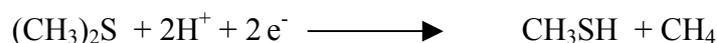


Ce sont des micro-organismes de ces familles qui vont être utilisés dans le traitement des composés soufrés inorganiques retrouvés dans les effluents gazeux.

Un dernier type de composés d'intérêt contenant du soufre et pouvant se retrouver dans des gaz sont les substances organosoufrées. Il est retrouvé dans cette famille de molécules des composés volatils à un atome de carbone (méthanethiol, sulfure de carbonyle, disulfure de carbone) ou à deux atomes de carbone (diméthylsulfure (DMS), diméthyldisulfure). Le traitement de ces composés va faire intervenir à la fois des réactions aérobies et anaérobies.

Par exemple, le DMS est utilisable par les bactéries photosynthétiques comme source d'électrons. Son oxydation engendre le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ce dernier sert à son tour d'accepteur de type respiratoire en anaérobiose. D'autre part, le DMS est utilisé en

anaérobie comme substrat pour les bactéries sulfato-réductrices et les méthanogènes. Les premières réduisent le DMS en méthylsulfure (MT) suivant la réaction :



Les secondes dégradent le DMS selon la réaction :



Pour les procédés de traitement des effluents gazeux contenant des formes inorganiques de soufre (principalement  $\text{H}_2\text{S}$ ), dans le cas des biolaveurs (Comas *et al.*, 1996) comme des biofiltres avec divers types de garnissages (Kim *et al.*, 1998), les micro-organismes isolés sont des cultures mixtes de *Thiobacillus* et/ou d'*Hyphomicrobium*. Ces micro-organismes utilisent des voies métaboliques aérobies. En effet, en présence d'oxygène, les composés soufrés tels que le DMS, DMSO et MT sont d'excellents substrats énergétiques pour des bactéries telles que *Thiobacillus*, ou *Hyphomicrobium*. La figure 13 présente les voies métaboliques utilisées par ces espèces microbiennes. Il apparaît, dans le cas de *Thiobacillus thioparus* qu'il tire son énergie à la fois de l'oxydation du carbone et du soufre.

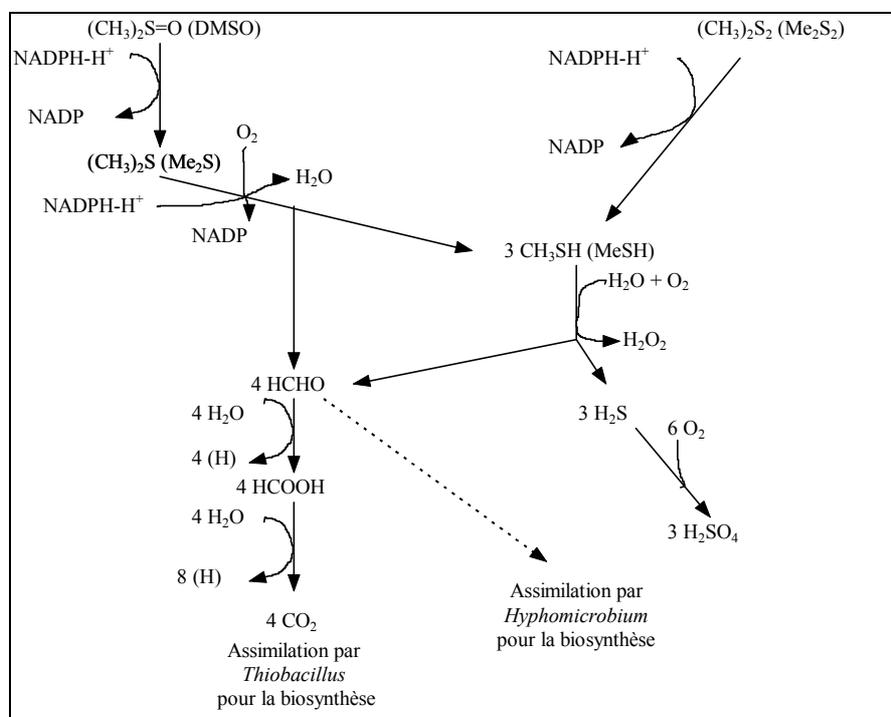


Figure 13 : Voies de biodégradation de  $\text{Me}_2\text{S}$ ,  $\text{MeSH}$ , et  $\text{Me}_2\text{S}_2$  chez *Thiobacillus* sp., et *Hyphomicrobium* ( d'après Smet *et al.*, 1998a).

Pour les composés organosoufrés, Smet et Van Langenhove (1998b) proposent, en traitement biologique, l'utilisation de micro-organismes hétérotrophes méthylophages que sont les *Hyphomicrobium*. Néanmoins, l'action de *Thiobacillus thioparus* ou de *Methylophaga sulfidovorans* peut également être mise à contribution pour la dégradation de DMS. Dans ce cas, *M. sulfidovorans* convertit complètement le DMS en thiosulfate qui sera par la suite oxydé en sulfate par *T. thioparus*. Le principal problème de ces traitements aérobies est la formation d'acide sulfurique qui peut entraîner un ralentissement de l'activité microbienne et doit donc être compensée par un ajout de base.

Le tableau 6 présente quelques valeurs de capacité de biodégradation par des systèmes biologiques, de composé soufrés inorganiques et organiques en fonction de divers types de biomasses.

Inoculum	Capacité d'élimination maximale
<i>Thiobacillus thioparus</i> DW44	0,59 <sup>a</sup>
<i>Hyphomicrobium</i> I55	0,36 <sup>a</sup>
Composte	3,12 <sup>a</sup>
<i>Thiobacillus</i> HA43	1,20 <sup>a</sup>
<i>Xanthomonas</i> DY44	0,34 <sup>a</sup>
<i>Thiobacillus thioparus</i> DW44	0,10 <sup>b</sup>
<i>Hyphomicrobium</i> I55	0,11 <sup>b</sup>
<i>Hyphomicrobium</i> VS	0,33 <sup>b</sup>
<i>Hyphomicrobium</i> MS3	0,68 <sup>b</sup>

a (kg H<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>) ; b (kg Me<sub>2</sub>S.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>)

Tableau 6 : Capacité de biodégradations de composés soufrés en fonction de divers types de biomasses microbiennes (d'après Smet *et al.*, 1998a)

### 3.3 Les composés contenant de l'azote

L'azote est un élément abondant essentiellement sous forme de diazote N<sub>2</sub> qui constitue 80 % de l'atmosphère. Il est également présent dans le gaz naturel ainsi que dans certains gisements minéraux tels que les nitrates du Chili. Dans le monde vivant, on le retrouve également dans la composition des tissus végétaux et animaux et dans les protéines. L'azote est un élément indispensable à la croissance des plantes et des micro-organismes, mais également en biochimie (composition des protéines, acides aminés essentiels...) et en chimie minérale industrielle (synthèse de l'ammoniac, de l'acide nitrique, des engrais azotés ...). Au travers de son cycle (figure 14), l'azote peut adopter divers états d'oxydation de -3 dans l'ammoniac

( $\text{NH}_3$ ) à +5 dans l'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). La masse d'azote existant sur notre planète se répartit entre l'air atmosphérique, la surface de la terre, les océans et les organismes vivants.

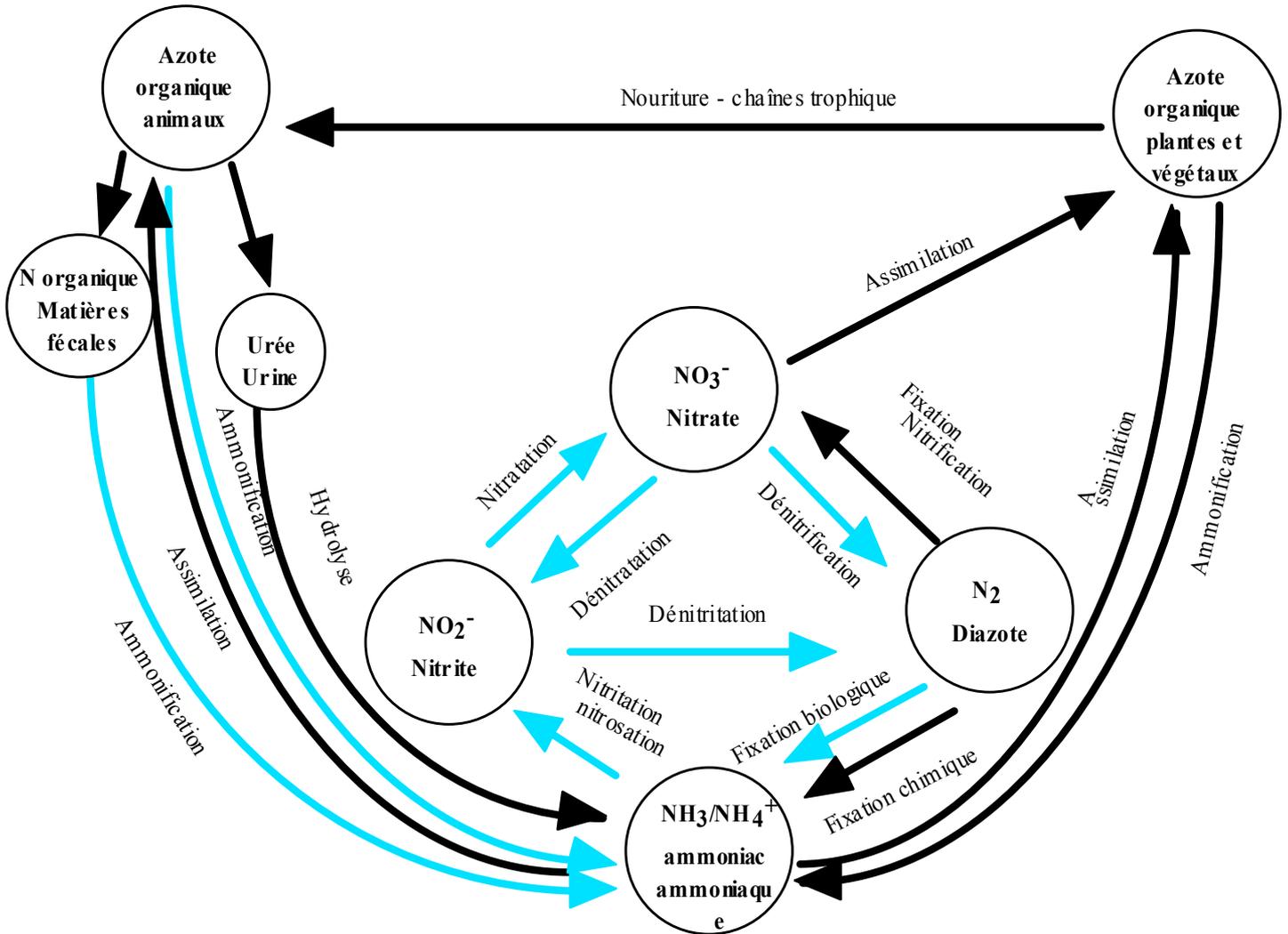


Figure 14 : Schéma simplifié du cycle de l'azote (Adapté de Martin, 1979 et Ramade, 1998)

### 3.3.1. Implication des micro-organismes dans le cycle de l'azote

Le cycle de l'azote décrit un état stationnaire résultant de transformations continues entre l'azote minéral et l'azote organique (figure 14). Cependant sur ce cycle principal viennent se greffer des apports et des consommations extérieurs d'origine naturelle ou humaine. La suite

de ce paragraphe présente les étapes essentielles où interviennent les micro-organismes, et leurs utilisations dans le cas des traitements par biotechnologie des effluents gazeux :

- Réduction des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) en nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), qui sont ensuite réduits en ammoniac  $\text{NH}_3$ . Cette double réduction peut être catalysée par une enzyme, la nitrate réductase.
- Assimilation par les végétaux et les bactéries comme source d'azote (transformation de l'azote minéral en azote organique). Cette étape fait intervenir une glutamine synthétase qui à partir de glutamate, d'ammoniac et d'ATP catalyse la formation de glutamine qui pourra par la suite servir à l'anabolisme.
- Synthèse de macromolécules par les divers processus vitaux communs à tous les organismes vivants.
- A chaque étape de la chaîne alimentaire, il y a digestion des macromolécules soit pour le catabolisme ou l'anabolisme (figure 2).
- Putréfaction lente ou excréta (ammoniac, urée, acide urique)
- Ammonification par dégradation des protéines et de l'humus par exemple. Les espèces formées peuvent être directement réassimilées.
- Nitrification en deux étapes, a) nitrosation avec formation de nitrites (*Nitrosomonas*) puis b) nitratisation avec formation de nitrates (*Nitrobacter*)  
a)  $2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$   
b)  $2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_3^-$
- Cette étape est spécifiquement microbienne, et présente donc un avantage dans l'optique de l'utilisation des biotechnologies dans le traitement des pollutions.
- Dénitrification qui correspond à un processus microbien conduisant à partir des nitrates à de l'oxyde nitreux puis en diazote. Ce mécanisme est anaérobie et implique plusieurs étapes avec formation de divers composés intermédiaires à savoir :  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$ ). De nombreux micro-organismes sont capables de réaliser ces étapes (130 espèces de plus de 50 genres parmi lesquels il est retrouvé des *Pseudomonas*, des *Alcaligenes* et de *Flavobacterium*).
- Utilisation directe de  $\text{N}_2$  par voie symbiotique ou par les micro-organismes. Seules certaines plantes parmi lesquelles les légumineuses peuvent fixer l'azote  $\text{N}_2$  et cela en symbiose avec un champignon du genre *Rhizobium*. De plus, certaines bactéries telles que *Azotobacter* ou *Azospirillum* peuvent fixer l'azote librement.

Pour une bonne dépollution d'effluents gazeux contenant de l'ammoniac, il a été proposé d'ensemencer un biofiltre avec des bactéries nitrifiantes (Yani *et al.*, 2000). Les auteurs montrent ainsi que les performances du biofiltre sont nettement meilleures.

### 3.3.2. Exemple de dénitrification autotrophique

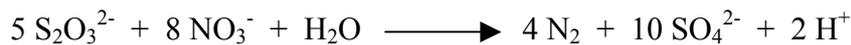
Le tableau 7 regroupe quelques données relatives à des efficacités de dénitrification. Hiscock *et al.* (1991) attirent l'attention que pour une bonne efficacité de dénitrification il faut contrôler certains facteurs tels que :

- La teneur en oxygène qui est un inhibiteur de la réaction. De plus, les réactions mises en jeu nécessitent un potentiel d'oxydo-réduction du milieu bas.
- L'apport de nutriments nécessaires aux cellules est important avec un rapport C / N / P / S idéal de 100 / 20 / 4 / 1.
- La dénitrification est positivement reliée au pH avec une zone optimale comprise entre pH 7 et 8.
- Quelques composés sont connus comme des inhibiteurs de la dénitrification à savoir : (i) les sulfures qui diminuent la production d'azote mais stimulent la réduction de nitrate en ammonium en condition anaérobie ; (ii) l'acétylène qui empêche la réduction de N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>.

<b>Biomasse</b>	<b>Substrat</b>	<b>Efficacité de dénitrification (kg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>)</b>
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	CO <sub>2</sub>	20-25
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Hétérotrophe (culture mixte)	Ethylèneglycol	15,5-24
Hétérotrophe (culture mixte)	méthanol	86-120
<i>Pseudomonas</i>	acétate	350

Tableau 7 : Efficacité de dénitrification (exprimées kg de nitrates par volume de biofiltre et par jour) en fonction de divers types de micro-organismes (d'après Claus and Kutzner, 1985).

Dans le cas de la dénitrification autotrophique par *Thiobacillus denitrificans* (Claus and Kutzner, 1985), les nutriments sont le CO<sub>2</sub> sous forme de carbonates, des thiosulfates (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et les nitrates avec un rapport molaire dans le milieu (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de 0,81. La réaction est :



L'acide sulfurique produit diminue le pH de 7,5 à 6,6, ce qui peut entraîner une diminution de l'activité de dénitrification. De plus, il est intéressant de noter qu'après 6 mois de fonctionnement et un ensemencement avec une souche pure, il est retrouvé des bactéries hétérotrophes dénitrifiantes dans un rapport 5 / 2. Après identification, il est montré que se sont des *Pseudomonas* qui se développent sur la matière organique excrétée par les thiobacilles et sur les restes des cellules mortes.

### 3.4. Les composés métalliques et organo-métalliques

Les métaux sont directement et/ou indirectement impliqués dans la croissance des micro-organismes (cf.1.1.5.). Les processus d'interactions entre les micro-organismes et les métaux ont fait l'objet de nombreux travaux (Beveridge et Doyle, 1989 ; Volesky, 1990 ; Macaskie, 1991 ; Ehrlich, 1997). Gadd (1992) souligne la multiplicité, mais aussi la complexité des interactions mises en jeu, fortement influencées par divers facteurs microbiologiques et chimiques. La fixation des métaux a été observée en association avec les différentes parties des cellules (paroi cellulaire, membrane cytoplasmique, produits extracellulaires, exopolymères...). Ces processus d'interactions ont été répertoriés par Gadd et White (1993) et sont présentés sur la figure 15.

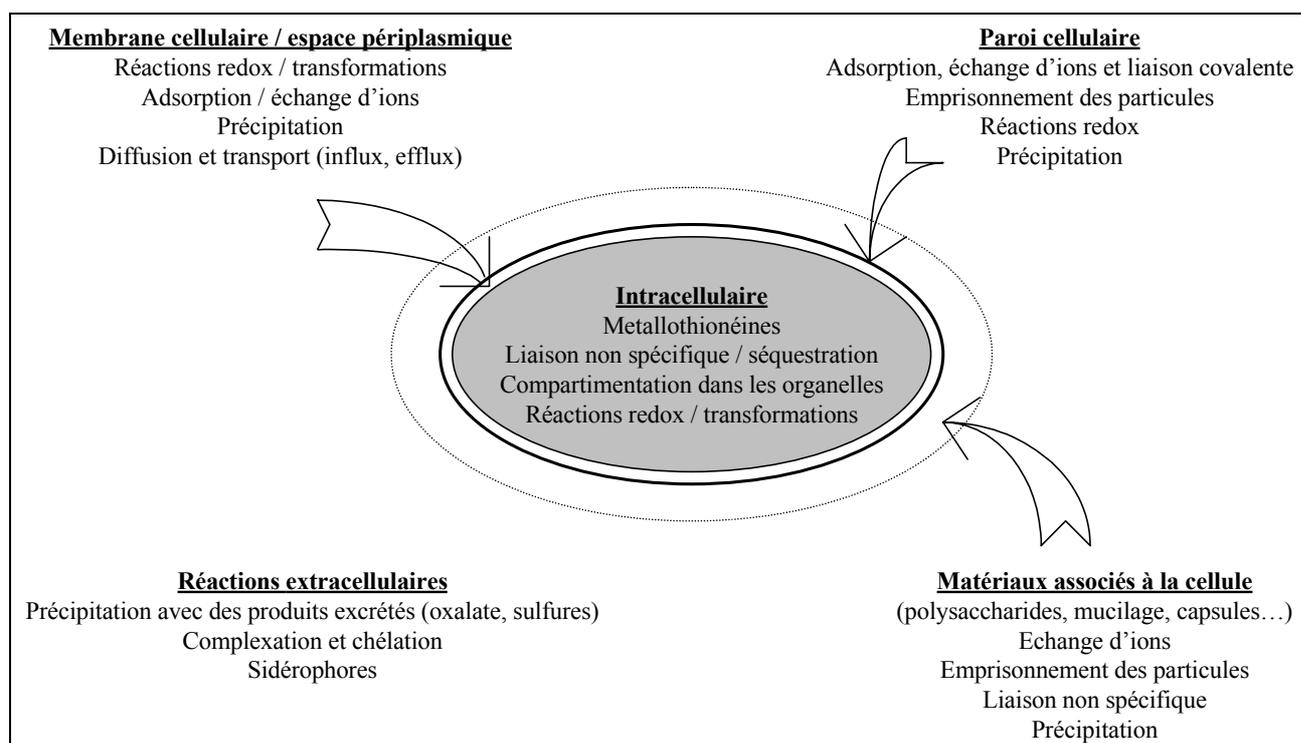


Figure 15 : Les processus microbiens contribuant au prélèvement et à la détoxification des métaux lourds (adapté de Gadd et White, 1993).

Ces mécanismes d'interactions peuvent être regroupés en trois groupes principaux : les mécanismes de détoxification du milieu, la bioaccumulation et la biosorption.

#### 3.4.1. Les mécanismes de détoxification du milieu

Des métaux toxiques présents dans l'environnement cellulaire peuvent constituer un danger pour les micro-organismes. Ces derniers utilisent divers types de mécanismes de résistance face à cette menace potentielle (Silver *et al.* 1989). Les stratégies de détoxification varient en fonction du métal. Des études menées sur la bactérie *Pseudomonas fluorescens* ont montré que le strontium était précipité avec des carbonates, que l'aluminium était immobilisé par la formation d'un composé lipidique (Appanna *et al.*, 1994), et que le fer était immobilisé par minéralisation avec un résidu de type phosphatidyléthanolamine (Appanna et Finn, 1995).

Horitsu *et al.* (1978) ont isolé et identifié une bactérie résistante au chlorure de mercure, *Pseudomonas oleovorans*. Cette bactérie tolère la présence du mercure (II) jusqu'à 350 mg/L, du cadmium (II) jusqu'à 100 mg/L, du chrome (VI) jusqu'à 40 mg/L et du cuivre (II) jusqu'à 1000 mg/L.

Les principaux processus de résistance utilisés par les micro-organismes en présence de métaux toxiques dans leur milieu sont décrits par la suite. La détoxification du milieu peut avoir lieu sous l'action de diverses enzymes, par méthylation, par précipitation extracellulaire, ou par d'autres mécanismes tels que l'expulsion ou la séquestration des métaux.

##### ➤ L'action enzymatique

Les micro-organismes peuvent convertir grâce à des enzymes de type oxydase et réductase, la forme ionique la plus toxique du métal en une forme moins toxique. Des enzymes d'alkylation et des désalkylation-lyases interviennent pour ajouter ou enlever des groupements de composés organométalliques.

Les métalloïdes peuvent être transformés en dérivés méthylés. Ce processus est appelé volatilisation car il permet aux micro-organismes de former par méthylation des composés volatils à partir des métaux toxiques initialement présents dans leur environnement. Le plus connu des exemples est la méthylation du mercure, où l'ion mercure, Hg (II), est converti en composés volatilisables tel que le diméthylmercure (Ogale et Deobagkar, 1988). Les formes de l'arsenic  $\text{AsO}_4^{3-}$  et  $\text{AsO}_2^-$  ainsi que l'acide méthylarsénique peuvent être transformés en

triméthylarsine. D'autres métaux, comme le sélénium, l'étain et le plomb, sont aussi sujets à la volatilisation par des bactéries et des champignons (Gadd, 1993). *A contrario*, les micro-organismes possèdent également des enzymes capables de rompre les liaisons métal-carbone. Dans le cas du mercure, cette enzyme est une organo-mercure lyase qui libère le mercure de composés organomercuriels tels que le phényle mercure, le méthyle mercure, l'éthyle mercure. Finalement l'ion  $\text{Hg}^{2+}$  produit pourra être réduit par une mercure réductase. Cette activité de déalkylation suivie d'une réduction enzymatique présente un intérêt évident dans le traitement des effluents gazeux comportant des organométalliques volatils.

En 1972, Furukawa et Tonomura ont décrit la réduction du mercure  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Hg}^0$  par une déhydrogénase du cytoplasme. Plus récemment, la réduction enzymatique des oxy-anions de métalloïdes sous la forme élémentaire a été décrite par White *et al.* (1995). Le cas du sélénium en est un exemple : les espèces  $\text{SeO}_4^{2-}$  et  $\text{SeO}_3^{2-}$  sont réduites en  $\text{Se}^0$ .

➤ La précipitation extracellulaire liée au métabolisme

La précipitation extracellulaire a lieu quand les micro-organismes produisent et excrètent des métabolites qui conduisent à une précipitation des métaux. *Alcaligenes eutrophus* (*Ralstonia metallidurans*) présente des résistances à de nombreux métaux (Cd, Ni, Zn) faisant intervenir des mécanismes de précipitation sous forme d'hydroxydes dans leur périplasme (Mergay *et al.*, 1985).

La production d' $\text{H}_2\text{S}$  par les bactéries sulfato-réductrices (*Desulfovibrio* ou *Desulfotomaculum*) en est un autre exemple. En anaérobiose, ces bactéries produisent diverses espèces de sulfures ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ ) à partir de sulfates (cf.3.2.).

A l'inverse des sulfates, les sulfures présentent une réactivité chimique très élevée. Ils peuvent donc réagir très vite avec les métaux solubles pour former des dépôts minéraux insolubles du type  $\text{CuS}$  (covellite) et  $\text{ZnS}$  (sphalérite) (Gadd et Griffiths, 1978). En présence de plomb et de cadmium, *Klebsiella aerogenes* utilise la bioprécipitation comme moyen de détoxification de son milieu environnant en formant  $\text{PbS}$  et  $\text{CdS}$  (Aiking *et al.*, 1985). Les produits de solubilité de ces sulfures métalliques sont très faibles, avec des valeurs de  $4,0 \cdot 10^{-38} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$  pour  $\text{CuS}$ ,  $4,5 \cdot 10^{-24} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$  pour  $\text{ZnS}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-29} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$  pour  $\text{PbS}$  et  $1,4 \cdot 10^{-28} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$  pour  $\text{CdS}$  (Ehrlich, 1996).

Les carbonates et les sulfates du milieu peuvent participer à la formation de précipités avec les ions métalliques. Remacle *et al.* (1992) décrivent la précipitation extracellulaire de carbonate de cadmium par *Alcaligenes denitrificans*. La formation de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) a été observée

chez des cyanobactéries (Schultze-Lam et Beveridge, 1994). La précipitation du plomb et du cadmium avec les phosphates du milieu est également connue (Macaskie *et al.* 1987).

➤ Séquestration, expulsion et autres mécanismes de résistance

Les métaux toxiques peuvent être liés au niveau de la paroi ou à l'intérieur des cellules avec des composés hautement spécifiques, tels que les métallothionéines. Ces dernières sont des polypeptides de petite taille, riches en cystéine, qui peuvent fixer au niveau de leurs groupements –SH des métaux essentiels comme le cuivre et le zinc, mais aussi des métaux non essentiels, tels que le cadmium et le mercure. Il peut y avoir un blocage de l'accumulation intracellulaire du métal toxique par l'altération de la voie de pénétration *via* des gènes chromosomiques. Ce type de mécanisme de résistance peut intervenir notamment en présence d'arsénate, de cadmium ou de chromate. Dans le cas où l'ion métallique a déjà pénétré dans le cytoplasme cellulaire, il peut être pompé très rapidement vers l'extérieur par un système d'efflux spécifique (Silver et Misra, 1988).

### 3.4.2. La bioaccumulation

Ce phénomène est étroitement lié au métabolisme cellulaire. De plus, les métaux peuvent être accumulés à l'intérieur de la cellule par des mécanismes de transports passifs (Shumate et Strandberg, 1985). Les cellules microbiennes peuvent accumuler dans leur cytoplasme des éléments essentiels, comme le calcium, le potassium, le sodium, le fer et le magnésium, et des métaux non métabolites (Ni, Cd, Co...). L'accumulation intracellulaire peut être une fonction énergie-dépendante demandant une respiration active des cellules. Cette fixation active nécessite des systèmes de transport spécifique tels que les canaux ioniques, qui peuvent être empruntés par des métaux toxiques et/ou radioactifs. Ainsi les chromates peuvent entrer à l'intérieur de la cellule de *Pseudomonas fluorescens* par le système de transport actif des sulfates (Ohtake *et al.* 1987).

➤ Les réactions d'oxydo-réduction

Les micro-organismes peuvent réduire à l'aide d'enzymes, une grande variété de métaux et de métalloïdes dans des chaînes métaboliques. Une revue bibliographique complète des mécanismes d'utilisation et de réduction de nombreux métaux et de métalloïdes, tels que le fer, le manganèse, l'uranium, le sélénium, le mercure, le technétium, le chrome, le vanadium, le molybdène, le cuivre, l'or, l'argent et le plomb est présentée par Lovley (1993, 1995). Ces

mécanismes ne sont pas obligatoirement en relation directe avec des phénomènes d'assimilation.

Certaines bactéries peuvent produire l'énergie nécessaire à leur métabolisme par le couplage de l'oxydation de substances organiques simples, telles que des acides organiques, des alcools, des composés aromatiques ou de l'hydrogène, et de la réduction de composés métalliques (Fe(III), Mn(IV)...). Ce mode de respiration est rencontré exclusivement dans des conditions d'anaérobiose.

La réduction anaérobie du fer et du manganèse conduit à l'accumulation extracellulaire des espèces Fe(II) et Mn(II). Les espèces Fe(III) et Mn(IV) sont souvent sous la forme de composés insolubles qui ne peuvent pas pénétrer directement dans la cellule bactérienne. L'action d'une réductase localisée dans la membrane cytoplasmique ou à proximité est nécessaire pour que la respiration sur métal puisse se faire.

*Shewanella putrefaciens* peut, en présence d'hydrogène (donneur d'électrons) utiliser la forme oxydée de l'uranium(VI), forme soluble, en tant qu'accepteur d'électrons et conduire à la formation de l'uranium(IV) insoluble (Lovley *et al.* 1991).

#### ➤ L'accumulation par des complexants extracellulaires

Certains micro-organismes synthétisent et excrètent des agents complexants dans leur environnement qui vont interagir avec les métaux. Dans cette catégorie, il est retrouvé les sidérophores qui sont des molécules de faibles poids moléculaires (<1 000 daltons) et qui forment des chélates spécifiques avec le fer. Ces molécules possèdent des groupements fonctionnels de type catéchol ou hydroxamique. Ces agents chélateurs peuvent être synthétisés par des bactéries aérobies et anaérobies facultatives et par des champignons en réponse à une carence en fer biodisponible du milieu (Neilands, 1989). Ils facilitent l'entrée du fer dans les cellules.

D'autres types d'agent complexant peuvent être excrétés par les cellules microbiennes, tels que l'acide oxalique et l'acide citrique. Ces derniers sont produits par des champignons et peuvent aussi influencer la mobilité des métaux du milieu (Bosshard *et al.* 1996).

### 3.4.3. La biosorption

Contrairement à la bioaccumulation, la biosorption agit indépendamment d'un processus actif du métabolisme cellulaire. La biosorption peut avoir lieu sur des biofilms, des cellules vivantes, inactives, mortes ou même sur des débris cellulaires.

Ces mécanismes sont possibles car les constituants lipidiques, glucidiques et protéiques de la paroi cellulaire et les polymères organiques en général, présentent des groupements fonctionnels, (Tableau 7) qui peuvent conférer à la matière des propriétés de ligands anioniques (Beveridge, 1981). Le phénomène de biosorption consiste en une liaison physico-chimique non spécifique du métal aux surfaces cellulaires ou aux matrices extracellulaires. Volesky (1990) insiste bien sur le fait que des processus tels que la complexation, l'échange d'ion, la coordination, l'adsorption, la chélation et la microprécipitation peuvent être impliqués dépendamment ou indépendamment dans la biosorption d'ions métalliques.

Basique		Acide	
-NH <sub>2</sub>	amino,	-CO <sub>2</sub> H	carboxylique,
=NH	imino,	-SO <sub>3</sub> H	sulphonique,
-N=	azote tertiaire non cyclique ou hétérocyclique,	-PO(OH) <sub>2</sub>	phosphonique,
=CO	carbonyle,	-PO(OH)	phosphate acide,
-O-	éther,	-OH	énolique, phénolique,
-OH	alcool,	=N-OH	oxime,
-S-	thioéther,	-SH	thiénolique, thiophénolique.
-PR <sub>2</sub>	phosphine substituée,		
-AsR <sub>2</sub>	arsine substituée.		

Tableau 7 : Groupements fonctionnels de complexants connus (d'après Birch et Bachofen, 1990).

L'exposition de cellules microbiennes aux ions métalliques en solution donne, en premier lieu, une liaison s'établissant rapidement entre des cations et des sites moléculaires chargés négativement par réaction indépendante des métabolismes. A titre d'exemple, la figure 16 représente la cinétique de fixation en solution du gadolinium par *Bacillus subtilis*. Il est observé une biosorption très rapide, en 60 min., des ions Gd<sup>3+</sup>. Cet élément est, par exemple, retrouvé lors des émissions à la sortie des pots catalytiques des moteurs diesels. Ces rejets sont estimés pour l'Allemagne à 3400 kg.an<sup>-1</sup> (Kümmerer and Helmers, 2000).

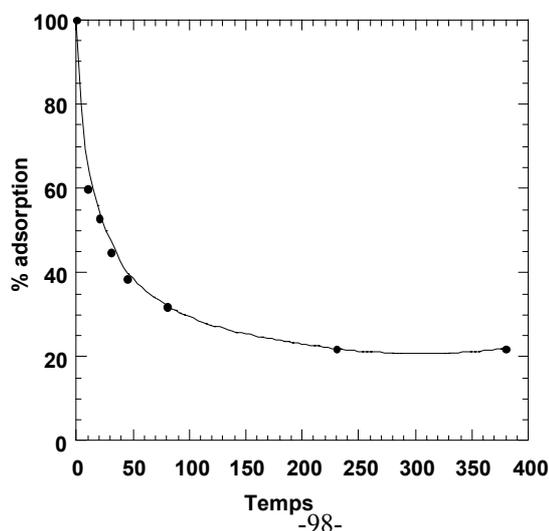


Figure 16 : Cinétique de biosorption du gadolinium par *Bacillus subtilis* à pH 5.

La fixation passive des ions métalliques est due également à leur complexation avec des ligands associés à des polymères extracellulaires, principalement de nature polysaccharidique. Excrétés par la cellule, ces exopolymères jouent un rôle prépondérant dans les processus de floculation que l'on retrouve notamment dans les systèmes de boues activées (Lawson *et al.* 1984). Ils restent à la surface externe des couches pariétales et peuvent contribuer au pouvoir adsorbant des micro-organismes. Certaines bactéries produisent et excrètent des polysaccharides quand elles sont exposées à de fortes concentrations en métaux. Ces polysaccharides constituent une couche de protection physique de la cellule et un moyen de défense par l'immobilisation des ions toxiques à l'extérieur de la cellule.

Plusieurs travaux ont mis en évidence la forte affinité des exopolymères pour les métaux (Gutnick, 1997). Le tableau 8 présente des valeurs de capacités de fixation d'ions métalliques pour différents types de biomasses. Il ressort de ce tableau qu'il existe une grande variabilité de biosorption en fonction du type de biomasse et des cations étudiés.

#### **4. CONCLUSION**

Bien que les réactions présentées dans ce chapitre ne soient pas exhaustives, il apparaît clairement que les micro-organismes possèdent un grand nombre de capacités de biodégradation. Ces dernières, peuvent être utilisées et mis en œuvre dans les biotechnologies destinées à la dépollution. De plus, au travers de leur participation dans les grands cycles biogéochimiques des éléments, les micro-organismes, même s'ils ne sont pas caractérisés avec précision, présentent une multitude de possibilités métaboliques intéressantes dans les domaines de la dépollution. Cependant, certaines voies métaboliques vont exister, mais sont lentes et donc pas toujours en accord avec une utilisation à l'échelle industrielle de ces capacités. Toutes ces aptitudes sont mises à contribution pour le développement de procédés biologiques de traitement des polluants atmosphériques. Le chapitre 4 présente les procédés actuellement éprouvés à l'échelle industrielle : les biofiltres, les biolaveurs et les filtres percolateurs.

	Elément	Biosorption $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (poids sec)	Références
<i>Mycobacterium smegmatis</i> (CIP 73.26)	La <sup>3+</sup>	57	Texier <i>et al.</i> , 1997
	Eu <sup>3+</sup>	101	
	Yb <sup>3+</sup>	103	Andrès <i>et al.</i> , 1993
	Gd <sup>3+</sup>	110	Andrès <i>et al.</i> , 2000
	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	170	Andrès <i>et al.</i> , 1993
	Th <sup>4+</sup>	187	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU 21	Hg <sup>2+</sup>	969	Chang et Hong 1994
	Pb <sup>2+</sup>	531	Chang <i>et al.</i> , 1997
	Cu <sup>2+</sup>	362	
	Cd <sup>2+</sup>	516	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (CIP A 22)	La <sup>3+</sup>	397	Texier <i>et al.</i> , 1999
	Eu <sup>3+</sup>	290	
	Yb <sup>3+</sup>	326	
	Gd <sup>3+</sup>	322	Andrès <i>et al.</i> , 2000
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Zn <sup>2+</sup>	260	Volesky 1994
	Cd <sup>2+</sup>	632	Volesky <i>et al.</i> 1993
<i>Penicillium chrysogenum</i>	Pb <sup>2+</sup>	559	Kapoor <i>et al.</i> , 1995
<i>Rhizopus nigricans</i>	Zn <sup>2+</sup>	220	Volesky 1994
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Cu <sup>2+</sup>	252	Kapoor <i>et al.</i> , 1995
	Zn <sup>2+</sup>	306	
	Cd <sup>2+</sup>	267	
	Hg <sup>2+</sup>	289	
	Pb <sup>2+</sup>	502	
<i>Aspergillus niger</i>	Zn <sup>2+</sup>	210	Volesky 1994
	Au <sup>+</sup>	862	Kapoor <i>et al.</i> , 1995
<i>Zoogloea ramigera</i>	Pb <sup>2+</sup>	392	Sag and Kutsal, 1995
	Cu <sup>2+</sup>	536	
	Ni <sup>2+</sup>	791	
Boues activées stérilisées	Cd <sup>2+</sup>	325	Solari <i>et al.</i> , 1996
	Zn <sup>2+</sup>	392	
	Ni <sup>2+</sup>	369	

Tableau 8 : Capacités de biosorption de diverses biomasses microbiennes pour différents ions métalliques.

## Bibliographie

Aiking H.; Govers H. and Van't Riet, J. (1985). Detoxification of mercury, cadmium and lead in *Klebsiella aerogenes* NTCC 418 growing in continuous culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 50, 5 : 1262-1267

Andrès Y.; MacCordick H. J. and Hubert J. C. (1993). Adsorption of several actinide (Th, U) and lanthanide (La, Eu, Yb) ions by *Mycobacterium smegmatis*. *Appl. Microbiol. Biotechnol* 39 : 413-417

Andrès Y., Thouand G., Boualam M and Mergeay M. (2000). Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and sand. *App. Microbiol. Biotechnol.* 54 : 262-267

Appanna V. D.; Kepes M. and Rochon, P. (1994). Aluminum tolerance in *Pseudomonas fluorescens*. ATCC 13525 : Involvement of a gelatinous lipid-rich residue. *FEMS Microbiol. Lett.*, 119 : 245-301

Appanna V. D. and Finn H. (1995). Microbial adaptation to iron : A possible role of phosphatidylethanolamine in iron mineral deposition. *Biometals*, 8 : 142-148

Beveridge T. J. (1981). Ultrastructure, chemistry and function of bacterial wall. *Intern. Rev. Cytol.* 72 : 229-317

Beveridge T. J. and Doyle R. J. (1989). *Metal ions and bacteria*, Wiley, New York, USA.

Berthe-Corti L., Conradi B., Hulsch R., Sinn B., Wiesehan, K. (1998). Microbial cleaning of waste gas containing volatil organic compounds in a bioreactor system with a close gaz circuit. *Acta Biotechnol.* 18, 4 : 291-304

Birch L. and Bachofen R. (1990). Complexing agents from microorganisms. *Experientia*, 46 : 827-834

Bourquin Al W. (1990). Bioremediation of hazardous waste. *Biofutur* 93: 24-35

Bosshard P. P.; Bachofen R. and Brandl H. (1996). Metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*. *Environ. Sci. Technol.* 30 : 3066-3070

Chang J. -S. and Hong J. (1994). Biosorption of mercury by the inactivated cells of *Pseudomonas aeruginosa* PU21 (Rip64). *Biotechnol. Bioeng.*, 44 : 999-1006

Chang J. -S., Law R. and Chang C. -C. (1997). Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Wat. Res.*, 31, 7 : 1651-1658.

Claus G. and Kutzner H. J. (1985). Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* in a packed bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 22 : 289-296

Collins Y. E. and Stotzky G. (1989) Factors affecting the toxicity of heavy metals to microbes. In : Beveridge T.J. & Doyle R.J., Metal ions and bacteria, 31-90, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA

Comas J., Balaguer M. D., Rigola M. (1996). Biological treatment of gases and odours : a pilot plant for the treatment of H<sub>2</sub>S from a waste gas. *La Rivista dei Combustibili*. 50, 11-12 : 431-438

Ehrlich, H. L. (1996). *Geomicrobiology*, Third Edition by Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 578-614

Ehrlich H. L. (1997). Microbes and metals. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 48 : 687-692.

Fass S., Vaudrey H., Vogel T.M., Block J.C. (1999). Factors controlling the biodegradation of chemicals in soils. In Bioavailability of organic xenobiotics in the environment: practical consequences for the environment; Baveye Ph., Block J-C., Goncharuk V.V. (eds), Nato ASI Series, 2. Environment, 64, 93-117.

Furukawa K. and Tonomura K. (1972). *Agric. Biol. Chem.* 36 : 217-226.

Gadd G. M. and Griffiths A. J. (1978). Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microb. Ecol.*, 4 : 303-317

Gadd G. M. (1992) Metals and microorganisms : A problem of definition. *FEMS Microbiol. Lett.* 100 : 197-204

Gadd G. M. and White C. (1993). Microbial treatment of metal pollution : A working biotechnology ? *TIBTECH* 11 : 353-359

Gadd G. M. (1993). Microbial formation and transformation of organometallic and organometaloid compounds. *FEMS Microbiol. Rev.* 11 : 297-316.

Goebel B. M. and Stackebrandt E. (1994). Cultural and phylogenetic analysis of mixed microbial populations found in natural and commercial bioleaching environments. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 5 : 1614-1621

Gutnick D. (1997). Engineering polysaccharides for biosorption of heavy metals at oil/water interfaces. *Res. Microbiol.* 148, 6 : 519-521

Hao O. J., Chen J. M., Huang L. and Buglass R. L. (1996). Sulfate-reducing bacteria. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26, 1 : 155-187

Hiscock K. M., Lloyd J. W. and Lerner D. N. (1991). Review of natural and artificial denitrification of groundwater. *Wat. Res.* 25, 9 : 1099-1111

Horitsu H.; Takagi, M. and Tomoyeda M. (1978). Isolation of a mercuric chloride-tolerant bacterium and uptake of mercury by the bacterium. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 5 : 279-290

- Kapoor A. and Viraraghavan T. (1995). Fungal biosorption – An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters : a review. *Biores. Technol.* 53 : 195-206
- Kennes C. and Thalasso F. (1998). Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 : 303-319
- Kim N. J., Hirai M., Shoda M. (1998). Comparaison of organic and inorganic carriers in removal of hydrogen sulfide in biofilters. *Environ. Technol.* 19 : 1233-1241
- Kümmerer K. and Helmers E. (2000). Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 573-577
- Lawson P. S.; Sterritt R. M. and Lester J. N. (1984). *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 34B : 253-262
- Lebeault J. M. (1993). Traitements biologiques des déchets industriels. In *Biotechnologie*, Scriban R. coordonnateur, 4<sup>e</sup> édition, Technique et documentation, Lavoisier, Paris, France, 715-732
- Lovley D. R.; Phillips E. J. P.; Gorby Y. A. and Landa E. R. (1991). Microbial reduction of uranium. *Nature* 350 : 413-416
- Lovley D. R. (1993). Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.* 47 : 263-290
- Lovley D. R. (1995). Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction. *J. Ind. Microbiol.* 14 : 85-93
- Maier R. M. (2000). Microorganisms and organics pollutants. In *Environmental microbiology*, Maier R. M. , Pepper I. L. and Gerba C. P (eds), Academic Press, San Diego, USA, 363-400
- Macaskie L. E.; Dean A. C. R.; Cheetham A. K.; Jakeman R. J. B. and Skarnulis A. J. (1987). *J. Gen. Microbiol.* 133 : 539-544
- Macaskie L. E. (1991). The application of biotechnology to the treatment of wastes produced from the nuclear fuel cycle : biodegradation and bioaccumulation as a means of treating radionuclide-containing streams. *CRC Crit. Rev. Biotechnol.*, 11, 1 : 41-112
- Martin G. (1979). L'azote dans les eaux. Tec & Doc, Lavoisier, Paris, France
- McCabe A. (1990) The potential significance of microbial activity in radioactive waste disposal. *Experientia* 46 : 779-787
- Mergay M., Nies D., Schlegel H. G., Geritz J., Charles P., Van Gijsegem F., (1985). *Alcaligenes eutrophus* CH34 is a facultative chemolithotrophe with plasmid bound resistance to heavy metals. *J. Bacteriol.*, 162 : 328-334
- Moletta R. (1993). La digestion anaérobie : du plus petit au plus grand. *Biofuture* 119 : 16-25
- Monod J. (1950) sans titre. *Ann. Inst. Pasteur* 79 : 390

- Migaud V. (1996) Etudes de bioprocédés (filtres percolateurs et biolaveurs) de traitement de gaz – approche des choix technologiques. Thèse (N° 1585). Université de Rennes I
- Neilands J. B. (1989). Siderophore systems of bacteria and fungi, in *Metal ions and Bacteria*, Beveridge, T. J. and Doyle, R. J., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 295-324
- Ogale S. S. and Deobagkar, D. N. (1988). A high molecular weight plasmid of *Zymomonas mobilis* harbours genes for HgCl<sub>2</sub> resistance. *Biotechnol. Lett.* 10 : 43-48
- Ohtake, H.; Cervantes, C. and Silver, S. (1987). Decreased chromate uptake in *Pseudomonas fluorescens* carrying a chromate resistance plasmid. *J. Bacteriol.* 169, 8 : 3853-3856
- Pelmont J. (1993). Bactérie et environnement : adaptations physiologiques. Collection Grenoble Sciences, Presses Universitaires de Grenoble (PUG), France
- Prescott, Harley and Klein (1995) Microbiologie Ed. DeBoeck-Wesmael S.A. Bruxelles, Belgique
- Ramade F. (1998). Elements d'écologie. Editscience international, France.
- Rawlings D.E. and Silver S. (1995). Mining with microbes. *Biotechnology* 13 : 773-778
- Remacle J.; Muguruza I. and Fransolet M. (1992). Cadmium removal by a strain of *Alcaligenes denitrificans* isolated from a metal-polluted pond. *Wat. Res.* 26, 7 : 923-926
- Sag Y. and Kutsal T. (1995). Biosorption of heavy metals by *Zooglea ramigera* : use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics. *Biochem. Eng. J.* 60 : 181-188
- Schultze-Lam S. and Beveridge T. J. (1994). Nucleation of celestite and strontianite on a cyanobacterial S-Layer. *Appl. Env. Microbiol.* 60, 2 : 447-453
- Shumate II S. E. and Strandberg G. W. (1985). Accumulation of Metals by Microbial Cells in *Comprehensive Biotechnology*, Moo-Young, M. Pergamon Press, New York, USA, 4 : 235-247
- Silver S. and Misra T. K. (1988). Plasmid-mediated heavy metal resistances. *Annu. Rev. Microbiol.* 42 : 717-743.
- Smet E., Lens P. Van Langenhove H. (1998a). Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 28, 1 : 89-117
- Smet E., Van Langenhove H. (1998b). Abatement of volatil organic sulfur compounds in odorous emissions from the bio-industry. *Biodeg.* 9 : 273-284
- Solaris P., Zouboulis A. I., Matis K. A. and G. A. Stalidis (1996). Removal of toxic metals by biosorption onto nonliving sewage sludge. *Separation Sci. Technol.* 31, 8 : 1075-1092

Texier A. -C.; Andrès Y. and Le Cloirec P. (1997). Selective biosorption of lanthanide (La, Eu) ions by *Mycobacterium smegmatis*. *Environ. Technol.* 18 : 835-841.

Texier A. -C.; Andrès Y. and Le Cloirec P. (1999). Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by *Pseudomonas aeruginosa*. *Environ. Sci. Technol.* 33 : 489-495.

Volesky, B. (1990). *Biosorption of Heavy Metals*, Ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston, USA

Volesky B., May H. and Holan Z. R. (1993). Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* 41 : 826-829

Volesky B. (1994). Advances in biosorption of metals : Selection of biomass types. *FEMS Microbiol. Rev.* 14 : 291-302.

White, C.; Wilkinson, S. C. and Gadd, G. M. (1995). The role of microorganisms in biosorption of toxic metals and radionuclides. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 17-40.

Yani M., Hirai M., Shoda M. (2000). Enhancement of ammonia removal in peat biofilter seeded with enriched nitrifying bacteria. *Environ. Technol.* 21 : 1199-1204.

Zehner A.J.B. (1999). Bioremediation of environments contaminated with organic xenobiotics: putting microbial metabolism to work: what happens with the contaminant once it has reached the cell surface? *In* Bioavailability of organic xenobiotics in the environment: practical consequences for the environment; Baveye Ph., Block J-C., Goncharruk V.V. (eds), Nato ASI Series, 2. Environment., 64 :79-92.

## Chapitre 4

### LES BIOREACTEURS

#### 1. INTRODUCTION

Les polluants atmosphériques, odorants ou non, sont d'origines très diverses. Les transports, les activités industrielles dans les secteurs de la chimie, de la pétrochimie, de l'agro-industrie (élevages intensifs, équarissage), de la production d'énergie, le traitement des eaux et des déchets, les procédés de fermentation, sont autant de sources d'émissions de polluants gazeux. Comme il l'a été plus amplement décrit dans le chapitre 1, à cette diversité de contextes, s'ajoute une grande variabilité de la nature des espèces chimiques produites, des flux émis et des niveaux de concentrations.

Rappelons que les technologies traditionnelles reposent pour la plupart sur des processus physico-chimiques. Elles peuvent être récupératives (adsorption, absorption, condensation) ou avoir une action destructive (incinération, catalyse). L'épuration par voie biologique constitue une alternative aux procédés de traitement destructifs, bien qu'elle n'occupe encore qu'une petite place sur le parc installé, l'incinération étant beaucoup plus largement développée.

L'utilisation des micro-organismes dans la dépollution des gaz ne s'est en effet développée que récemment. Basée sur la biofiltration, elle a été originellement appliquée à la destruction des odeurs car elle s'est avérée efficace notamment vis à vis de molécules de bas seuil olfactif. Depuis plus de 20 ans, les procédés d'épuration biologique ont reçu une attention considérable en Europe (Allemagne, France, Hollande), et se sont également bien développés au Japon. Aux Etats Unis, cette technologie innovante n'a pas reçu le même intérêt, mais elle tend actuellement à être mieux considérée (Perry et Green, 1997).

Le manque d'informations concernant la conception d'un bioréacteur, les variables opérationnelles, les procédures de maintenance et les processus microbiens mis en jeu, en est partiellement responsable. Une compilation systématique des données et des problèmes rencontrés sur les installations en fonctionnement sur le long terme fait défaut.

Ce chapitre présente une revue bibliographique relative à la mise en œuvre des unités de bioépuration appliquées au traitement de gaz. Dans une première approche, des notions

générales concernant les conditions de biodégradation de composés volatils et les principes de base des bioréacteurs utilisés en traitement d'air sont évoquées. Les procédés classiquement utilisés à l'échelle industrielle sont ensuite décrits, en détaillant leurs caractéristiques de mise en œuvre et de fonctionnement. Un point est également fait sur les technologies plus récentes, encore en phase de développement. Afin de rendre compte de l'état des connaissances relatifs aux phénomènes impliqués dans ces systèmes, une approche de modélisation est par ailleurs développée. En dernier lieu, des comparaisons technico-économiques des bioprocédés conventionnels sont effectuées et des exemples de réalisations industrielles sont donnés.

## **2. APPROCHE GENERALE DES BIOREACTEURS**

L'objet de ce chapitre est de présenter les principes de fonctionnement des bioréacteurs qui sont à l'heure actuelle les plus développés à l'échelle industrielle : les biofiltres, les filtres percolateurs et les biolaveurs. Préalablement à la présentation de ces systèmes, des généralités concernant l'action des micro-organismes et la nature des composés chimiques aptes à être éliminés par voie biologique sont évoquées.

### **2.1 Le processus de biodégradation**

La mise en œuvre de la dégradation biologique de composés volatils fait obligatoirement intervenir une étape intermédiaire de transfert de matière de la phase gaz, constituée des effluents à traiter, vers une phase liquide. Les composés sont ensuite consommés en phase aqueuse par des micro-organismes (bactéries, champignons microscopiques).

Les composés organiques constituent une source de carbone (anabolisme) et d'énergie (catabolisme) indispensables au développement et à la croissance de la population microbienne. Leur biodégradation aérobie complète conduit ainsi à la production d'eau, de dioxyde de carbone et de matière cellulaire.

Le composé biodégradable désigné comme le **substrat**, est métabolisé par les micro-organismes suivant un processus multi-étapes. Le plus souvent, les bactéries ne dégradent pas complètement le composé mais le transforment en **métabolites** secondaires. Les métabolites intermédiaires produits peuvent à leur tour servir de substrat métabolique ou énergétique (réaction d'oxydation et/ou d'hydrolyse). Le processus de dégradation biologique peut ainsi être complexe, et l'on pourra se reporter au chapitre 3 qui traite de façon approfondie de ce sujet.

La population microbienne est en général mixotrophe. Le traitement de composés organiques nécessite la présence de biomasse hétérotrophe, mais celle-ci peut éventuellement être associée à une population autotrophe. La composition et la survie de la flore microbienne sont des paramètres clés de l'efficacité du procédé. Sa croissance et son activité dépendent notamment des conditions physico-chimiques dans lesquelles est réalisé le traitement. La sélection des souches de micro-organismes utilisables, la recherche des conditions optimales de l'activité microbienne en fonction des sources d'énergie disponibles (lumière, réaction chimique d'oxydo-réduction) sont réalisées la plupart du temps en amont de la mise en œuvre industrielle, par des essais expérimentaux en réacteur discontinu.

L'emploi de souches isolées spécifiques, qui nécessiterait des moyens de stérilisation, est économiquement et techniquement difficilement réalisable à l'échelle industrielle. Les travaux de recherche actuels en génétique sur les micro-organismes modifiés visent à faire augmenter le nombre d'espèces chimiques susceptibles d'être biodégradées (Perry et Green, 1997). Cependant, ces micro-organismes survivent mal dans un environnement habité par des souches microbiennes naturelles.

## **2.2 Nature des composés biodégradables**

L'eau étant le milieu de vie des micro-organismes, un transfert de matière d'une phase gaz dans une phase liquide est obligatoirement impliqué dans le processus de biodégradation. On comprend alors aisément que la solubilité ainsi que les coefficients de diffusion des composés volatils dans l'eau et dans l'air ont une influence sur leur aptitude à être traités par un procédé biologique.

Par ailleurs, leur poids moléculaire et leur structure chimique sont aussi des paramètres très influents. En particulier, le nombre d'atomes d'oxygène, d'azote et les groupes fonctionnels soufrés constituant la molécule ont un effet sur leur consommation par la flore microbienne. Le tableau 1 permet de classer la biodégradabilité de différents composés gazeux. Ainsi parmi les substances les plus facilement biodégradables, on trouve les alcools, les cétones, les aldéhydes, composés volatils et très hydrosolubles. Les hydrocarbures, les composés chlorés, présents notamment dans les gaz de combustion, sont plus difficiles à dégrader.

Signalons que parmi les composés faiblement ou non biodégradables, ce peut être la production d'un acide inorganique ou d'un métabolite intermédiaire toxique qui ralentit voire inhibe la réaction microbiologique. On peut citer l'exemple de la biodégradation du dichlorométhane qui conduit à la production d'acide chlorhydrique, ou encore le

ralentissement de la nitrification en présence d'amines (Le Cloirec *et al.*, 1997). La concentration excessive de certains métabolites (NH<sub>3</sub> ou SO<sub>2</sub>) peut aussi être responsable de l'inhibition de la réaction (Van Langenhove *et al.*, 1989). Néanmoins, sous réserve de traiter des concentrations raisonnables, certains composés inorganiques hydrosolubles tels qu'H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> peuvent quand même subir une biodégradation efficace.

Les composés xénobiotiques sont en revanche difficilement transformés par voie biologique. Ils peuvent être récalcitrants (biodégradation très lente) voire persistants (non biodégradables).

COV très aisément biodégradables	COV aisément biodégradables	COV faiblement biodégradables	COV non biodégradable	CIV rapidement bioréactifs
alcools amines toluène xylène formaldéhyde acétaldéhyde acide butyrique	Benzène Styrène Acétone Acétate d'éthyle Phénol Diméthylsulfure Thiocyanates Thiophène Méthylmercaptan CS <sub>2</sub> amides pyridine acétonitrile chlorophénols	Hydrocarbures (méthane, pentane) Cyclohexane Dioxane Dichlorométhane diéthyléther Phénols Chlorure de méthyle	1,1,1-trichloro-éthane	H <sub>2</sub> S NO <sub>x</sub> (sauf N <sub>2</sub> O) SO <sub>2</sub> HCl NH <sub>3</sub> PH <sub>3</sub> SiH <sub>4</sub> HF

Tableau 1. Aptitude de différents polluants à la biodégradation (Fouhy, 1992)

Bien que l'épuration biologique s'avère souvent d'autant plus efficace que les vapeurs à traiter contiennent seulement un ou deux composés cibles, la présence d'un co-substrat peut parfois induire un phénomène de synergie. On peut citer comme exemple le CS<sub>2</sub> non dégradé par une souche de bactéries, le devient en présence de méthanol (Ottengrath *et al.*, 1986).

### 2.3 Conceptions de base des bioréacteurs

Les systèmes de traitement biologique doivent permettre de mettre en œuvre le transfert des composés polluants présents dans les effluents gazeux vers une phase aqueuse où se trouvent des micro-organismes capables de les dégrader.

Il est possible de distinguer trois catégories de bioréacteurs qui sont à l'heure actuelle classiquement employés à l'échelle industrielle : les biofiltres, les filtres percolateurs (ou lits bactériens) et les biolaveurs.

<b>Biomasse (X)</b>	<b>Phase aqueuse</b>	
	<b>Mobile</b>	<b>Statique</b>
libre	Biolaveur	-
immobile	Lit bactérien ou biolaveur à cellules fixées	Biofiltre

Tableau 2 : Classification des bioréacteurs (d'après Diks et Ottengraph, 1991)

Ces réacteurs se différencient suivant le caractère mobile ou non de la phase aqueuse d'une part, et suivant le mode d'utilisation de la biomasse d'autre part (tableau 2).

Ils diffèrent en outre par la nature du matériau qui constitue le support physique des bactéries : matériaux d'origine naturelle dans les biofiltres, garnissages synthétiques ou supports minéraux dans les filtres percolateurs, eaux du bassins de boues activées dans les biolaveurs.

Les figures 1 à 3 regroupent les schémas de fonctionnement des principaux types de bioréacteurs utilisés en traitement de l'air.

Le **biofiltre** est un lit filtrant rempli de matériaux naturels (terre, écorces, tourbe, copeaux, fibres de noix de coco...). Les matériaux du garnissage contiennent naturellement les nutriments et la flore microbienne associée. Dans ces bioréacteurs, la biomasse est ainsi fixée et la phase aqueuse immobile. Un apport de nutriments complémentaire est parfois nécessaire afin d'éviter une baisse de l'activité biologique. Pour cette même raison, le maintien d'un certain taux d'humidité du filtre est indispensable et est réalisé par un arrosage séquentiel, ou par l'humidification préalable des effluents gazeux à traiter.

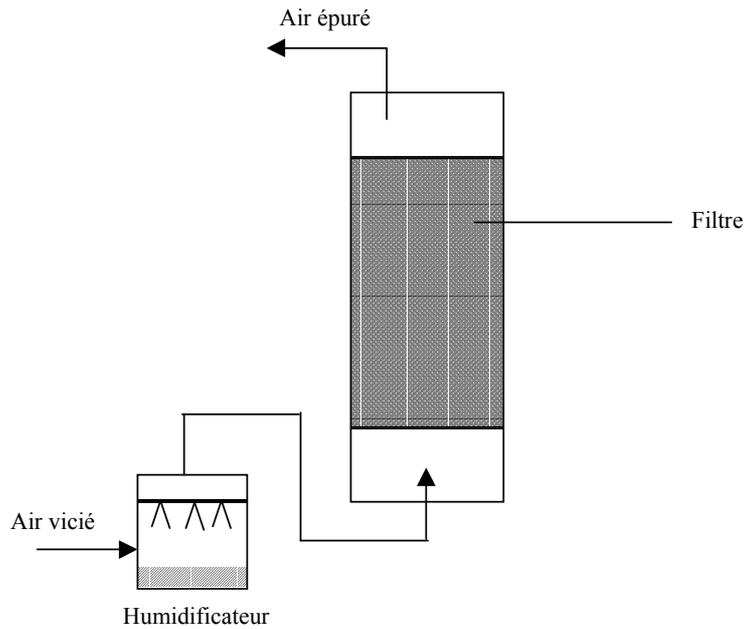


Figure 1. Schéma de principe d'un biofiltre

Les **filtres percolateurs** sont assimilés aux lits bactériens largement utilisés en traitement d'eaux usées. Le lit filtrant est constitué d'une colonne garnie d'un support sur lequel la biomasse est fixée. La rétention d'eau est faible si bien que l'on effectue une recirculation de la phase aqueuse (figure 2). Le garnissage employé est ensemencé avec des souches de micro-organismes spécifiques ou non aux polluants (boues activées). L'arrosage en continu permet de maintenir le taux d'humidité et l'apport de nutriments nécessaire au développement microbologique.

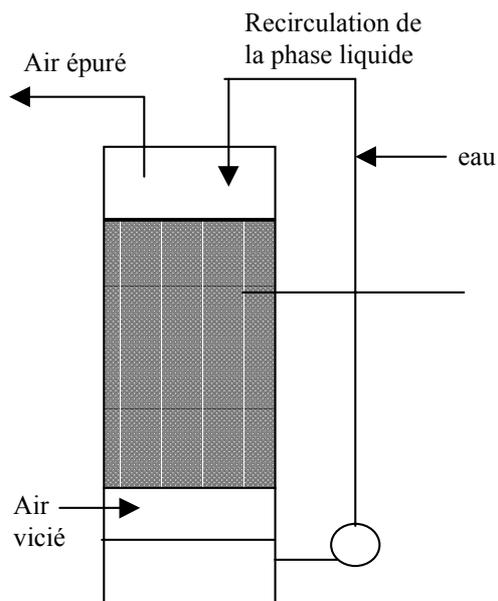


Figure 2. Schéma de principe d'un filtre percolateur

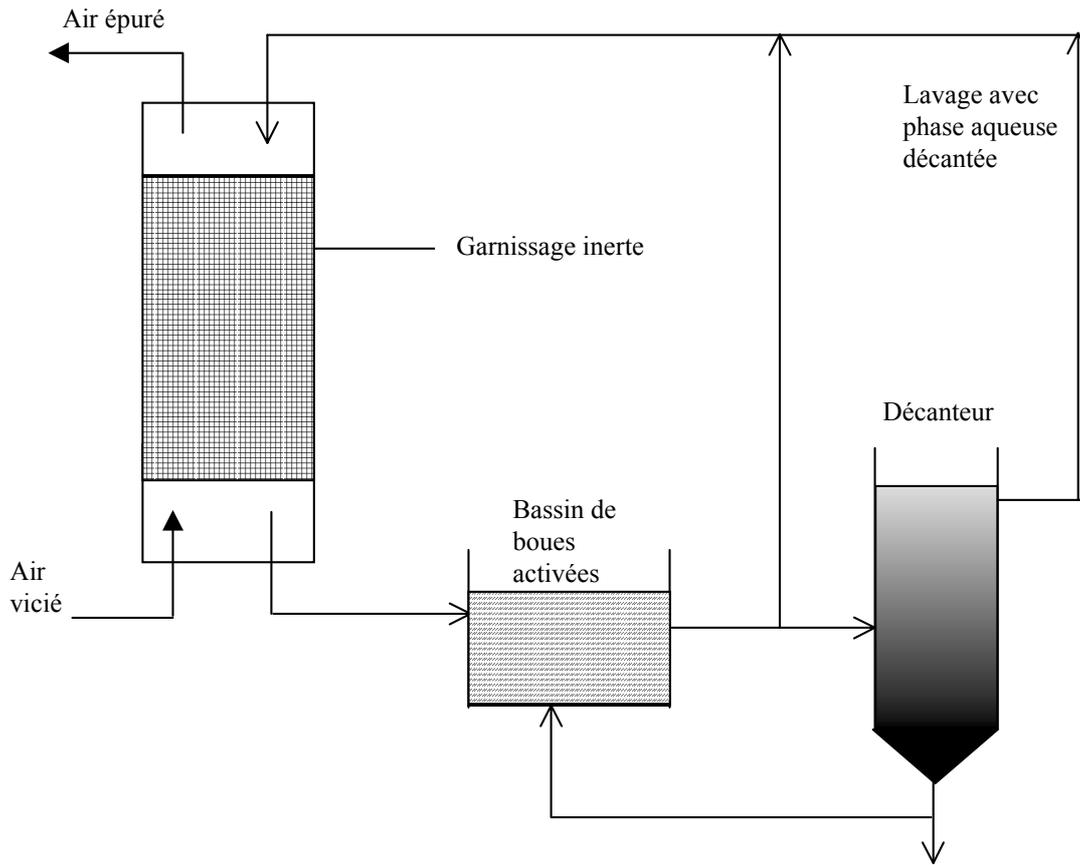


Figure 3. Schéma de principe d'un biolaveur

Pour les **biolaveurs**, différentes mises en œuvre existent selon que l'on met en place ou non un décanteur pour clarifier la phase liquide.

Suivant le schéma présenté sur la figure 3, l'équipement est constitué de trois éléments :

- Une colonne d'absorption
- Un bassin de boues activées dans lequel se produit en milieu plus ou moins aéré, la dégradation biologique des polluants solubilisés.
- Un décanteur permettant de séparer la biomasse du liquide circulant.

Si l'eau du bassin n'est pas clarifiée, la biomasse peut être circulante avec l'eau d'arrosage. La mise en place d'un décanteur permet de s'assurer que le transfert et la biodégradation sont réalisés dans deux réacteurs distincts. La biomasse est alors dispersée et non circulante. Ces systèmes présentent l'avantage d'éviter les risques de colmatage qui résultent de la prolifération bactérienne dans la colonne à garnissage.

### 3. CARACTERISTIQUES DE MISE EN OEUVRE

Dans cette partie, nous nous intéressons plus précisément aux équipements et conditions de fonctionnement des installations classiques de bioépuration. Les spécificités de chaque technologie, leurs avantages et leurs limites de fonctionnement seront ainsi mis en évidence. En dernier lieu un intérêt particulier sera accordé au développement des nouvelles technologies de bioépuration.

#### 3.1 Quelques paramètres communs

##### 3.1.1 Besoins en eau

La présence d'eau dans le milieu bioréactif est une condition indispensable de survie pour les micro-organismes. Dans les filtres percolateurs et les biolaveurs, il est aisé de maintenir une teneur en eau suffisante grâce à la circulation du courant liquide dans le système. En revanche, le biofiltre est seulement à circulation de gaz. Or, l'air évacué entraîne de l'eau.

Pour empêcher le dessèchement du filtre qui bloque le processus biologique, on peut soit humidifier l'air pollué à l'entrée, soit placer au dessus du lit un système d'arrosage séquencé.

Bien qu'une humidité des effluents à l'entrée supérieure à 95 % puisse parfois suffire, un apport d'eau d'appoint peut quand même être nécessaire en raison de l'élévation de la température due à l'exothermicité des réactions biologiques. L'élévation de température dépend de la nature du/des composés traités ainsi que de leur concentration. Elle peut-être de l'ordre de 2 à 4°C, parfois dépasser 10°C (Wani *et al*, 1997). Auria *et al* (1997) reportent ainsi une élévation de température allant jusqu'à de 4,2 °C lors de la consommation de toluène dans un biofiltre.

Pour réguler l'apport d'eau nécessaire, des capteurs peuvent être placés à différents niveaux du lit permettant de suivre l'évolution de la masse du filtre (Rozich, 1995).

Les systèmes d'arrosage employés doivent permettre une répartition uniforme de l'humidité dans le filtre afin d'éviter l'apparition de zones de support localement sèches. Celles-ci peuvent en effet créer des fissures ou cassures qui forment des chemins préférentiels du gaz.

Des courts-circuits du gaz peuvent alors apparaître et la surface d'échange active est réduite.

Dans les biolaveurs et les filtres percolateurs, l'apport d'eau fraîche se fait via une dilution du courant liquide associée à une purge permanente. Le renouvellement périodique de la solution

permet, en outre, d'effectuer un lavage du système biologique en éliminant les sels ou métabolites potentiellement toxiques pour le processus de biodégradation.

S'il faut veiller à un apport d'eau suffisant pour assurer le bon fonctionnement de l'unité, celui-ci ne doit néanmoins pas être excessif. En effet, une quantité d'eau trop importante dans le garnissage peut avoir des effets néfastes sur la cinétique de transfert des composés et de l'oxygène dans la phase aqueuse. Dans un biofiltre, cela peut favoriser la formation de zones anaérobies, sources d'émissions maldorantes et de baisse d'efficacité (Rozich, 1995).

### 3.1.2 Influence de la température

Les micro-organismes impliqués dans les biodégradations étant généralement mésophiles, il est nécessaire d'ajuster la température de travail à une valeur optimale pour la croissance microbienne, comprise entre 20 et 40 °C. En effet, pour des températures trop basses, la croissance des bactéries est fortement ralentie, tandis que des températures trop élevées deviennent létales pour les micro-organismes. De plus, de trop grandes variations thermiques peuvent aussi induire un déséquilibre du système biologique, se traduisant par une baisse de l'efficacité globale du procédé.

Enfin, il faut aussi prendre en compte l'effet de ce paramètre sur la solubilité des composés, car celle-ci diminue lorsque la température augmente.

Pour toutes ces raisons, la maintien de la température à une valeur stable est souhaitable pour garantir les performances de l'unité.

Dans un biofiltre, la température de travail est en premier lieu contrôlée par celle du courant gazeux à l'entrée. Dans les filtres percolateurs et les biolaveurs, la température du milieu siège des réactions biologiques dépend aussi du débit de recirculation de la phase aqueuse.

D'un point de vue économique, le coût du contrôle de la température de l'air d'alimentation est un facteur qui détermine le choix d'une technologie de bioépuration par rapport à un autre mode de traitement. En effet, si les effluents à traiter sont portés à une forte température, supérieure à 100°C, le coût de l'opération de refroidissement devient prohibitif, et oriente vers le choix d'une technologie plus conventionnelle, telle que l'oxydation thermique (Perry et Green, 1997).

### 3.1.3 Contrôle de l'évolution du pH

Pour que tous les nutriments essentiels au développement des micro-organismes soient présents et biodisponibles, il est nécessaire de contrôler l'évolution du pH du milieu. La plupart des systèmes de traitement biologique opèrent à un pH allant de 5 à 9. La valeur optimale du pH dépend de la souche de micro-organismes employée. On trouvera dans le chapitre 3 les domaines de pH spécifiques qui favorisent le développement des micro-organismes. Dans un biolaveur, le pH doit aussi être compatible pour l'absorption des polluants (Le Cloirec et al, 1998).

La stabilité de ce paramètre est une condition de bon fonctionnement du procédé car toute modification de sa valeur a une influence sensible sur l'activité microbienne. Or, l'oxydation aérobie des composés organiques conduit à la formation de dioxyde de carbone qui est un acide faible. Son accumulation dans le système tend ainsi à abaisser le pH du milieu. L'oxydation du sulfure d'hydrogène, de composés organo-halogénés, de composés contenant de l'azote, peut également induire de fortes variations du pH en raison de la formation de métabolites acides ou basiques.

L'emploi d'un agent tampon solide ajouté au garnissage peut être un moyen efficace de contrôle du pH (Wani *et al*, 1997). Jager *et al* (1993) reportent ainsi que l'emploi de solution de chaux à une teneur de 1% dans un biofiltre traitant H<sub>2</sub>S permet non seulement d'éviter les baisses de pH dues à la formation d'acides secondaires, mais accroît aussi la durée de vie du matériau.

Le lavage à l'eau peut constituer un autre moyen de ramener le pH à une valeur compatible avec le processus de dégradation biologique. Par exemple, dans le cas du traitement d'H<sub>2</sub>S dans un biofiltre, Edwards and Nirmalakhandan (1996) préconisent ce moyen pour épurer le lit des produits d'oxydation (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

### 3.1.4 Prétraitement des effluents

La mise en œuvre d'un procédé de bioépuration nécessite la plupart du temps des traitements préalables du gaz à traiter destinés à assurer les meilleures conditions de fonctionnement possibles du bioréacteur.

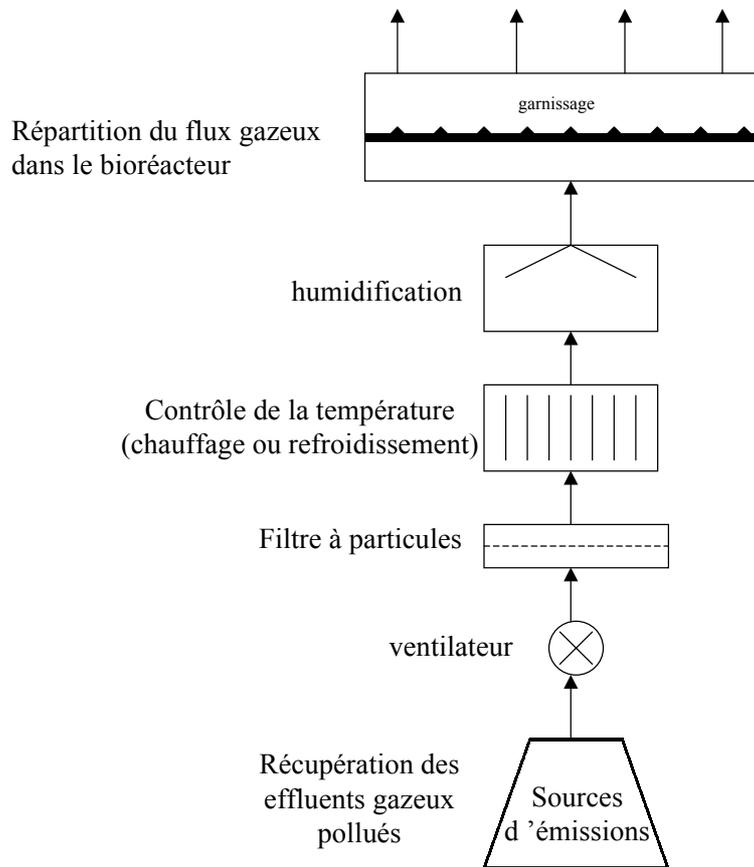


Figure 4. Opérations de prétraitement possibles en amont d'un procédé de bioépuration (d'après Perry et Green, 1997).

Pour une mise en œuvre classique, différentes opérations physiques peuvent être impliquées :

- Transport des effluents pollués de la source d'émission vers l'installation de traitement via des ventilateurs et un réseau de canalisations ;
- Elimination des particules ;
- Ajustement de la température ;
- Humidification du gaz ;
- Répartition au travers du média filtrant.

La figure 4 permet d'illustrer la succession de l'ensemble de ces opérations.

Des concentrations élevées en particules (poussières, graisses, résines) peuvent altérer l'efficacité de l'unité de bioépuration, en provoquant le colmatage du système de distribution du gaz ou celui du garnissage même. C'est pourquoi la mise en place d'un filtre à particules peut être nécessaire.

Afin de maintenir une température de travail compatible avec une population microbienne mésophile dans le bioréacteur, il peut être nécessaire soit d'abaisser la température d'effluents chauds à l'émission, soit de les préchauffer s'ils sont générés à une température inférieure à

10°C. A ce niveau, la mise en place d'un échangeur de chaleur accroît considérablement le coût de l'unité. Le refroidissement par dilution avec de l'air ambiant, ou le chauffage par injection de vapeur peuvent être réalisés (Marsh, 1994 ; Wani *et al*, 1997).

Pour la mise en œuvre d'un biofiltre, l'humidification préalable des effluents est recommandée (Perry et Green, 1997). Elle peut être réalisée dans une chambre équipée d'atomiseurs d'eau ou de vapeur. La chambre d'humidification peut parfois jouer un double rôle et permettre de contrôler à la fois la teneur en eau et la température du courant gazeux à l'entrée.

A ces opérations de prétraitement physiques des gaz à traiter, d'autres visant à modifier leur composition chimique peuvent éventuellement venir s'ajouter. Dans certains cas, il peut en effet être nécessaire d'éliminer en amont du bioprocédé certains composés toxiques vis à vis du métabolisme microbien. Les teneurs en gaz acides notamment (HCl, HF...) doivent rester à des seuils relativement faibles. Par ailleurs, une charge trop grande en substrats ou une concentration en oxygène insuffisante peuvent aussi être responsables de l'empoisonnement des réactions biologiques. Des opérations préalables de dilution par de l'air, à condition que celles-ci n'impliquent pas une augmentation trop grande des débits et par conséquent une diminution sensible des temps de séjour dans le réacteur, peuvent être envisagées (Wani et al, 1997).

Enfin, certains traitements des gaz effectués en amont peuvent permettre d'améliorer notablement les performances du bioprocédé. On peut citer comme exemple l'oxydation photochimique de polluants hydrophobes pour les rendre plus solubles dans l'eau et plus aisément biodégradables (Césario, 1997).

## **3.2 Les Biofiltres**

La biofiltration est un procédé rustique et économique de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques et/ou minéraux. Parmi les biotechnologies appliquées au traitement d'air, elle figure comme le procédé le plus ancien. A l'heure actuelle, son utilisation s'étend dans de nombreux secteurs industriels.

### **3.2.1 Description des systèmes**

La répartition du gaz pollué dans un sol de terre ou de compost constitue certainement le mode de mise en œuvre le plus simple de la biofiltration. Le système est alors le plus souvent

constitué d'un réseau horizontal de canalisations perforées, placées à environ 1 mètre sous le sol, qui permet de faire circuler l'air contaminé. La distribution homogène de l'air à traiter dans le sol est assurée grâce aux multiples perforations présentes sur les parois des canalisations.

La figure 5 représente ce type de système de biofiltration à base de sol.

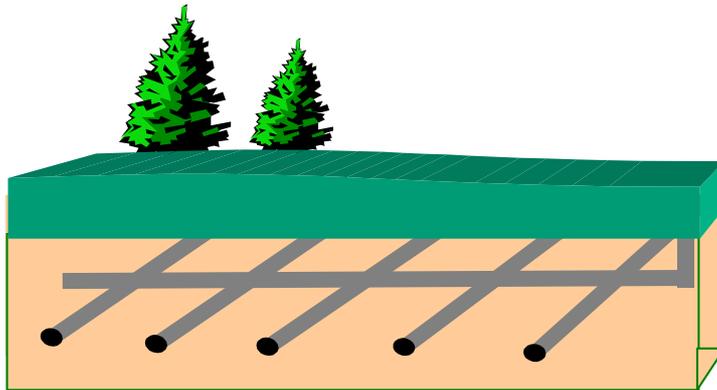


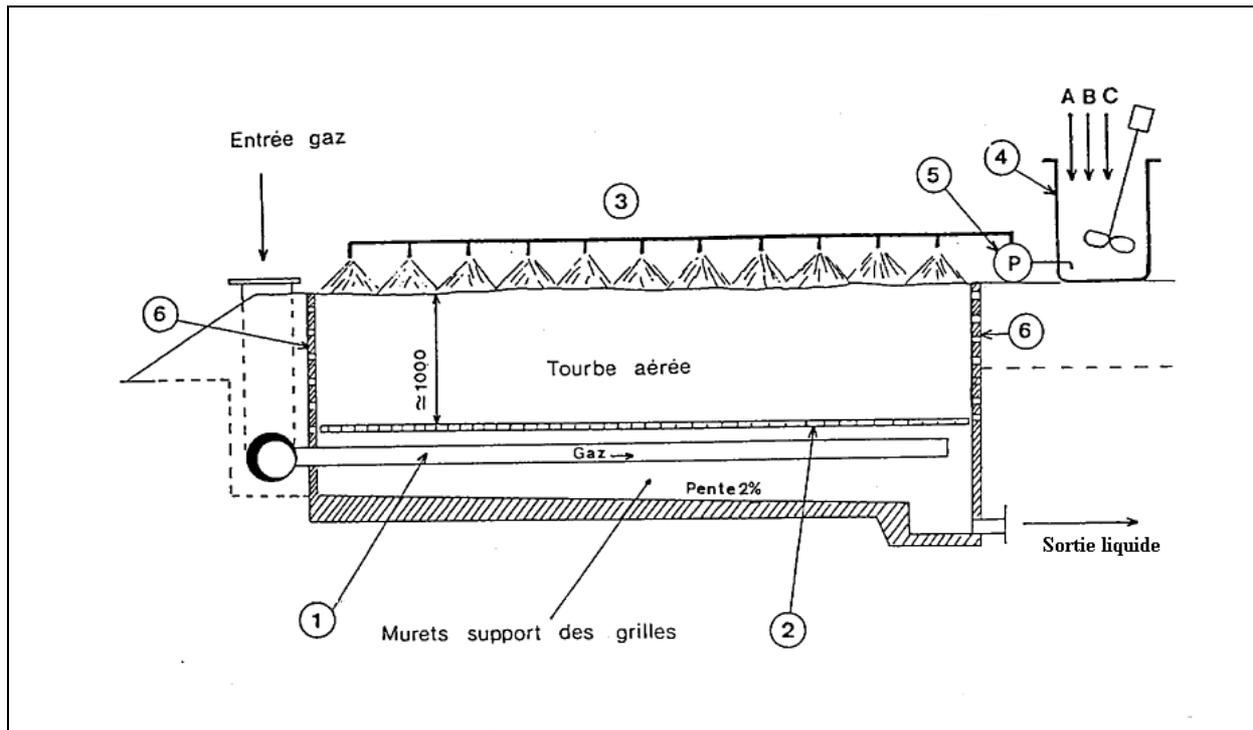
Figure 5. Lit de terre ou de compost traversé par un réseau de canalisations perforées (d'après Cha, 1997)

D'autres systèmes de distribution du gaz peuvent être employés : blocs de béton pourvus de fentes, grilles métalliques. Si des composés inorganiques sont traités, les matériaux doivent être résistants à la corrosion, en raison des produits secondaires acides formés par la bioréaction.

Lorsqu'il n'y a pas de limitation de l'espace, une seule couche de terre est employée pour constituer le biofiltre. En revanche, dans les régions où les aires de terrain disponibles sont réduites, comme au Japon, il est courant que plusieurs niveaux de couches de terre soient exploités.

Les systèmes à ciel ouvert présentent l'inconvénient d'être soumis aux conditions météorologiques. Les variations de température, d'humidité du sol ne sont pas contrôlées, ce qui peut avoir une incidence sur le maintien des performances du biofiltre.

Sur les unités les plus sophistiquées, on contrôle non seulement la teneur en eau du filtre, mais aussi la température et le pH afin d'optimiser l'efficacité de la dégradation. L'arrosage périodique du filtre peut dans certains cas remplacer l'humidificateur de gaz placé en amont du réacteur. La figure 6 donne un exemple d'un biofiltre équipé de rampes d'aspersion qui permettent de réguler et de répartir uniformément l'apport d'eau, ainsi que celui d'une solution tampon.



- |  |                       |
|--|-----------------------|
| ① : Nourrice d'arrivée d'air                   | ④ : Bac à nutriments  |
| ② : Dalle support                              | ⑤ : Pompe             |
| ③ : Rampe d'aspersion eau + nutriments         | ⑥ : Parois verticales |
| <u>A + B + C : Carbone + Azote + Phosphore</u> |                       |

Figure 6 : Exemple de mise en œuvre d'un biofiltre (d'après Martin *et al*, 1992)

### 3.2.2 Mécanismes impliqués

La biofiltration combine les mécanismes d'adsorption, d'absorption et d'oxydation biologique. Les matériaux filtrants employés (terre, compost, tourbe, écorces,...) constituent l'habitat naturel des micro-organismes. Par exemple, la population microbienne de la terre ou du compost contient plus d'un billion d'antimycètes par gramme (Alexander, 1977).

Les micro-organismes sont immobilisés sous forme d'un biofilm qui se développe à la surface des particules du matériau. Les polluants en phase gaz sont absorbés dans le biofilm, constituée d'une mince couche d'eau. Les réactions d'oxydation biologiques ont lieu dans le biofilm, tandis que le support apporte une partie des nutriments nécessaires à la croissance de la biomasse. La transformation biologique des composés permet ainsi de régénérer le biofilm.

La porosité de certains média, tels la terre, le compost, les coquilles de noix, induisent en outre de très bonnes capacités d'adsorption. L'adsorption des composés à la surface des particules solides permet l'obtention de temps de séjour en réalité plus longs que celui

correspondant au passage du flux d'air. L'oxydation biologique permet alors de renouveler en continu les capacités d'adsorption du matériau.

Dans ces conditions, la capacité de traitement du biofiltre est fonction des opérations simultanées de transfert (adsorption-absorption) et de régénération par les réactions biologiques (Wani *et al*, 1997 ; Bohn, 1992).

Ainsi, si la charge en polluant à traiter à l'entrée du biofiltre est trop importante, les étapes de transfert peuvent être limitantes. La vitesse de régénération microbienne doit également être prise en compte. Celle-ci doit être suffisamment rapide devant la vitesse d'adsorption des composés à dégrader. Cependant, en raison de la grande diversité et du nombre de bactéries, c'est plus souvent la surcharge en air à traiter que le processus d'oxydation qui constitue le facteur limitant des performances d'élimination des biofiltres.

### 3.2.3 Propriétés du média filtrant

Dans un biofiltre, le garnissage employé peut être de la terre, de la tourbe ou du compost, produit à partir de feuilles, d'écorces, de copeaux de bois, de boues activées, de papier ou autres matériaux organiques.

Afin de sélectionner le garnissage le mieux adapté en fonction du traitement à appliquer, les points suivants doivent être considérés (Perry et Green, 1997) :

1. Le média filtrant doit posséder des caractéristiques physiques (taille des particules et degré de vide) qui offrent une surface suffisamment grande au développement du biofilm. Suivant le type de garnissage employé, le degré de vide est compris entre 0,5 et 0,9. Les aires spécifiques développées pour l'échange air-gaz sont typiquement de l'ordre de 300 à 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (Herrygers *et al*, 2000).
2. Il doit être une source de nutriments inorganiques aux microbes (apport d'azote, de phosphore, de potassium, de soufre, et d'oligo-éléments);
3. Il doit posséder une bonne capacité de rétention d'eau pour permettre un transfert efficace des polluants ainsi qu'une bonne croissance des micro-organismes. Le taux d'humidité préconisé dans un biofiltre est généralement compris entre 40 et 60% (Herrygers *et al*, 2000) ;
4. Le tassement du lit au cours du temps peut conduire à des passages préférentiels dans l'écoulement du gaz, et à une augmentation des pertes de charge. Ceci peut être évité en ajoutant des particules rigides dans le lit (billes en plastique ou céramique, copeaux, écorces), des pouzzolanes (pierre volcanique poreuse), ou des argiles;

5. De bonnes caractéristiques de drainage du lit sont nécessaires pour s'assurer de l'élimination complète des produits de dégradation ;
6. Le média filtrant doit posséder un bon pouvoir tampon afin de maintenir un pH au moins supérieur à 3, et ceci doit être d'autant mieux vérifié que le composé ciblé est inorganique.
7. Le garnissage doit représenter un investissement faible.

Une compétition peut exister entre la grande perméabilité des sols grossiers et les fortes capacités d'adsorption des sols à texture fine. L'utilisation de sols à faible perméabilité peut se montrer avantageuse quand les composés ont une cinétique de biodégradation lente, car ils permettent d'obtenir des temps de séjour relativement longs. A contrario, les sols sablonneux, relativement perméables sont mieux adaptés pour traiter les composés rapidement biodégradables (Le Cloirec *et al.*, 1998).

En ce sens, Bohn (1992) mentionne que la perméabilité de la terre étant très inférieure à celle du compost, le traitement de gaz sur lit de terre nécessite presque toujours, pour un débit d'air et des pertes de charge identiques, des surfaces plus importantes.

#### 3.2.4 Conditions opératoires

L'efficacité d'un biofiltre dépend en premier lieu de la charge en polluants cibles à dégrader ainsi que de la capacité de dégradation du filtre pour les conditions opératoires optimales (température, humidité, pH). Ces dernières sont déterminées en fonction de la nature des composés chimiques présents en phase gaz, ainsi que des propriétés physiques et biologiques du matériau constituant le lit.

Un temps de contact suffisamment long des effluents gazeux est donc un paramètre important car ils conditionne le taux de captation des composés dans le lit. Dans la pratique, des temps de passage raisonnables sont de l'ordre de 1-1,5 min (William et Miller, 1992). Les temps de séjour les plus faibles sont obtenus dans les lits de composts qui possèdent une structure aérée, tandis que les valeurs les plus élevées sont atteintes dans les lits à base de terre (Wani *et al.*, 1997).

La vitesse de passage est ajustée en conséquence, en tenant compte de la hauteur du filtre. La hauteur du filtre doit induire des pertes de charge pour le gaz acceptables. Pour cette raison, elle est généralement comprise entre 0,5 et 2,5 mètres. Signalons que la minéralisation de la matière organique peut aboutir dans certains cas à une augmentation significative des pertes de charge à la traversée du filtre. Mais ce phénomène peut être maîtrisé par le retournement

périodique du garnissage tous les 2 ans. Des valeurs usuelles de la vitesse de passage obtenues sont ainsi de l'ordre de 80 à 300 m/h (Wani *et al*, 1997). Elles peuvent aller jusqu'à 500 m/h pour des biofiltres spécifiques, constitués d'un mélange de compost et d'écorces (Leson et Winer, 1991).

Pour une épuration efficace, les charges moyennes en polluants à l'entrée doivent rester relativement constantes au cours du temps. Cependant, les capacités d'adsorption du filtre permettent de traiter des effluents dont les teneurs en polluants sont susceptibles de varier soudainement sur de brefs intervalles de temps (Deshusses et al, 1996).

Par ailleurs, les teneurs en composés cibles doivent être relativement faibles, inférieures à 1000 ppm équivalents méthane (Le Cloirec *et al*, 1998). Dans ces conditions, pour le traitement de COV solubles tels qu'alcools, aldéhydes, amines, des taux d'élimination supérieurs à 99% peuvent être aisément obtenus. Van Groenestijn et Hesselink (1993) considèrent que la biofiltration reste adaptée pour traiter des composés volatils assez moyennement solubles, c'est à dire ceux dont le coefficient de répartition à l'équilibre dans l'air et dans l'eau peut être supérieur à 10  $((\text{mol.m}^{-3})_{\text{air}}/(\text{mol.m}^{-3})_{\text{eau}})$ . Ceci s'explique par la très grande surface d'échange offerte au transfert de matière dans ces systèmes.

Pour atteindre les performances optimales, un délai d'adaptation est à prévoir au démarrage de l'installation, le temps d'atteindre un état d'équilibre et que les souches microbiennes se soient familiarisées à un environnement contaminé par un nouveau polluant. Lorsqu'il s'agit de composés aisément biodégradables, ce temps d'adaptation n'est que de quelques heures, mais il peut s'étendre à plusieurs semaines pour d'autres composés (Cha, 1997).

### 3.2.5 Amélioration des performances

#### 3.2.5.1 Systèmes multi-étagés

Le traitement d'effluents contenant des mélanges de composés biodégradables et xénobiotiques peut être avantageusement réalisé dans un système multi-étagés (Ottengraph et al, 1986, Morgenroth et al, 1996). Chaque étage est alors optimisé pour permettre le développement d'un environnement spécifique, adapté au traitement individuel de chaque composé (Kennes et Thalasso, 1998).

#### 3.2.5.2 De nouveaux types de garnissage

Les supports organiques naturels engendrent des pertes de charges élevées, qui augmentent encore avec l'âge du matériau sous les effets conjoints du tassement et de l'accumulation de la

biomasse. Il a déjà été mentionné que ces effets pouvaient être limités en ajoutant au matériau de garnissage des agents structurants : copeaux, écorces, déchets végétaux, particules de lave volcanique ou de polystyrène. Parallèlement, de nouveaux matériaux ont aussi été développés pour obtenir des pertes de charge notablement plus faibles et aussi une durée de vie du garnissage plus grande.

Pröll *et al* (1995) ont ainsi étudié le fonctionnement d'un biofiltre constitué de granulés (20 mm de longueur, 7 mm de diamètre) fabriqués à partir de compost, d'un agent de texture à base de résine aminoplaste et d'un durcisseur. Les taux d'élimination obtenus pour l'acétate d'éthyle et le toluène sont du même ordre que ceux mesurés dans un biofiltre conventionnel. L'efficacité du réacteur garni de granulés est de 40 %, tandis que celle du filtre constitué d'un mélange de compost et copeaux de bois est de 55%. Mais on relève une diminution des pertes de charge qui peut atteindre jusqu'à 70%.

Des garnissages plastiques héritées des technologies du transfert de matière peuvent aussi être employés. Leur degré de vide élevé a pour conséquence des niveaux de pertes de charge peu importants. En revanche, ils nécessitent un apport précis de solution nutritive pour permettre au métabolisme microbien de s'effectuer dans de bonnes conditions.

### 3.2.5.3 Apport de nutriments supplémentaires

En plus du carbone et de l'énergie résultant de la dégradation des substrats, des nutriments en quantité suffisante (azote, phosphore, soufre et autres éléments traces) doivent être présents pour assurer la croissance de la biomasse. Les garnissages naturels utilisés dans les biofiltres sont pour la plupart une source suffisante de nutriments. Cependant, notamment lorsque des matériaux synthétiques sont employés, il peut être nécessaire d'effectuer un apport complémentaire. Les taux d'élimination de composés tels que le toluène, le butanol ou l'ammoniaque ont été significativement augmentés grâce à l'ajout de nutriments dans le biofiltre (Leson et Winer, 1991 ; Weckhuisen *et al*, 1993 ; Hartikainen *et al*, 1996).

De manière similaire, Barnes *et al* (1995) mentionnent que l'ajout d'une source supplémentaire de carbone et d'énergie via du lactate de sodium favorise la bioépuration d'oxyde d'azote. Morgenroth *et al* (1996) montrent que l'injection dans le lit d'une solution concentrée de nitrate de potassium fait passer le taux d'élimination de l'hexane de 50 à plus de 99 %, pour une concentration à l'entrée de 200 ppm.

### 3.3. Les filtres percolateurs

Sur les sites industriels, les filtres percolateurs, appelés aussi lits bactériens, sont moins fréquemment rencontrés que les biofiltres. La mise en œuvre d'un biofiltre est en effet plus facile et moins coûteuse. Par ailleurs, les filtres percolateurs couvrent les mêmes domaines d'application que les procédés de lavage physico-chimiques, ce qui rend ces deux technologies concurrentielles (Wani *et al*, 1997).

#### 3.3.1 Principe

Les filtres percolateurs diffèrent essentiellement des biofiltres par l'alimentation en continu d'une phase liquide mobile, circulant à co-courant ou contre-courant de la phase gaz. La phase liquide s'écoule par gravité du haut vers le bas du réacteur. Par ailleurs, alors que dans les biofiltres, le garnissage employé est source de nutriments et constitue la plupart du temps l'habitat naturel de la population microbienne, dans les filtres percolateurs, la biomasse est immobilisée sur un support synthétique inerte.

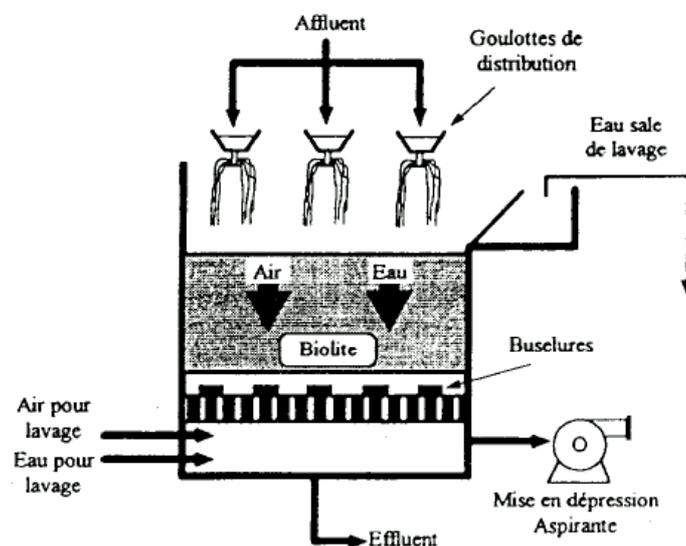


Figure 7 . Exemple de mise en œuvre d'un filtre percolateur (d'après Le Bihan et Lessard, 1998)

L'ensemencement du filtre est réalisée par un consortium bactérien issu d'une boue activée, soit par des souches de micro-organismes spécifiques. A la traversée du filtre, le courant liquide apporte l'eau et les éléments nutritifs nécessaires à la survie des micro-organismes. La biomasse est immobilisée sous la forme d'un biofilm qui se développe sur la surface des

éléments du garnissage. Une étape intermédiaire de transfert par absorption des polluants et de l'oxygène de la phase gaz vers la phase liquide a lieu. Les composés volatils dissous sont transférés dans le biofilm où s'effectuent les réactions biologiques de dégradation. La dégradation des polluants dans le biofilm permet de régénérer la phase liquide, dont une fraction peut ensuite être directement recyclée dans le bioréacteur.

### 3.3.2 Choix du garnissage

Les matériaux employés forment des garnissages structurés ou non, le plus souvent en plastique, céramique ou verre (Le Cloirec *et al*, 1998). Des mélanges réalisés avec des matériaux adsorbants, comme le charbon actif sont aussi parfois utilisés. Ceux-ci permettent d'éviter la percée du filtre en cas de grandes fluctuations de la concentration des polluants à l'entrée, et de stabiliser le pH (Kennes and Thalasso, 1998).

Le choix du garnissage est influencé par le souci d'optimiser le rendement d'épuration, tout en limitant la maintenance et les consommations énergétiques. Les caractéristiques considérées sont sa nature, sa structure, son aire spécifique, la fraction de vide, la porosité du matériau, sa stabilité chimique et son aptitude à retenir l'eau.

Les éléments de garnissage doivent ainsi permettre la distribution uniforme de la phase liquide dans le filtre et développer une aire interfaciale suffisante pour l'obtention de bonnes conditions de transfert. Les surfaces d'échange développées sont en généralement moindres que celles des biofiltres, typiquement de l'ordre  $100 \text{ à } 400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

Le degré de vide ne doit pas être trop faible, compris entre 0,4 et 0,8, pour éviter les colmatages trop fréquents dus à la prolifération bactérienne. Outre une détérioration de l'efficacité globale de traitement, le colmatage engendre une augmentation des pertes de charge qui accroît le coût énergétique. Le garnissage doit être léger et résistant mécaniquement pour faciliter les opérations de nettoyage. Celles-ci peuvent en effet impliquer la fluidisation du lit ou des lavages périodiques (Edwards et Nirmalakhandan, 1996).

La porosité de la surface du matériau et sa rugosité doivent par ailleurs favoriser l'accrochage de la biomasse. Enfin, la dégradation du support, même s'il est consommable ne doit pas générer de produits chimiques secondaires susceptibles d'entraver le processus de biodégradation.

### 3.3.3 Contraintes opératoires

Outre les limitations imposées par la vitesse des réactions biologiques, les débits des fluides sont essentiellement déterminés en fonction des contraintes relatives à la croissance de la biomasse d'une part, et au transfert de matière d'autre part.

Ainsi, pour réduire les pertes de charge qui tendent à augmenter au cours du temps en raison du développement microbien, la vitesse superficielle du gaz à la traversée du filtre ne doit pas être trop élevée. Dans le cas de l'élimination du dichlorométhane, Diks (1992) indique des valeurs pour la vitesse du gaz comprises entre 100 et 1000 m/h. Cette gamme est plus étendue que celle des biofiltres, si bien que les temps de passage du gaz obtenus sont généralement plus faibles (inférieurs à 60 s).

L'ajustement du débit de la phase liquide résulte d'un compromis entre la vitesse d'absorption des composés et celle de croissance de la biomasse. En effet, une vitesse élevée de la phase liquide favorise à priori l'étape de transfert de matière des polluants, ainsi que l'activité microbienne, mais parallèlement le colmatage du filtre est plus rapide. En conséquence, un débit de liquide excessif nuit à l'uniformité de la distribution des fluides dans le lit et oblige à des opérations de nettoyage plus fréquentes. De plus, il peut être responsable du décrochement du biofilm de son support. Dans la pratique, le débit de liquide optimal est le plus souvent déterminé expérimentalement (Kennes et Thalasso, 1998). Diks (1992) par exemple, préconise l'emploi d'une vitesse superficielle du liquide inférieure à 15 m/h sur une unité de traitement de dichlorométhane.

En raison du caractère mobile de la phase aqueuse, ainsi que de la simultanéité des étapes de transfert gaz-liquide et de dégradation biologique dans le même réacteur, les composés aptes à être éliminés doivent posséder une assez bonne solubilité dans l'eau. Van Groenestijin and Hesselink (1993) limitent l'efficacité de traitement des filtres percolateurs aux composés dont la répartition à l'équilibre air/eau est inférieure à 1.

### 3.3.4 Performances

Pour traiter les composés hydrosolubles, les filtres percolateurs sont souvent plus performants que les biofiltres car les débits de gaz traités et les capacités épuratoires par volume de garnissage sont plus élevés (Migaud, 1996). Bohn (1992) mentionne ainsi que pour le traitement de fortes concentrations en composés halogénés biodégradables, tels que le

chlorure de méthylène, les filtres percolateurs, grâce à une concentration en biomasse plus élevée, s'avèrent plus efficaces que les biofiltres.

Ces systèmes sont de plus particulièrement bien adaptés lorsque le traitement biologique crée des métabolites acides, car l'introduction de produits de neutralisation dans l'eau d'arrosage permet de contrôler en continu le pH le plus favorable aux micro-organismes. Les travaux de Yong-Sook et Bartha (1994, 1997) illustrent l'importance de la régulation de ce paramètre sur le taux d'élimination de vapeurs de chlorobenzène dans un lit bactérien. Sans régulation du pH à une valeur comprise entre 5 et 8,5, l'efficacité de dégradation devient nulle au bout de 10 jours, alors qu'avec, elle reste constante, et peut même atteindre 100%. Hartman et Tramper (1991) effectuent une observation similaire dans le cas du traitement de dichlorométhane dans un filtre percolateur. Pour des charges à l'entrée variant entre 1,9 et 4,8 g/h, le pH étant régulé à une valeur optimale de 7 grâce à l'injection d'une solution de soude, les taux de conversion obtenus sont de l'ordre de 80 à 95 %. Si l'alimentation de la solution basique est arrêtée, la formation d'HCl abaisse le pH jusqu'à 3,5, valeur pour laquelle le taux d'élimination du composé halogéné devient nul.

### **3.4 Les biolaveurs**

La différence principale entre le laveur biologique et le biofiltre ou le lit bactérien est que la biomasse est en suspension dans le liquide de lavage, alors que dans les autres systèmes, elle est fixée sur les éléments de garnissage sous forme d'un biofilm.

Sur le plan du procédé, le biolavage se caractérise ainsi par deux étapes distinctes : l'absorption, étape de transfert de matière gaz-liquide, et l'étape de régénération qui permet la dégradation des composés absorbés par oxydation biologique et le renouvellement de la solution de lavage. Chacune de ces étapes s'effectue dans un réacteur distinct : la colonne d'absorption et le réacteur d'oxydation ou bassin de régénération.

#### **3.4.1 La colonne de transfert**

Les critères de dimensionnement et de conception de la colonne de transfert d'un biolaveur sont identiques à ceux d'un laveur physico-chimique. Les équipements classiques des colonnes d'absorption sont employés : des plateaux, un garnissage ou même un système de pulvérisation (Césario, 1997) peuvent permettre de réaliser le contact gaz-liquide.

L'emploi de garnissages structurés a l'avantage de présenter une moindre sensibilité au colmatage par rapport à ceux en vrac. Le colmatage peut résulter du dépôt de sels produits par les réactions biologiques ou de biomasse en suspension dans la solution de lavage. Afin de limiter le phénomène d'encrassement, il est généralement recommandé de maintenir une concentration en matière sèche dans la solution inférieure à 15 g/l (Le Cloirec *et al*, 1998). Afin de maintenir une concentration en biomasse adéquate, un décanteur placé en aval du bassin de régénération peut permettre de clarifier la phase liquide.

Pour intensifier l'échange de matière, les fluides circulent généralement à contre courant. Les débits du gaz et du liquide sont ajustés en fonction des caractéristiques de transfert qui dépendent notamment de la solubilité des polluants, et de l'aire interfaciale du garnissage. Il faut ainsi prendre en compte les risques de colmatage du garnissage, qui réduisent la surface d'échange. Cependant, une vitesse superficielle d'arrosage suffisamment élevée peut permettre de pallier la formation de dépôt dû à l'accumulation de sels ou de boues activées. Celle-ci est ainsi généralement comprise entre 20 et 60 m/h.

Comparées aux autres bioprocédés, les biolaveurs permettent le traitement de débits d'air plus grands. Selon Diks (1992), les valeurs caractéristiques de la vitesse superficielle du gaz sont comprises entre 720 à 3600 m/h. Les temps de séjour obtenus sont en conséquence relativement courts, compris entre 1 et 20s.

La solubilité des polluants étant un paramètre déterminant des performances de transfert, le biolavage est une technique adaptée au traitement de composés très hydrosolubles. Van Groenestijn and Hesselink (1993) préconisent ainsi le traitement par biolavage en phase aqueuse pour des composés dont le coefficient de partage air/eau est plus faible que 0,01 ( $\text{mole/m}^3_{\text{air}}/\text{mole/m}^3_{\text{eau}}$ ).

### 3.4.2 Le bioréacteur

L'étape de régénération se déroule dans un réacteur d'oxydation analogue aux bassins de boues activées utilisés en traitement d'eaux. Le dimensionnement des bassins de régénération des biolaveurs répond ainsi aux mêmes règles que ceux d'épuration des eaux usées.

Le temps de séjour dans le bassin doit être suffisant pour permettre à la fois l'oxydation des composés absorbés et la croissance bactérienne. Il en résulte qu'un compromis doit souvent être trouvé entre le débit de la solution de lavage, qui assure de bonnes performances de transfert, et le temps de séjour des composés dans le bassin pour obtenir leur complète dégradation biologique.

Dans le cas de COV facilement biodégradables, pour une régénération correcte de l'absorbant il est recommandé une charge volumique inférieure 0,4 kg DCO/m<sup>3</sup>/h. Dans une première approche, le volume de solvant nécessaire peut être estimé en prenant un rapport massique solvant/DCO égal à ½ (Le Cloirec *et al*, 1998).

Le réacteur est agité mécaniquement en évitant le stripping des composés absorbés. L'apport de l'oxygène dans le bassin est fourni par la saturation du liquide circulant dans la colonne de transfert. L'agitation mécanique et la diffusion de l'air dans le bassin ont trois fonctions principales. Elles permettent d'apporter l'oxygène nécessaire aux micro-organismes aérobies, de conserver la boue en suspension, et d'assurer le contact entre la phase liquide chargée en composés et la biomasse (Ottengraph, 1986).

Du fait de l'ajout plus ou moins continu de nutriments et de l'accumulation de métabolites, une partie des boues du bassin d'oxydation doit être régulièrement purgée afin de préserver l'homogénéité du milieu. Le soutirage des boues doit permettre de maintenir une concentration en biomasse comprise entre 5 et 8 g MVS/L.

### 3.4.3 Avantages et inconvénients des biolaveurs conventionnels

Le principal avantage des biolaveurs est la possibilité notamment de contrôler la composition de la phase liquide en recirculation, par ajout par exemple de nutriments appropriés et élimination simultanée des produits inhibiteurs ou toxiques. Par ailleurs, les possibilités de variation du débit d'eau circulante et de sa composition rendent ces outils très flexibles et autorisent dans une certaine limite des fluctuations de charges à l'entrée. De plus, la réaction biologique étant effectuée dans un réacteur distinct, ces procédés sont moins sensibles aux phénomènes de colmatage dus à la prolifération bactérienne (Migaud, 1996).

Le principal inconvénient des biolaveurs à recirculation d'eau est la restriction de leur champ d'application au traitement de composés plutôt fortement hydrosolubles. Enfin, il faut souligner que du fait de l'agitation et de l'aération, ces systèmes, comparés aux autres procédés de traitement biologiques, consomment beaucoup d'énergie.

### 3.4.4 Les systèmes ternaires

Les biolaveurs fonctionnant à l'eau sont adaptés aux polluants hydrosolubles, présents en quantités diluées et assez constantes dans l'air à l'entrée. Dans le cas de polluants faiblement

hydrosolubles ou présentant une toxicité vis à vis de la biomasse, il est possible de travailler avec un système de biolaveur ternaire air-eau-solvant organique/minéral.

Dans ces systèmes de développement récent, la solution de lavage est mixte, ce qui permet d'augmenter les taux de transfert. Ainsi, les concentrations en substrats peuvent être de 100 à 1000 fois plus grandes dans la phase organique que dans l'eau (Lebeault, 1990, El Aalam *et al*, 1993). En revanche, dans le bassin de régénération, les composés diffusent lentement dans la phase aqueuse où se produit la réaction microbiologique. Cette diffusion lente vers la phase aqueuse permet habituellement d'éviter tout effet toxique pour la biomasse (Le Cloirec *et al*, 1998).

La phase organique employée doit présenter un certain nombre de qualités : faible hydrosolubilité, faible viscosité, faible biodégradabilité, absence d'effet inhibiteur ou toxique vis à vis des micro-organismes. On peut citer par exemple l'emploi d'huiles de silicone, de phtalates.

L'utilisation de tels solubilisateurs dans un procédé de biolavage permet la dégradation de polluants faiblement biodégradables. Dans un biolaveur ternaire, la dégradation de composés tels que des hydrocarbures aromatiques ou halogénés devient possible (Ascon-Cabrera et Lebeault, 1993).

### **3.5 De nouvelles technologies**

Parallèlement aux innovations précédemment citées visant à améliorer le fonctionnement des procédés classiques de bioépuration, une autre voie de développement consiste en l'élaboration de nouvelles technologies de traitement.

#### **3.5.1 Les bioréacteurs à membrane**

##### **3.5.1.1 Principe**

Ces systèmes contiennent une membrane poreuse qui sépare la phase gaz de la phase liquide. La biomasse se développe du côté liquide de la membrane, tandis que les polluants et l'oxygène diffusent de l'autre côté.

La figure 8 illustre les différents mécanismes impliqués.

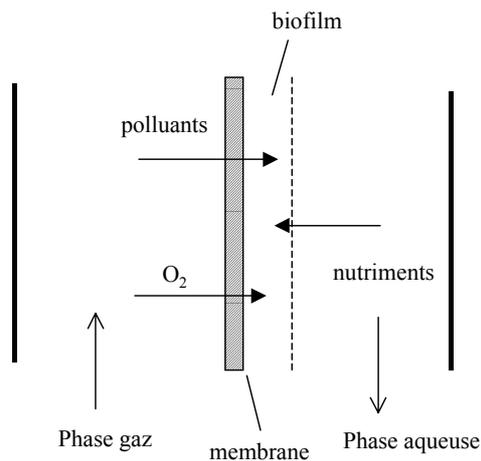


Figure 8. Principe d'un bioréacteur à membrane pour le traitement de gaz (d'après Reij *et al*, 1995).

Dans un tel réacteur, les avantages du biofiltre et du filtre percolateur sont combinés. En effet, il n'y a pas de phase liquide qui sépare la phase gaz et le biofilm, ce qui contribue à l'obtention d'une cinétique de transfert élevée. Par ailleurs, grâce à la possibilité d'apporter des nutriments ou d'extraire les composés toxiques dans la phase liquide, l'épaisseur du biofilm peut être contrôlée (Herrigers *et al*, 2000).

### 3.5.1.2 Mise en œuvre

Un exemple de mise en œuvre à l'échelle expérimentale d'un bioréacteur à membrane est donné sur la figure 9.

Sur cette installation, la membrane est fixée entre deux compartiments identiques, où s'effectue la circulation de chacun des fluides. La membrane en polypropylène possède une porosité d'environ 75% pour un diamètre de pores de 0,1  $\mu\text{m}$ . L'eau contenant la suspension cellulaire est mise en recirculation dans le réacteur au moyen d'une pompe. L'apport en nutriments s'effectue au niveau du réservoir de stockage de la phase liquide.

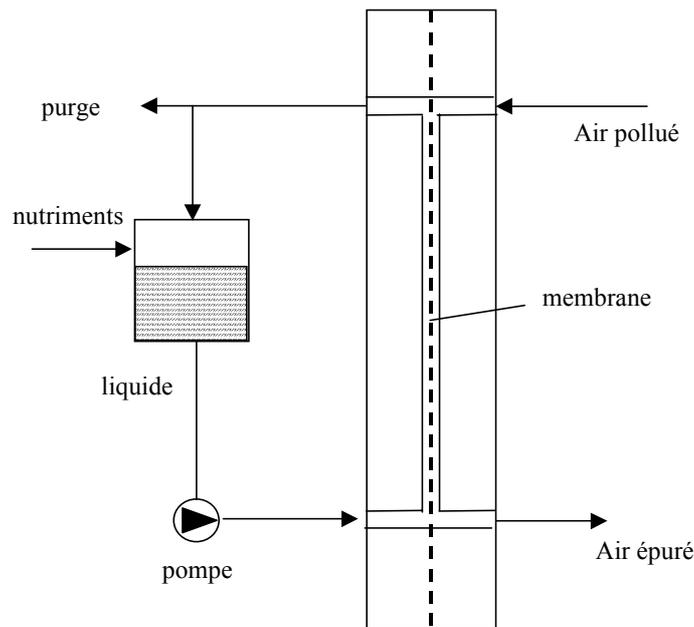


Figure 9. Installation expérimentale équipée d'un bioréacteur à membrane (d'après Reij *et al*, 1995)

Les capacités de traitement de ce réacteur ont été étudiés dans le cas de l'élimination de propène consommé par une souche microbienne spécifique (*Xanthobacter Py2*). Les résultats expérimentaux ont montré que l'activité du biofilm était stable sur une période de 20 jours, celle-ci permettant la dégradation de  $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour une concentration en phase gaz de  $9,3.10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$ . Ainsi grâce aux excellentes propriétés de transfert des membranes utilisées, ce type de bioréacteur se montre efficace vis à vis de composés faiblement hydrosolubles. Reiser *et al* (1994) montrent par exemple que l'hexane, composé dont le coefficient de partage air-eau est de  $74 \text{ mol.m}^{-3}\text{air/mol.m}^{-3} \text{ eau}$ , peut être traité efficacement dans un bioréacteur à membrane. Ergas *et al* (1998) ont pour leur part obtenu des taux d'élimination variant de 28 à 72 % pour traiter un courant gazeux possédant une teneur en toluène de 200 ppm. Leurs résultats montrent que le taux d'élimination obtenu dépend du temps de séjour appliqué.

### 3.5.1.3 Différents types de membranes

On distingue différents types de membranes utilisées : poreuse, dense ou composite.

Les membranes poreuses en polypropylène ou polycarbonate ont des pores d'un diamètre allant de 0,01 à 10  $\mu\text{m}$ . Ces membranes ne sont pas sélectives vis à vis des différents composés chimiques. L'inconvénient de ce type de matériau est l'obstruction possible des pores par les micro-organismes.

Les membranes denses n'ont pas de pores et le transfert de matière dépend de la solubilité du composé et du coefficient de diffusion au travers de la membrane. La cinétique de transfert est alors en générale plus lente que celle obtenue avec une membrane poreuse. Reij (1998)

signale un rapport pouvant aller de 7 pour le propane jusqu'à 1600 pour le propanol entre les taux de transfert obtenus avec une membrane poreuse et une dense.

Les membranes composites sont des membranes poreuses recouvertes en surface d'une fine pellicule de matériau dense. Elles permettent ainsi d'obtenir des taux de transfert élevés côté gaz, tandis que côté liquide, la fine pellicule empêche l'obstruction des pores due à la croissance microbienne (Herrygers *et al*, 2000).

### 3.5.2 Les bioréacteurs à lit mobile

A notre connaissance, les travaux concernant les bioréacteurs à lit mobile appliqués au traitement de gaz sont récents et encore aujourd'hui peu nombreux. Les avantages offerts par l'utilisation de tels systèmes seraient la possibilité de traiter des débits spécifiques de gaz importants, et grâce au mélange intense du support, de favoriser le transfert gaz-biofilm.

#### 3.5.2.1 Description des systèmes

Le terme lit mobile est générique et s'applique aussi bien à des réacteurs à lit fluidisé ou à lit à jet. Ces systèmes se distinguent par le comportement hydrodynamique de la couche. La fluidisation du lit consiste en la mise en suspension uniforme de particules solides par un courant gazeux ascendant. Le régime de fluidisation est alors caractérisé par formation de bulles de gaz qui s'élèvent dans le lit en grossissant par coalescence (figure 10-a).

Dans un lit à jet, une phase diluée de gaz contenant des particules solides s'élève au cœur de la couche à la manière d'un jet. Ce flux ascendant est entouré d'une phase plus dense, dans laquelle les particules solides retombent lentement à proximité des parois (10-b). Ce type de comportement est obtenu avec de grosses particules (diamètre 2,5 – 6,4 mm).

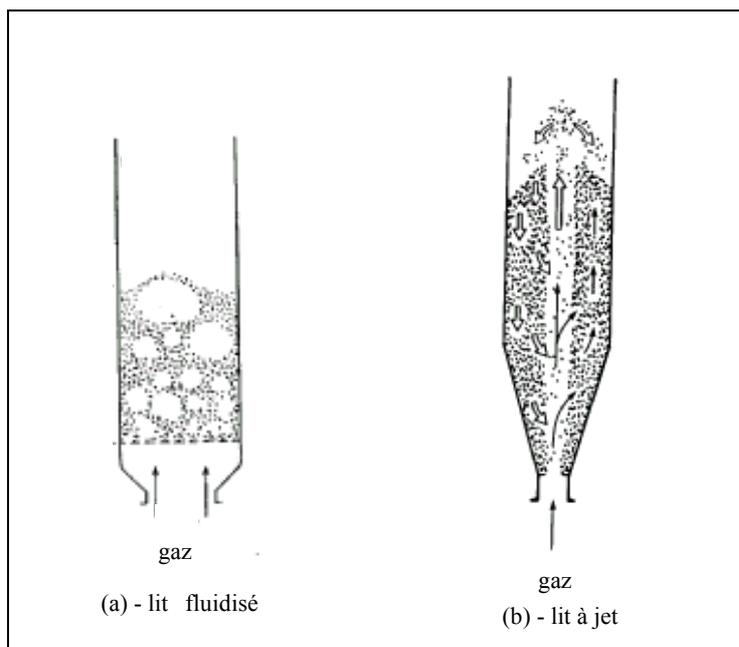


Figure 10. Réacteurs à lit fluidisé et à lit à jet (d'après Kunii et Levenspiel, 1991)

### 3.5.2.2 Evaluation expérimentale des performances

Dans le cas de l'élimination d'ammoniaque, Wright et Raper (1998) ont comparé les performances obtenues dans différents bioréacteurs à lit mobile (lit fluidisé et à jet) et à lit fixe (lit bactérien).

Du fait de la nécessité d'apporter de l'eau indispensable à la survie des micro-organismes, les bioréacteurs à lit mobiles sont triphasiques, Les conditions de mise en œuvre de ces systèmes sont en conséquence plus complexes que dans les réacteurs conventionnels gaz-solide. Les auteurs soulignent que la présence de la phase liquide peut favoriser les phénomènes d'agglomération dans la couche, responsables d'une dégradation de la qualité de fluidisation. Par ailleurs, les collisions entre particules peuvent aussi endommager le biofilm.

Les conclusions de leurs travaux montrent ainsi que le type de particule employé conditionne en grande partie le succès de l'opération. Une très grande variété de matériaux de support ont ainsi été testés : verres, coques de riz, disques et granules en plastiques, gel de silice, tamis moléculaires, perlite, charbon actif, polystyrène. Les caractéristiques de forme, de taille, de densité, la porosité et la capacité de rétention d'eau des particules employées sont les facteurs qui déterminent leur mise en œuvre possible dans un bioréacteur à lit mobile.

Le contrôle de la teneur en eau du lit par humidification du gaz entrant et application directe de vapeur d'appoint enrichie en nutriments est aussi un paramètre influent.

A condition de sélectionner un support approprié, des efficacités de dégradation obtenues sont supérieures à celles observées habituellement dans la pratique industrielle. Des taux d'élimination de 100% pour une charge de  $0,4 \text{ g-NH}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{lit} \cdot \text{h}^{-1}$  ont ainsi été atteints.

## **4. MODELISATION DES BIOREACTEURS**

L'objectif de cette partie est de rendre compte de l'avancement des connaissances vis à vis des phénomènes impliqués dans les bioréacteurs classiques : biofiltre, filtres percolateurs et biolaveur. Ainsi sont présentées successivement les différentes approches théoriques développées pour modéliser ces systèmes. Au travers de cette présentation, les limites de ces modèles, ainsi que les restrictions quant à leur domaine d'application .

### **4.1 Modélisation des biofiltres**

Parmi les modèles développés dans la littérature pour décrire le fonctionnement des bioréacteurs, ceux relatifs aux biofiltres ont fait l'objet jusqu'à présent du plus grand nombre de travaux. Nous décrivons ci-après deux modèles, ceux d'Ottengraph (1986) et de Deshusses (1995), qui sont parmi les plus reconnus et employés.

#### *4.1.1 Modèle d'Ottengraph*

Pour décrire les mécanismes qui régissent le processus de transfert et de dégradation d'un polluant dans un biofiltre, un modèle théorique simple a été initialement proposé par Ottengraph (1986).

Ce modèle est représenté de manière schématique sur la figure 11. Suivant ce modèle, le composé organique diffuse de la phase gazeuse dans la couche de biofilm déposée à la surface d'une particule du garnissage, où il subit une biodégradation aérobie.

Les hypothèses suivantes sont émises :

- La biodégradation a lieu dans la phase liquide qui constitue le biofilm ;
- L'épaisseur du biofilm est faible devant la taille des particules de garnissage, si bien que la surface du biofilm peut être considérée comme plane ;
- L'écoulement du gaz au travers du média filtrant est supposé piston ;

- La phase gazeuse est idéale, et l'on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces chimiques en présence ;
- Le régime est stationnaire ;
- La cinétique de la biodégradation est donnée par le modèle de Monod (1950) déjà présentée au chapitre 3.

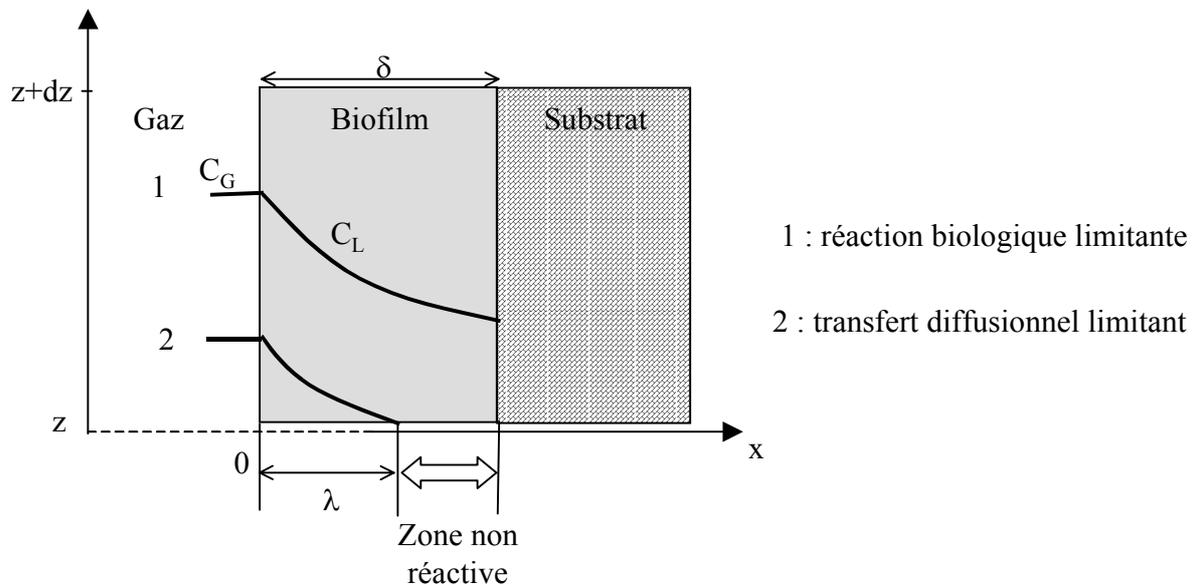


Figure 11. Modélisation des étapes de transfert et de biodégradation en réacteur à film fixe –  $C_G$  et  $C_L$  représentent la concentration en polluant respectivement dans la phase gaz et dans le biofilm.

Le bilan matière établi pour un élément de volume du biofilm s'écrit sous la forme :

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Quantité de composé} \\ \text{accumulé dans le biofilm} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Flux de composé} \\ \text{transféré par diffusion} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Quantité de composé dégradé} \\ \text{par unité de temps} \end{array} \right]$$

$$0 = D \times \left( \frac{d^2 C_L}{dx^2} \right) - R \quad (1)$$

avec :

$D$  : coefficient de diffusion du composé dans la phase liquide ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

$C_L$  : concentration du composé dans la phase liquide ( $mol \cdot m^{-3}$ )

$x$  : distance par rapport à l'interface gaz-biofilm (m)

$R$  : vitesse de la réaction de biodégradation ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ).

Dans le cas où la dégradation biologique ne concerne qu'un seul composé, le modèle de Monod (1950) exprime la vitesse de la réaction par :

$$R = \frac{-dC_L}{dt} = R_{\max} \times \frac{C_L}{(C_L + K_s)} \quad (2)$$

$K_s$  est la constante de Monod ( $\text{mol.m}^{-3}$ ), fonction de la nature du substrat. Pour des substrats carbonés,  $K_s$  varie de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$   $\text{kg.m}^{-3}$  et pour l'oxygène, la constante de Monod vaut  $10^{-4}$   $\text{kg.m}^{-3}$ .

$R_{\max}$  représente la vitesse maximale de dégradation ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ). Elle est fonction de la concentration en microorganismes actifs dans le biofilm, et est définie par :

$$R_{\max} = X \times \frac{\mu_{\max}}{Y} \quad (3)$$

X : concentration des cellules de microbes actifs ;

$\mu_{\max}$  : vitesse maximale de croissance des espèces microbiennes ( $\text{s}^{-1}$ );

Y : coefficient de production cellulaire, sans dimension.

Afin d'intégrer l'équation (1) , plusieurs conditions aux limites doivent être considérées.

- Condition aux limites 1

Elle découle de l'hypothèse selon laquelle la concentration du composé à l'interface du biofilm est en équilibre avec la concentration dans la phase gaz. Soit :

$$C_L^{x=0} = \frac{C_G}{m} \quad (4)$$

où m est le coefficient de distribution correspondant aux fractions massiques du constituant à l'équilibre dans les phases gazeuse et aqueuse.

Dans les conditions pour lesquelles la loi d'Henry s'applique,

$$P = H.C_L \quad (5)$$

où P (atm) est la pression partielle du constituant en phase gaz et H ( $\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$ ) la constante d'Henry, on peut aisément déduire la relation suivante entre le coefficient de distribution m et la constante d'Henry H relatifs au composé considéré :

$$m = \frac{H}{R.T} \quad (6)$$

- Condition aux limites 2

Si l'on considère la biodégradation complète, le gradient de concentration du composé dans le biofilm doit s'annuler. Or, suivant l'ordre de la réaction, le profil de concentration dans l'épaisseur du biofilm évolue différemment.

On distinguera ainsi deux cas. Dans le cas a, lorsque la diffusion contrôle le processus global de biodégradation, il peut exister une zone non réactive dans le biofilm, dans laquelle la concentration du composé à dégrader est nulle. En revanche, dans le cas b, lorsque la réaction biologique est l'étape limitante, la concentration du polluant varie sur toute l'épaisseur du biofilm.

a) *Cinétique d'ordre 1*

Si la concentration en substrat est le facteur limitant de croissance, soit  $C_L \ll K_s$ , la vitesse de disparition suit une loi d'ordre 1 :

$$R = \frac{-dC_L}{dt} = \frac{R_{\max}}{K_s} \cdot C_L \quad (7)$$

Les phénomènes diffusionnels sont d'importance majeure et la diffusion du composé dans le biofilm peut être considérée comme limitante devant la vitesse de la réaction biologique. La seconde condition aux limites s'écrit alors :

$$\frac{dC_L^{x=\delta}}{dx} = 0 \quad (8)$$

La solution de l'équation différentielle (1) avec les conditions aux limites (4) et (8) pour une concentration en biomasse X constante est :

$$\frac{C_L}{C_G / m} = \frac{\cosh\left[\phi_1 \times \left(1 - \frac{x}{\delta}\right)\right]}{\cosh(\phi_1)} \quad (9)$$

avec  $\phi_1 = \delta \times \sqrt{\frac{R_{\max}}{K_s \cdot D}}$  nombre de Thiele.

Par ailleurs, en considérant l'écoulement piston du gaz, le bilan matière sur une tranche dz du bioréacteur s'écrit en fonction du flux de substrat N ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) transféré de la phase gaz dans le biofilm :

$$N = -D \frac{dC_L^{x=0}}{dx} \quad (10)$$

$$-U_0 \frac{dC_G}{dz} = N \times a \quad (11)$$

où a ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) est l'aire spécifique d'échange, caractéristique du garnissage employé.

En intégrant cette équation entre l'entrée et la sortie du biofiltre de hauteur Z, Ottengraph (1986) a montré que l'on a une épuration traduite par :

$$\frac{C_G^s}{C_G^e} = \exp\left(-\frac{a \cdot Z \cdot D}{m \cdot U_0 \cdot \delta} \times \phi_1 \times \tanh \phi_1\right) = (-N_r) \quad (12)$$

où  $C_G^e, C_G^s$  sont les concentrations en polluant respectivement à l'entrée et à la sortie du filtre.

Le nombre sans dimension  $N_r$  correspond au nombre d'unités de réaction.

La constante apparente de vitesse de la réaction globale d'ordre 1,  $K_1$  est définie selon :

$$K_1 = \frac{a.D}{\delta} \times \phi_1 \times \tanh \phi_1 \quad (13)$$

Le rendement d'épuration du réacteur (RE) est alors

$$RE = \frac{(C_G^e - C_G^s)}{C_G^e} = 1 - \exp\left(\frac{K_1 \times Z}{m \times U_0}\right) \quad (14)$$

On peut conclure que le rendement d'épuration est d'autant meilleur que le nombre d'unités de réaction est grand.

### b) Cinétique d'ordre 0

Si la concentration en substrat n'est pas limitante,  $C_L \gg K_m$ , la vitesse de la réaction biologique est d'ordre 0 :

$$R = \frac{-dC_L}{dt} = R_{\max} \quad (15)$$

La concentration du composé dans le biofilm n'a pas d'effet sur la vitesse de dégradation.

Deux situations doivent être différenciées suivant que l'étape limitante est la réaction biologique dans le biofilm (b.1) ou le transfert de matière à l'interface gaz-liquide (b.2).

#### b.1) Limitation par la réaction biologique

La vitesse de biodégradation globale est contrôlée par la vitesse de la réaction biologique si bien que toute l'épaisseur de la couche de biofilm est active. Le transfert de matière par diffusion à l'interface gaz-liquide et dans la biocouche n'est pas limitant. La seconde condition aux limites est alors donnée par l'équation 8.

En supposant la concentration en biomasse  $X$  constante, la solution de l'équation différentielle 1 est :

$$\frac{C_L}{C_G/m} = 1 + \frac{1}{2} \times \frac{[\phi_0^2 (\sigma^2 - 2\sigma)]}{C_G / C_G^e} \quad (16)$$

où  $\phi_0 = \delta \times \sqrt{\frac{R_{\max} \times m}{D \times C_G^e}}$  nombre de Thiele et  $\sigma = \frac{X}{\delta}$ .

On en déduit le flux de substrat transféré à l'interface du biofilm s'écrit :

$$N = -D \frac{dC_L^{x=0}}{dx} = R_{\max} \times \delta \quad (17)$$

En remplaçant l'expression de N dans l'expression du bilan matière dans la phase gaz (équation 4) , on obtient :

$$\frac{C_G^s}{C_G^e} = 1 - \frac{R_{\max} \cdot a \cdot \delta \cdot Z}{U_0 \cdot C_G^e} = 1 - \frac{K_0 \times Z}{U_0 \cdot C_G^e} \quad (18)$$

$K_0$  représente une constante de vitesse apparente d'ordre 0. Finalement le rendement d'épuration dans le réacteur est donné par :

$$RE = \frac{(C_G^e - C_G^s)}{C_G^e} = \frac{K_0 \times Z}{U_0 \times C_G^e} \quad (19)$$

Le rendement d'épuration correspond ainsi au rapport de la capacité épuratoire maximale  $K_0$  sur la charge en polluant à traiter par unité de volume du filtre. L'élimination du composé est totale si  $RE \geq 1$ .

#### b.2) Limitation par la diffusion

Si le transfert diffusionnel est limitant, la longueur de pénétration  $\lambda$  du polluant dans le biofilm est inférieure à l'épaisseur  $\delta$ . La vitesse de dégradation globale est contrôlée par la vitesse de diffusion, la vitesse de la réaction biologique étant supposée très rapide. Cette situation n'est envisageable que pour de faibles concentrations du composé dans le gaz.

L'apparition du zone inactive dans le biofilm est caractérisée par le nombre de Thiele. La valeur critique du nombre de Thiele au delà de laquelle la limitation par la diffusion existe est donnée par :

$$\phi_{cr} = \delta \times \sqrt{\frac{R_{\max} \times m}{D \times C_G^e}} = \sqrt{2} \quad (20)$$

En ce cas, la seconde condition aux limites s'écrit :

$$\frac{dC_L^{x=\lambda}}{dx} = 0 \quad (21)$$

La solution de l'équation différentielle 1 est :

$$\frac{C_L}{C_G/m} = 1 + \frac{1}{2} \times \frac{\left[ \phi_0^2 \cdot \left( \sigma^2 - 2\sigma \times \frac{\lambda}{\delta} \right) \right]}{C_G / C_G^e} \text{ avec } \sigma = \frac{x}{\delta} \quad (22)$$

Puisqu'à  $\sigma = \frac{\lambda}{\delta}$ ,  $C_L=0$ , il est possible de calculer la longueur de pénétration  $\lambda$  :

$$\lambda = \sqrt{2 \times \frac{(D \times C_G^e)}{m \cdot R_{\max}}} \quad (23)$$

La concentration en polluant dans le gaz sortant est donnée par l'équation :

$$\frac{C_G^s}{C_G^e} = \left( 1 - \frac{a \cdot Z}{U_0} \sqrt{\frac{R_{\max} \cdot D}{2C_G^e \cdot m}} \right)^2 \quad (24)$$

Le rendement d'épuration obtenu est:

$$RE = 1 - \left( 1 - \frac{Z}{U_0} \times \sqrt{\frac{K_0 \cdot D \cdot a}{2C_G^e \cdot m \cdot \delta}} \right)^2 \quad (25)$$

En tenant compte de l'expression de  $\phi_{cr}$ , on peut ainsi conclure que l'élimination du composé

est totale si  $\frac{K_0 \times Z}{U_0 \times C_G^e} \geq 2$ .

Dans un filtre biologique, on peut montrer qu'il est raisonnable de supposer que la résistance au transfert côté gaz est négligeable devant celle dans le liquide.

En effet, l'évaluation du nombre d'unités de transfert  $N_0$  :

$$N_0 = \frac{k_G \cdot a \cdot Z}{U_0} \quad (26)$$

où  $k_G$  est le coefficient de transfert partiel côté gaz, estimé à partir des corrélations classiques de la bibliographie (Perry et Green, 1997) en fonction des nombres adimensionnels de Sherwood, Reynolds et Schmidt :

$$Sh = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{k_G \cdot d_p}{D_G}, \quad Re = \frac{\rho_L \cdot U_0 \cdot d_p}{(1 - \varepsilon) \mu_G}, \quad Sc = \frac{\mu_G}{\rho_L \cdot D_G}$$

montre que celui-ci est très élevé.

Pour un filtre d'une hauteur de 1 à 2 mètres, on obtient plusieurs ainsi centaines d'unités de transfert côté gaz alors que le nombre d'unités de réaction est généralement inférieur à 10. En conséquence, on peut conclure que l'équilibre de concentration à l'interface du biofilm est établi.

Parmi les hypothèses du modèle d'Ottengraph, l'inexistence d'éventuelles interactions entre les différentes espèces chimiques présentes (gaz idéal) est l'une des plus restrictives. Dans les conditions opératoires réelles, les interactions en phase gaz peuvent en effet avoir un impact positif ou négatif sur la biodégradation.

Ces interactions peuvent être de différentes sortes :

1. Co-métabolisme : la vitesse de dégradation est augmentée par le mélange multi-composés ;
2. Inhibition croisée : la vitesse de dégradation est ralentie sous l'influence des interactions entre composés
3. Echelonnement vertical : les composés les plus aisément biodégradables sont métabolisés rapidement, dès l'entrée du biofiltre, tandis que les composés les plus difficiles à dégrader traversent la zone d'entrée et sont métabolisés au-delà.

Cependant, récemment, certains auteurs ont proposé de modifier le modèle initial d'Ottengraph pour prendre en compte l'effet inhibiteur dû à la présence d'un co-substrat. Ainsi, l'approche développée par Mohseni et Allen (2000) pour représenter la dégradation d'un mélange méthanol-  $\alpha$ -pinène est basée sur celle d'Ottengraph. La présence de méthanol inhibe la biomasse active pour la dégradation d' $\alpha$ -pinène. Afin de prendre en compte cet effet inhibiteur, un facteur multiplicatif est introduit dans l'expression de la vitesse de dégradation de l' $\alpha$ -pinène représentée par le modèle de Monod. Moyennant cette modification, l'évolution axiale de la concentration des composés dans le biofiltre est correctement simulée.

Une autre limite importante à l'application du modèle d'Ottengraph est l'hypothèse selon laquelle le régime permanent est établi. En effet, dans les cas du traitement d'effluents réels sur des unités d'épuration, la teneur en polluant à l'entrée est rarement stable, mais subit le plus souvent des fluctuations sur une échelle plus ou moins grande. En conséquence, ces unités fonctionnent en régime transitoire.

#### 4.1.2. Modèle de Deshusses

Le modèle proposé par Deshusses *et al.* (1995) repose sur une représentation plus complète et plus sophistiquée des phénomènes par rapport à l'approche initiale d'Ottengraph. Il permet en effet de décrire le comportement d'un biofiltre en régime stationnaire ou transitoire, et a été notamment validé dans le cas de la biodégradation aérobie d'un mélange binaire (méthyl-éthyl-cétone et méthyl-isobutyl-cétone).

Suivant le modèle de Deshusses, le biofiltre est représenté par une succession de compartiments de volume identique, placés en série.

Dans chaque compartiment, on distingue 3 phases :

- La phase gaz, qui s'écoule du haut vers le bas ;
- Le biofilm où diffusent les polluants et où a lieu la bioréaction. Le biofilm est subdivisé en 4 tranches, que l'on suppose chacune parfaitement mélangée.
- Une phase liquide de sorption, inerte, constituée d'eau et dont le volume est proportionnel à la teneur en humidité du média filtrant.

La représentation du biofiltre suivant le modèle de Deshusses est schématisée sur la 12.

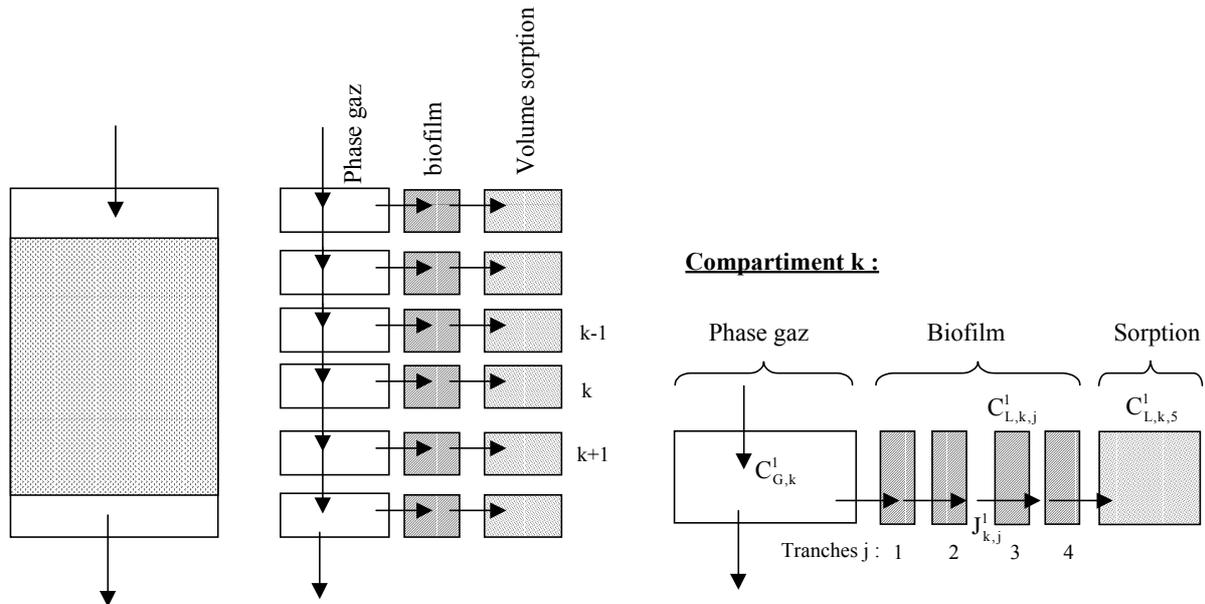


Figure 12. Représentation du biofiltre par le modèle de Deshusses *et al.* (1995).

Par ailleurs, les hypothèses suivantes sont faites :

- La résistance au transfert interfacial gaz – biofilm est négligeable, l'équilibre entre phases est supposé atteint instantanément ;
- Le biofilm est considéré comme une surface plane ;
- Le transport du substrat dans la phase liquide entre deux tranches successives s'effectue par diffusion ;
- Il n'y a pas de croissance de la biomasse dans le biofilm, si bien que les constantes cinétiques de dégradation peuvent être supposées constantes au cours du temps.

Le modèle cinétique de Michaelis-Menten est retenu pour représenter les vitesses de biodégradation compétitives entre deux composés. Pour chaque compartiment, l'expression de la vitesse de dégradation du composé 1 est donnée par :

$$R_{k,j}^1 = \frac{R_{\max 1} C_{L,k,j}^1}{K_{m1} \left( 1 + \frac{C_{L,k,j}^2}{k_2} \right) + C_{L,k,j}^1} \quad (27)$$

où  $R_{k,j}^1$  est la vitesse de dégradation du composé 1 dans la tranche  $j$ , dans le compartiment  $k$  ;

$C_{L,k,j}^1$  et  $C_{L,k,j}^2$  sont respectivement les concentrations des composés 1 et 2 en phase liquide, dans la tranche  $j$  du compartiment  $k$ ;

$K_m^1$  est la constante de Michaelis pour le composé 1 ;

et  $k_2$ , la constante d'inhibition du composé 2.

Les bilans matière pour chaque composé sont formulés en régime dynamique, dans la phase gaz et dans chaque tranche du biofilm, ainsi que dans le volume de sorption. Au niveau du compartiment k, le flux de diffusion de chaque polluant au travers du biofilm, entre deux tranches successives j-1 et j, et à l'interface biofilm-volume de sorption est évalué par différences finies :

$$J_{k,j}^1 = D^1 \left( \frac{dC_{L,k,j}^1}{dx} \right)_{x=0} = D^1 \frac{(C_{L,k,j-1}^1 - C_{L,k,j}^1)}{\delta / N} \quad (28)$$

où  $J_{k,j}^1$  est le flux net de diffusion du composé 1 entre la tranche j-1 et la tranche j, dans le compartiment k ;

$D^1$  est le coefficient de diffusion du composé 1 dans la phase liquide ;

$\delta$  est l'épaisseur du biofilm ;

et N le nombre de tranches constituant le biofilm (ici, 4).

A l'interface gaz-biofilm, le flux de diffusion s'exprime de façon analogue, en considérant une différence de concentration dans la tranche 1 par rapport à celle à l'équilibre :

$$J_{k,j}^1 = D^1 \frac{(C_{L,k,0}^1 - C_{L,k,1}^1)}{\delta / N} \quad (29)$$

où  $C_{L,k,0}^1$  représente la concentration du composé 1 en phase liquide en équilibre avec la phase gaz. Si  $H^1$  ( $\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est la constante d'Henry du composé 1 dans le système eau-air, on en déduit :

$$C_{L,k,0}^1 = R.T \times \frac{C_{G,k}^1}{H^1} \quad (30)$$

$C_{G,k}^1$ , la concentration du composé 1 dans la phase gaz, dans le compartiment k considéré.

Bien que de nombreuses hypothèses simplificatrices aient été émises, le modèle proposé par Deshusses peut permettre de prédire correctement les efficacités d'élimination des biofiltres en régime instationnaire, vis à vis des différents composés en présence, à condition cependant de connaître a priori certains paramètres tels que les coefficients de diffusion de chaque composé dans le biofilm, l'épaisseur du biofilm, les coefficients d'inhibition et les constantes cinétiques. Or, ces paramètres sont souvent difficilement accessibles par la mesure. En conséquence, dans la pratique, le dimensionnement des biofiltres repose le plus souvent sur

l'expérience acquise sur les unités industrielles déjà construites ou des résultats d'essais conduits sur unités pilote.

#### 4.2 Modélisation des filtres percolateurs

Bien que le modèle d'Ottengraph (1986) décrit précédemment ait initialement été élaboré pour représenter les mécanismes de transfert et de biodégradation impliqués dans un biofiltre, certains auteurs suggèrent que son application peut aussi être étendue aux filtres percolateurs (Migaud, 1996).

Rappelons en effet, que dans un biofiltre ou un lit percolateur, la biomasse est immobilisée dans le biofilm entourant les particules de garnissage. Ainsi pour ces deux systèmes, on peut considérer que les processus de diffusion et de consommation biologique du substrat dans le biofilm sont similaires.

Cependant, la phase aqueuse est circulante dans le filtre percolateur alors qu'elle est fixe dans un biofiltre. En conséquence, il peut apparaître une résistance au transfert de matière supplémentaire entre la phase gaz et le biofilm, qui correspond à la diffusion du polluant dans la phase aqueuse non active.

Hartmans et Tramper (1991) considèrent ainsi que la résistance globale au transfert de matière externe se déduit de la somme de trois résistances partielles placées en série :

- La résistance gaz-liquide, côté gaz, qui rend compte du gradient de concentration dans la phase gaz et à l'interface gaz-liquide  $\frac{1}{k_G}$  ;
- La résistance au transfert dans la phase aqueuse qui implique un gradient de concentration entre l'interface gaz-liquide et le liquide  $\frac{1}{k_L}$  ;
- La résistance au transfert dans le biofilm, côté liquide qui se traduit par un gradient de concentration entre la phase liquide et l'interface liquide-biofilm  $\frac{1}{k_s}$ .

Cependant, étant donnée la difficulté à estimer la valeur de  $k_s$ , ces auteurs négligent cette résistance au transfert supplémentaire. Les coefficients d'échange  $k_G$  et  $k_L$  étant estimés à partir des corrélations classiques de la bibliographie (Perry et Green, 1997), le coefficient global de transfert côté externe se déduit par :

$$\frac{m}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{m}{k_L} \quad (31)$$

L'approche développée pour modéliser l'élimination de dichlorométhane dans un filtre percolateur devient ainsi comparable à celle proposée par Ottengraph (1986), sauf que la concentration à l'interface du biofilm est prise égale à celle calculée dans la phase aqueuse, en tenant compte de la résistance au transfert externe.

Le modèle développé ultérieurement par Alonso et al (1999) constitue une variante améliorée du modèle précédent. De manière analogue, trois phases distinctes sont considérées dans le bioréacteur : la phase gaz, la phase liquide et le biofilm. Ce modèle permet en outre de prendre en compte l'effet de la non uniformité de la population bactérienne, une fraction de la biomasse étant active, l'autre non. Ce modèle a été validé dans le cas de la dégradation de diethyl-ether dans un lit bactérien constitué d'un matériau d'origine naturelle ( celite, 6mm-R635 Bio Catalyst Carrier).

### **4.3 Modélisation des biolaveurs**

Le développement de bases théoriques aptes à décrire le fonctionnement des biolaveurs a été relativement peu abordé dans la littérature (Kennes et Thalasso, 1998).

En effet, dans les biolaveurs, on considère le plus souvent que les deux opérations d'absorption et de biodégradation sont réalisées séparément. Le transfert des polluants de la phase gaz vers la phase liquide est effectué dans la colonne de lavage tandis que la biodégradation a lieu essentiellement dans le bassin de régénération. Ainsi, la modélisation du biolaveur s'effectue en deux étapes. La première fait appel aux principes de dimensionnement classiques du génie de procédés pour le calcul des unités de lavage physico-chimique, tandis que la seconde utilise les concepts de la bio-ingénierie pour modéliser le bioréacteur. Dans de nombreux cas, cette approche simplifiée de la modélisation d'un biolaveur sera satisfaisante, à condition cependant que l'on puisse considérer que la consommation de substrats dans la colonne de transfert est bien plus faible que celle dans le bassin.

Suivant cette approche, Ottengraph (1986) propose une description détaillée de la modélisation d'un biolaveur. Signalons que l'on trouve dans la bibliographie quelque variantes du modèle d'Ottengraph (1986), telles que le modèle développé par Overcamp (1992) qui considère un absorbeur multi-étagé. Cependant, les hypothèses retenues demeurent pour l'essentiel identiques à celles décrites ci-après.

- *Colonne d'absorption*

A la traversée de la colonne, le gaz et le liquide sont supposés en écoulement piston. Le transfert de matière est représenté par la théorie du double film (Lewis et Witman, 1924). Suivant cette théorie, un coefficient global de transfert  $K_L$  est défini :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{m_i \cdot k_G} \quad (32)$$

$k_L$  et  $k_G$  représentent respectivement les coefficients de transfert partiel du composé  $i$ , respectivement dans la phase gaz et dans la phase liquide.  $m_i$  est le coefficient de distribution du composé  $i$  à l'équilibre entre l'air et l'eau, supposé constant dans le domaine opératoire étudié, et qui peut être déduit de la loi d'Henry.

Ainsi, sur un élément de volume de la colonne compris entre deux tranches de côte  $z$  et  $z+dz$ , le flux de matière transféré  $dN_i$  s'exprime en fonction du coefficient global d'échange  $K_L$ , de l'aire interfaciale du garnissage  $a$ , de la section droite de la colonne  $S$  et de la différence de potentiel d'échange  $\Delta C$ :

$$dN_i = K_L \cdot a \cdot S \left( \frac{C_{Gi}}{m_i} - C_{Li} \right) \cdot dz \quad (33)$$

Par ailleurs, le bilan matière partiel du composé  $i$  entre l'entrée un niveau quelconque dans la colonne de lavage s'exprime par :

$$N_i = Q_G (C_{Gi}^e - C_{Gi}) = Q_L (C_{Li} - C_{Li}^e) \quad (34)$$

où  $N_i$  représente la quantité de composé  $i$  transféré depuis l'entrée;

$Q_G$ ,  $Q_L$ , les débits volumiques respectivement de la phase gaz et de la phase liquide ;

$C_{Li}^e$ ,  $C_{Gi}^e$ , les concentrations du composé  $i$  dans les courants liquide et gazeux à l'entrée de la colonne.

L'équation précédente peut encore être mise sous la forme :

$$\Delta C = \Delta C^e - \frac{N_i}{Q_L} (P - 1) \quad (35)$$

$$\text{où } P = \frac{Q_L}{m_i \cdot Q_G}$$

$P$  représente le rapport des pentes de la droite opératoire et d'équilibre.

Des équations précédentes on peut facilement en déduire :

$$-\frac{d\Delta C}{\Delta C} = K_L \cdot a \cdot S \cdot \frac{\Delta C^e - \Delta C}{N_i} \quad (36)$$

L'intégration de l'équation précédente sur toute la hauteur  $Z$  de la colonne permet de calculer la quantité de composé  $i$  transféré dans la phase liquide entre l'entrée et la sortie :

$$N_i^s = K_L \cdot a \cdot S \cdot Z \cdot \Delta C_{ml} \quad (37)$$

$\Delta C_{ml}$  représente la moyenne logarithmique de la différence de potentiel d'échange :

$$\Delta C_{ml} = \frac{\Delta C^e - \Delta C^s}{\ln\left(\frac{\Delta C^e}{\Delta C^s}\right)} \quad (38)$$

#### - Bioréacteur

Le bioréacteur est assimilé à un réacteur parfaitement agité continu (R.A.C.), dans lequel on suppose que la vitesse de dégradation microbienne est limitante. Pour le composé  $i$ , la vitesse de consommation du substrat  $R_i$  par unité de volume dans le bioréacteur est donnée par le modèle de Monod (1950).

Pour une concentration en oxygène suffisamment élevée, telle que l'on puisse considérer qu'elle n'a pas d'influence sur la vitesse de biodégradation, un bilan matière entre l'entrée et la sortie du réacteur conduit à l'expression de la quantité de polluant dégradé par unité de temps  $r_i$  :

$$r_i = R_i \times V_R \quad (39)$$

où  $V_R$  représente le volume de boues activées dans le réacteur.

En considérant que l'installation globale de biolavage comprenant la colonne de transfert et le bioréacteur fonctionne en régime permanent, il vient :

$$N_i^s = r_i \quad (40)$$

Les équations 36, 40 et 41 constituent ainsi les équations de base pour calculer les performances d'un biolaveur. Notons que ce modèle repose à priori sur l'hypothèse suivant laquelle les mécanismes diffusionnels dans le bioréacteur sont très rapides. Néanmoins, pour de très fortes concentrations de biomasse, le régime diffusionnel peut s'établir et contrôler la cinétique de dégradation.

Par ailleurs, l'équation précédente n'est valable que si l'on peut raisonnablement négliger la quantité de substrat dégradé au niveau de la colonne de transfert. La transformation biologique des composés dans la colonne d'absorption conduit à une diminution de leur concentration en phase liquide, ce qui a pour effet d'accroître leur vitesse de transfert. Afin de prendre en compte ce phénomène, certains auteurs (Le Cloirec *et al*, 1998) suggèrent d'introduire dans l'expression du flux de transfert sur un élément de volume de la colonne  $dN_i$ , un coefficient d'accélération  $E$  qui dépend des conditions de biodégradation :

$$dN_i = K_L \cdot a \cdot S \cdot E \cdot \Delta C \cdot dz \quad (41)$$

## **5. REALISATIONS INDUSTRIELLES**

La plupart des réalisations à l'échelle industrielle des unités biologiques d'épuration d'air impliquent les procédés conventionnels précédemment décrits : biofiltres, lits bactériens, et biolaveurs. Une synthèse bibliographique donnant des exemples d'applications de ces procédés couvrant différents secteurs industriels et domaines d'utilisation est présentée dans ce qui suit. En préambule, une analyse concernant les critères technico-économiques qui déterminent le choix d'une technologie de traitement biologique est effectuée.

### **5.1 Choix d'une technologie de traitement**

Il est évident que le choix d'un système de traitement de l'air est multi-critères et qu'en fonction de paramètres prépondérants objectifs ou subjectifs, un traitement sera retenu par le décideur (cf. Chapitre 2). Cependant, les biotechnologies présentent un intérêt certain dans l'épuration des émissions gazeuses. Aussi afin de développer et d'affiner les critères de choix, les avantages et inconvénients des différents procédés ainsi que leurs coûts sont présentés plus en détail dans ce paragraphe.

#### **5.1.1 Comparaisons techniques des bioprocédés**

Au travers de la description des conditions d'application des procédés de bioépuration conventionnels, il apparaît que l'un des critères majeurs à prendre en compte pour effectuer le choix d'une technologie est l'hydrosolubilité du ou des composés à dégrader.

Kok (1992) propose ainsi un diagramme préconisant le bioprocédé adapté en fonction du coefficient de partage air-eau du composé et de sa concentration (figure 13) .

Dès lors, on constate que parmi les trois biotechnologies traditionnelles, la biofiltration est communément employée à l'échelle industrielle, car elle peut être appliquée à des composés faiblement solubles. En particulier, cette technologie est appropriée pour traiter des effluents contaminés par des mélanges de COV et composés volatils soufrés qui possèdent une faible solubilité dans l'eau. Bien que les technologies plus récentes comme les bioréacteurs à membrane ou les biolaveurs avec utilisation de solvant soient prometteuses pour l'abattement des composés organiques soufrés, il n'y a pas eu à notre connaissance d'exemple d'utilisation dans ce domaine (Herrygers, 2000).

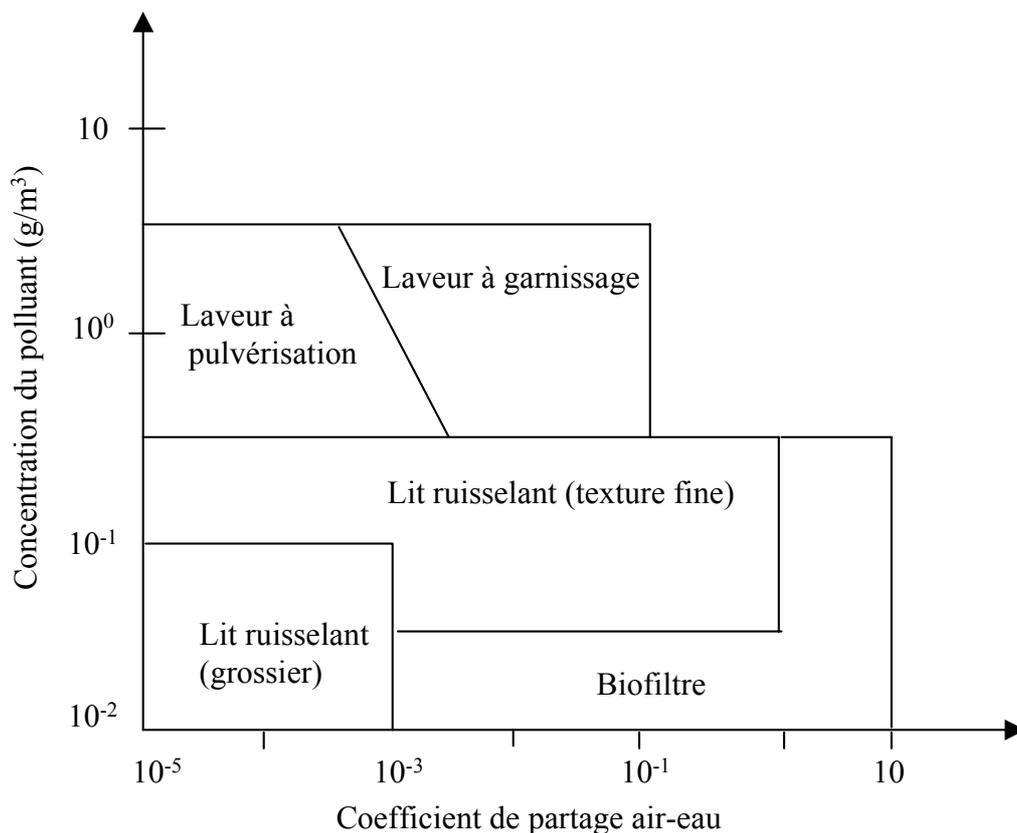


Figure 13 : Domaine d'application des bioprocédés conventionnels (d'après Kok, 1992)

BIOFILTRE	FILTRE A RUISSELLEMENT	BIOLAVEURS
<b>AVANTAGES</b>		
Opération simple	Opération simple	Contrôle commande possible
Dégradation des composés faiblement solubles	Utilisable pour les faibles concentrations	Transfert de masse important
Réduction des odeurs	Contrôle du pH	Haute concentration en polluant
	Addition possible de substrat	Système stable
		Addition possible de substrat
<b>DESAVANTAGES</b>		
Faible vitesse	Contrôle du procédé limité	Maintenance et traitement aval
Concentration faible de polluant	Chemins préférentiels	Production de biomasse
Contrôle de procédé difficile	Temps de service limité	Nettoyage du garnissage
Chemins préférentiels	Excès de biomasse possible	Eau usée
Temps de service limité		
Excès de biomasse possible		

Tableau 3 : Avantages et désavantages des différents bioprocédés (adapté d'Edwards et Nirmalakhandan, 1996)

D'autres considérations techniques sont également à prendre en compte. En particulier, il existe souvent un compromis à définir entre la possibilité de contrôle des paramètres

opératoires (température, pH, humidité) qui optimise les performances du système, et la simplicité de mise en œuvre. Le tableau 3 rassemble pour les trois traitements biologiques, le biofiltre, le filtre percolateur et le biolaveur, leurs avantages et inconvénients spécifiques.

Enfin, la nécessité d'effectuer des opérations de traitement des effluents en amont, destinées par exemple à humidifier le filtre ou à abaisser la concentration d'un composé toxique pour l'activité microbienne ou faiblement hydrosoluble, doivent être inclus dans les critères de choix. Il en est de même pour les traitements en aval des eaux usées ou des boues excédentaires générées par les laveurs biologiques et les lits percolateurs.

### 5.1.2 Comparaison au plan économique

Les coûts d'investissement et de fonctionnement des procédés de biolavage sont généralement supérieurs à ceux d'un biofiltre ou d'un filtre percolateur. Pour un biofiltre en effet, le coût d'exploitation est faible puisqu'il correspond seulement à celui de l'électricité nécessaire aux équipements mécaniques pour la circulation des gaz et le brassage, et au changement du matériau filtrant, tous les 2 à 5 ans.

Leson et Winer (1991) ainsi que Diks (1992) rapportent des coûts pour des procédés de biofiltration et de biolavage utilisés en traitement d'air. Le tableau 4 donne quelques valeurs pour ces deux procédés.

Coûts	Biofiltre	Biolaveur
Investissements (euro/m <sup>3</sup> /h)	2 – 5	5 - 20
Fonctionnement (euro/1000 m <sup>3</sup> ) dont consommation électrique	0,2 – 0,3	1 - 2
en kW/1000 m <sup>3</sup>	1,8 – 2, 5	
en euro/1000 m <sup>3</sup>	0,1 – 0,2	

Tableau 4 : Gamme de coûts de fonctionnement et d'investissement d'un biofiltre

Kok (1992) propose un graphe représentant les évolutions des coûts d'un biofiltre et d'un biolaveur en fonction de la concentration des polluants à dégrader. La figure 14 présente cette comparaison avec un traitement thermique par incinération. La biofiltration utilisable dans une gamme de concentration faible, est le système le plus économique. A de fortes teneurs en polluants, l'incinération et le biolavage ont des niveaux de coût comparables.

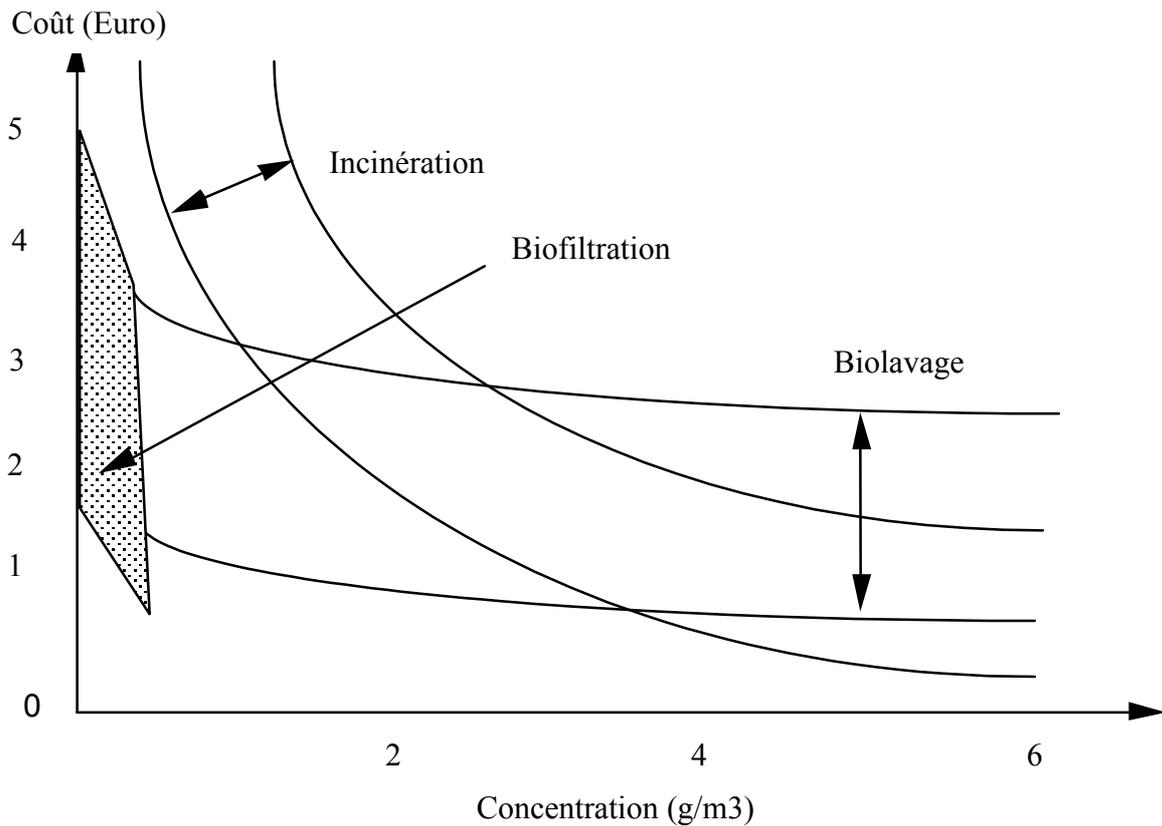


Figure 14 : Coût de traitement (fonctionnement) de différents procédés biologiques en fonction de la concentration du gaz à traiter (d'après Kok, 1992)

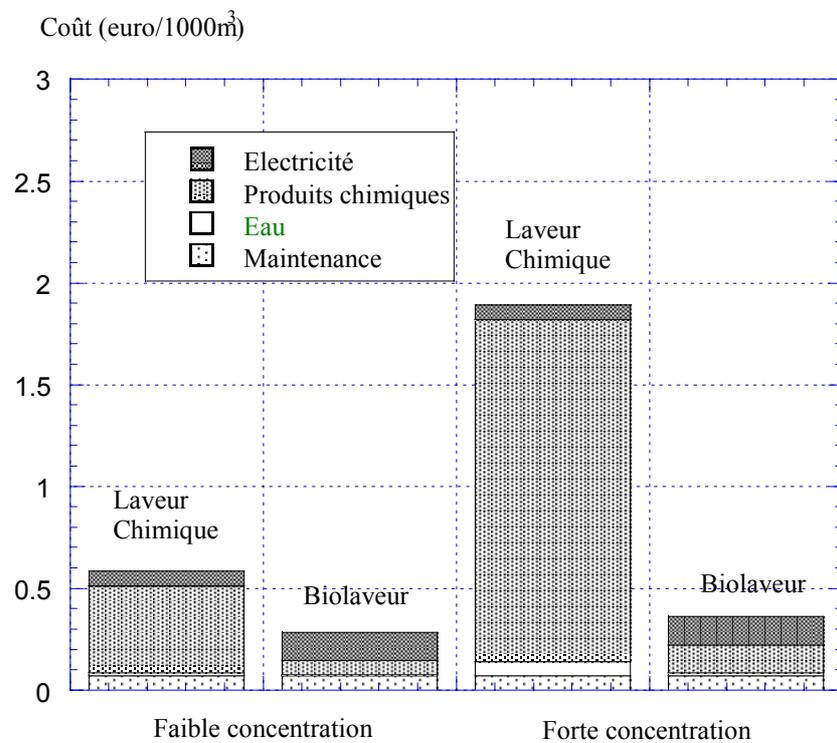


Figure 15 : Coûts comparatifs de fonctionnement d'un biolaveur et d'un laveur chimique (d'après Hansen et Rindel, 2000)

Utilisant la même méthodologie, Hansen et Rindel (2000) comparent les coûts de fonctionnement de laveurs chimiques à la soude et de biolaveurs permettant d'abattre des concentrations variables d'H<sub>2</sub>S de 10 mg/m<sup>3</sup> et de 50 mg/m<sup>3</sup>. La figure 15 donne les comparaisons des frais engagés. Il faut noter que si, à faible concentration, les coûts des deux procédés sont comparables, il n'en est pas de même lorsque le taux d'hydrogène sulfuré dépasse 50 mg/m<sup>3</sup>. A ce niveau, le poids du coût des produits de neutralisation, en l'occurrence NaOH, devient très important.

Dans le cas spécifique de la réduction des émissions odorantes d'élevage, Scotford *et al.* (1996) présentent un modèle de calcul des coûts de traitement d'air. Cette approche est basée sur le fait que le produit du temps de contact dans le biofiltre et de la surface du garnissage est constante. Les évaluations de coûts sont fonction du nombre d'animaux d'élevage. Pour un biofiltre, le montant des frais d'investissements et de fonctionnement est minimum pour 5000 animaux. Les frais de construction sont d'environ 120 euro/m<sup>2</sup>. Le tableau 5 donne l'évolution des prix pour un biofiltre utilisé pour un élevage de poulets.

Nombre de poulets	5000	10 000	15 000	20 000
Construction (euro/an)	5 640	7 600	9 450	11 400
Garnissage (euro/an)	1 370	2 900	4 100	5 800
Energie (euro/an)	150	450	1 500	2 900

Tableau 5 : Coût annuel d'un biofiltre utilisé pour le traitement de l'air de ventilation d'un élevage de poulets

## 5.2 Exemples de réalisations industrielles

### 5.2.1 Les biofiltres

Réservée à l'origine au traitement de gaz odorants issus des unités de traitements d'eaux usées, et aux opérations de compostage et de fabrication d'enduits, la mise en œuvre de la biofiltration a été étendue au traitement des effluents de l'industrie chimique, agro-alimentaire, pharmaceutique. Grâce à sa capacité à traiter à la fois les composés odorants et les COV contenus dans des larges volumes d'air, à faibles concentrations, ses applications tendent actuellement à être de plus en plus diversifiées.

Ainsi, en Europe, Fouhy (1992) reporte que plus de 600 unités de production chimique utilisent les biofiltres pour désodoriser et traiter leurs effluents gazeux. En Allemagne, 80 %

des unités d'épuration d'eau font appel à des procédés biologiques pour traiter les odeurs et les COV, et 59 % de celles-ci utilisent la biofiltration.

Le tableau 6 recense les filières de production industrielle, agro-alimentaire ou de retraitement pour lesquelles en Europe, la biofiltration a été reconnue comme une technique performante.

Production d'adhésifs	Grillage de café, de coca	Unités de traitement d'eaux industrielles ou municipales Compostage Extraction de gaz de sols
Opérations d'enrobage	Production d'arômes, de parfums	
Revêtement de films	Alimentation pour animaux	
Production et stockage de produits chimiques	Procédés du tabac	
Fonderies	Friture de poisson	
Imprimerie	Abattoirs	
Recyclage d'huiles usées		

Tableau 6: Exemples d'applications réussies de la biofiltration (d'après Wani et al, 1992).

Wani *et al* (1997) reportent que les travaux de recherche ont montré que sur 189 composés classés comme polluants dangereux dans l'air (U.S Clean Air Act Amendment), 60 d'entre eux pouvaient être traités avec succès par la biofiltration .

Les nouveaux secteurs d'application pour lesquels la biofiltration est actuellement en phase de développement sont la fabrication du papier, les procédés pétrochimiques et le transport du pétrole, la transformation du bois, et la remédiation de sites.

On trouve dans la bibliographie un grand nombre d'exemples de réalisations industrielles des biofiltres. Des taux d'élimination supérieurs à 95% pour le traitement des odeurs et COV aisément biodégradables sont fréquemment reportés, démontrant l'efficacité de cette technologie. Le tableau 7 donne des exemples d'applications industrielles.

Amirhor *et al* (1995) décrivent l'utilisation d'un biofiltre pour la désodorisation d'une unité de compostage. Cette unité émet principalement de l'ammoniac et des composés soufrés volatils réduits. Le garnissage du biofiltre a une surface 549 m<sup>2</sup> pour une hauteur de 0,91m. Il est constitué d'un mélange composé de 25% d'écorces de paillis, 50% de copeaux de bois, et 25% de tourbe fibreuse. Sa surface est recouverte de 0,15 m d'écorces de paillis. L'air à traiter traverse le biofiltre avec une vitesse de 73 m/s. Les conditions opératoires et les performances de cette unité sont précisées dans le tableau 7.

Situation	Temps de séjour (s) - Vitesse (m/h) - Débits gazeux (m <sup>3</sup> /h)	Substrat	Capacité épuratoire (g/m <sup>3</sup> <sub>air</sub> /h) - Efficacité (%)	Référence
Agro-alimentaire	20- 180 m/h - 40000 m <sup>3</sup> /h	toluène	30 g/m <sup>3</sup> /h	Don (1986)
Fonderie	30s - 330 m/h - 40000 m <sup>3</sup> /h	benzène	2,3 g/m <sup>3</sup> /h	Don (1986)
peinture	40s - 120 m/h - 11700 m <sup>3</sup> /h	solvants organiques	220 g/m <sup>3</sup> /h	Don (1986)
chimie		éthanol, butyr-aldéhyde, styrène	99% 99% -	Bohn (1992)
Usine de transfor- mation du bois	[4080-9180 ]m <sup>3</sup> /h	VOC (benzène, alcools, aldéhydes, acides organiques)	93%	Langseth et Pflum (1994)
Atelier de presse d'imprimerie	30000 m <sup>3</sup> /h	éthanol, toluène acétate d'éthyl, acétate de n-propyl, acétone, MEC.	70-90%	Campbell et Connor (1997)
Unité de compostage	40000 m <sup>3</sup> /h	ammoniac, diméthylsulfide	>97% 61-72%	Amirhor <i>et al</i> (1995)
Site d'enfouissement		NH <sub>3</sub> hydrocarbures non méthaniques	89-96% 84-86%	Kapahi et Gross (1995)
Station d'épuration	15000 m <sup>3</sup> /h	sulfure d'hydrogène, méthyl sulfure, ammoniaque	10 g/m <sup>3</sup> /h	Bonnin <i>et al</i> (1993)

Tableau 7: Exemples d'unités industrielles de traitement d'air par biofiltration.

Dans le cas de traitement de mélanges, le problème de la différence de biodégradabilité des composés peut être résolu par la mise en œuvre d'un biofiltre multi-étagé. Kuiper et al (1987) donne un exemple de l'application de ce procédé (procédé BIOTON) pour traiter un mélange acétone – chlorure de méthylène. Le premier étage,ensemencé avec des boues activées, assure la dégradation de l'acétone. Le second étage estensemencé avec une souche pure *Hyphomicrobium sp.*, et tamponné pour permettre l'élimination de l'acide formé et la dégradation du chlorure de méthylène.

Plus récemment, une étude a été menée pour évaluer la capacité épuratoire et la flexibilité du procédé BIOTON dans un atelier de presse d'imprimerie (Campbell et Connor, 1997). Deux biofiltres sont placés en série pour traiter des mélanges de solvants dont la composition varie en fonction de l'encre employée sur la presse. Outre les variations de la composition des mélanges traités, le système de biofiltration est soumis aux arrêts de fonctionnement de l'atelier. Les filtres sont constitués d'un mélange de compost de champignons, de charbon actif, de chaux et de billes de polystyrène. Les conditions de fonctionnement sont décrites dans le tableau 7. Il n'a pas été observé d'effet retard sur les performances du biofiltre dû aux

interruptions de fonctionnement ou aux variations soudaines de composition des effluents. En revanche, la nature du mélange de solvants a une influence sur les taux d'élimination. En particulier, le toluène apparaît avoir un effet inhibiteur et sa présence en quantité majoritaire dans l'effluent diminue substantiellement l'efficacité globale de la dégradation. Enfin, pour obtenir des taux d'élimination suffisants, il est nécessaire de maintenir une humidité du filtre élevée, comprise entre 40 et 60%.

### 5.2.2 Les filtres percolateurs

Comparés à la biofiltration, cette technologie est beaucoup moins développée à l'échelle industrielle. En Europe, la commercialisation de tels systèmes est en effet récente et ne date que du début des années 90.

Le tableau 8 rassemble quelques exemples de mise en œuvre industrielle de lits bactériens appliqués au traitement d'air.

Fried et al (1995) se sont intéressés aux performances de lits bactériens dans des réacteurs à l'échelle semi-pilote (100 litres). L'influence de la solubilité des COV, ainsi que du type de garnissage employé sur l'efficacité de traitement a été particulièrement étudiée. Les auteurs observent une corrélation directe entre les vitesses de dégradation des composé étudiés (acétate d'éthyle, toluène, heptane) et la constante de Henry. En revanche, pour les garnissages utilisés ( éléments en polyéthylène, céramique et mousse de polyuréthane) aucun effet notable de la surface spécifique ou du degré de vide sur l'efficacité de traitement n'a été observé. La taille des pores apparaît avoir une grande influence sur la tendance au colmatage du filtre.

Situation	Temps de séjour (s) / Vitesse (m/h)	Substrat	Capacité épuratoire (g/m <sup>3</sup> /h)	Référence
Circuits imprimés	300-400 m/h	isopropanol, acétone	100 g/m <sup>3</sup> /h	Itga et Murgue-Seigle (1994)
Station d'épuration	7s / 400 m/h	H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , méthylsulfure	20 g/m <sup>3</sup> /h	Bonnin <i>et al</i> (1993)
Assainissement	4s / 430 m/h	H <sub>2</sub> S	64 g/m <sup>3</sup> /h	Martin et Gagnic (1993)
Réseau d'égouts	300 m/h	H <sub>2</sub> S, mercaptans	35 g/m <sup>3</sup> /h	OTV (1993)

Tableau 8 : Exemples de mise en œuvre industrielle de filtres percolateurs.

### 5.2.3 Les biolaveurs

Le lavage biologique est, comparé à la biofiltration, très peu utilisé au plan industriel. Les raisons qui peuvent orienter le choix vers cette technique sont la très faible perte de charge rencontrée dans ce type de procédé, sa capacité à absorber de fluctuations de débit ou de concentration dans le cas de composés hydrosolubles, la facilité de contrôle des paramètres tels que le pH ou la densité cellulaire.

Situation	Paramètres (nombre d'étages, débit gaz, temps de contact )	Substrat	Capacité épuration (g/m <sup>3</sup> /h) Efficacité (%)	Référence
Peinture	2 étages 35000-60000 m <sup>3</sup> /h	butyl glycol, nbutanol, ethyl glycol, isobutanol, xylène	>99% >99% 93% 60%	Shippert (1987)
Fabrication d'abrasifs	1 étage : lavage chimique 2 <sup>ème</sup> étage : biolavage 36000 m <sup>3</sup> /h	ammoniacque, formaldéhyde phénol	>99% 86% 94%	Schroeder (1987)
biogaz	6j	H <sub>2</sub> S	80 g/m <sup>3</sup> /h	Buisman (1993)
Biogaz		H <sub>2</sub> S	>99%	Nishimura <i>et al.</i> (1997)
Agro-alimentaire	25000m <sup>3</sup> /h 7h	odeurs amines		Niels et Rindel ( 1992)
Station d'épuration	50000m <sup>3</sup> /h 1 à 4h	amines composés soufrés hydrocarbures		Fukuyama et Inoue (1986)

Tableau 9 : Exemples d'installations industrielles de biolavage.

On trouve des biolaveurs sur des sites d'équarissage, dans les industries de peinture, dans les fonderies, sur les unités de traitement d'eaux usées ou de traitement thermique de boues de stations d'épuration. Quelques exemples d'application des biolaveurs à l'échelle industrielle sont présentés dans le tableau 9.

Nishimura *et al.* (1997) ont mis au point un biolaveur au niveau d'une station d'épuration d'eaux usées d'une industrie agro-alimentaire. Le contacteur est une tour à plateaux (13 plateaux) ayant un volume de 3 m<sup>3</sup>. La solution de lavage, contenant une boue activée, est recirculée à un débit de 23 m<sup>3</sup>/h. Le réacteur biologique a un volume de 550 m<sup>3</sup>. Les caractéristiques du biogaz à traiter sont mentionnées dans le tableau 10.

Débit moyen	40 m <sup>3</sup> /h
CH <sub>4</sub>	80 %
CO <sub>2</sub>	20 %
H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> )	424 – 3535 mg/m <sup>3</sup>

Tableau 10 : Composition du biogaz à épurer par biolavage (d'après Nishimura *et al.*, 1997)

Les résultats d'élimination d'hydrogène sulfuré sont présentés sur la figure 16. Les auteurs ont constaté que la concentration d'hydrogène sulfuré en sortie était toujours inférieure à 28 mg/m<sup>3</sup> (efficacité supérieure à 99 %). De plus, ils n'ont pas rencontré de problème d'encrassement.

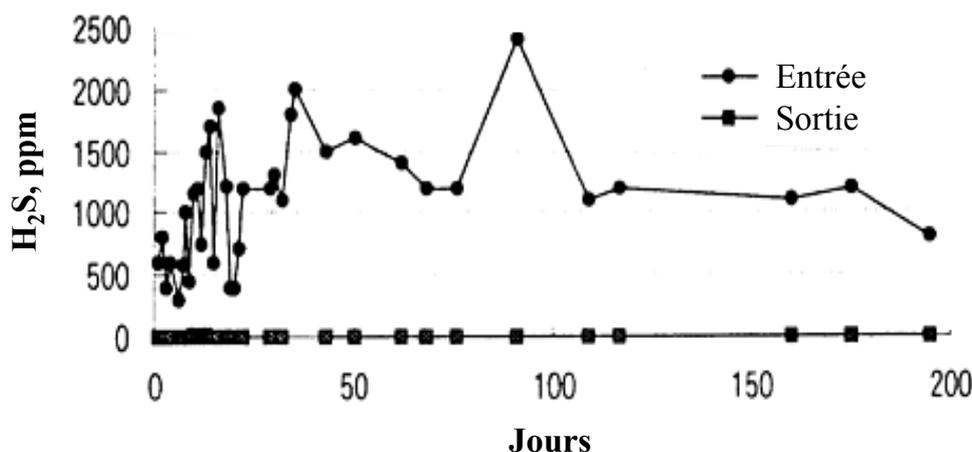


Figure 16. Elimination d'hydrogène sulfuré par biolavage (d'après Nishimura *et al.*, 1997).

Schippert (1987) a étudié un système de désodorisation d'effluents d'équarrissage mettant en œuvre deux laveurs biologiques en série. L'effluent admis sur les deux biolaveurs proviennent des ateliers (lessiveurs, installations de broyage, extraction de graisse, séchage pour séparation de graisse et de poussière de farine). Afin d'abaisser les concentrations en polluants à des niveaux acceptables pour le bioprocédé, un prétraitement est effectué dans une tour de lavage physico-chimique de 1,8 m de diamètre et d'environ 5 m de hauteur. Les tours de lavage biologique ont une hauteur de 8 m et un diamètre de 2,4 m. Le premier réservoir d'activation a un volume de 6 m<sup>3</sup> et un pH réglé à 5-6 par ajout d'acide sulfurique. Le second réservoir, d'une capacité de 4 m<sup>3</sup>, est réglé à un pH de 8-9 par ajout de soude. Pour chacun des bacs, un ajout de phosphate est effectué. De plus, les boues sont décantées avant leur recirculation dans la tour de lavage. Les quantités d'eaux usées rejetées sont de 0,1 m<sup>3</sup>/h par biolaveur.

Le débit d'air à traiter est de 40 000 m<sup>3</sup>/h, la température d'entrée variant entre 20 et 40°C. .  
 Les caractéristiques de l'effluent avant et après traitement sont données dans le tableau 11.

Composé	Air brut	Air épuré
Hydrogène sulfuré	max. 0,8 kg/h	< 0,004 kg/h
Ammoniac	max. 2,0 kg/h	< 0,04 kg/h
Odeur	1000 à 2000 unités d'odeur	50 à 100 u.o.
Température	20 à 40°C	10 à 30°C

Tableau 11 : Caractéristiques des effluents issus d'une unité d'équarrissage en amont et en aval de l'unité de traitement de biolavage (d'après Shippert, 1987).

Cet exemple montre qu'au niveau d'une installation d'équarrissage, le traitement par biolavage peut nécessiter des moyens de mise en œuvre importants. Par ailleurs les auteurs soulignent que l'influence du pH est prépondérante et que la recherche d'une valeur optimale de ce paramètre doit être faite en fonction de l'impact olfactif des différentes molécules en présence.

## 6. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter les procédés biologiques de traitement d'air actuellement mis en œuvre à l'échelle industrielle, ainsi que ceux encore au stade de développement.

Les techniques conventionnelles : biofiltres, filtres percolateurs, biolaveurs, ont été décrites au plan du principe et de leurs caractéristiques de fonctionnement. Cette description a permis de mettre en évidence leur champ d'application et les limites opératoires inhérentes à chaque technologie.

Les bioréacteurs sont aptes à traiter efficacement des débits d'air élevés, contenant des composés volatils organiques ou inorganiques à faibles concentrations. Des débits d'air pouvant atteindre 200 000 m<sup>3</sup>/h peuvent ainsi être épurés par voie biologique (Kennes et Thalasso, 1998). Il semble que la limite de concentration en polluant admissible pour un traitement classique par biolavage se situe aux alentours de 5 g/m<sup>3</sup>, tandis qu'elle est 10 fois plus faible si le traitement est effectué par biofiltration (Kok, 1992). La faible solubilité de ou des polluants à traiter, ainsi que l'inhibition du processus de biodégradation en présence de co-métabolites apparaissent comme les principaux facteurs limitants des performances de ces bioréacteurs.

En conséquence, jusqu'à aujourd'hui, les efforts de développement se sont majoritairement concentrés sur les solutions qui peuvent remédier aux faibles cinétiques de transfert dues au caractère hydrophobe des polluants. Parmi les solutions envisagées, on peut citer l'emploi de solvant organique dans la solution de lavage d'un biolaveur, ainsi que la mise en œuvre d'un bioréacteur à membrane ou d'un lit mobile qui intensifie notablement les échanges de matière entre la phase gazeuse et le biofilm.

Par ailleurs, l'ajustement et le contrôle des paramètres opératoires : température, teneur en eau, pH sont d'importance majeure pour optimiser un procédé de bioépuration. L'emploi d'outils de modélisation permettant de prédire les taux d'élimination obtenus en fonction des conditions opératoires peut s'avérer alors utile. Les bases théoriques décrivant les mécanismes impliqués dans les opérations classiques de biotraitement ont ainsi été abordées. Cependant, la validité des modèles établis reste souvent restreinte au cas du traitement mono-composé ou bi-composé. Cette approche n'est donc envisageable que dans des cas simples, et souvent des essais sur unité pilote viennent pallier le manque de données relatives aux systèmes particuliers mis en œuvre.

Au plan de la réalisation industrielle, bien qu'une certaine méconnaissance des processus couplés de transfert et de transformation biologique peut rendre complexe le choix d'un biotraitement, des coûts relativement plus faibles que ceux rencontrés pour des traitements physico-chimiques alternatifs peuvent constituer un atout.

- Amirhor P., Kuter G.A., Andrade M.D (1995) Biofilters and biosolids, *Water Environ. Technol.*, 3, 44-48.
- Alexander M. (1977) Introduction to soil microbiology. 2<sup>nd</sup> Ed.: John Wiley, New-York U.S.A.
- Alonso C., Zhu X., Suidan M.T., Kim B.R., Kim B.J. (1999), Mathematical model for the biodegradation of VOCs in trickled bed biofilters, *Wat. Sci. Tech.*, 39, 139-146.
- Ascon-Cabrera M., Lebeault J.M. (1993), Selection of xenobiotic-degrading microorganisms in a biphasic aqueous-organic system. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 1717-1724.
- Auria R., Morales M., Acuna M.E. Perez F., Revah S. (1996), Biofiltration of toluene vapors : start-up and gaseous ammonia addition, *Proc. of 1996 Conf. On Biofiltration : an air pollution control technol.*, USC, LA, 134-141.
- Barnes J.M, Appel W.A, Barrett K.B (1995) Removal of nitrogen oxides from gas stream using biofiltration. *J. Hazardous Materials*, 41, 315-326.
- Bohn H. (1992) Consider biofiltration for decontaminating gases *Chem. Eng. Prog.*, april, 34-39.
- Bonnin C., Martin G., Grangnic G. (1993) Bioépuration de gaz odorants de stations d'épuration d'eaux usées urbaines, 2<sup>nd</sup> Symp. Int. sur la caractérisation et la réduction des émissions d'odeurs et de COV, Louvain a Neuve, Belgique, 3-5 Nov.
- Buisman C. (1993), Biotechnological H<sub>2</sub>S removal from a biogas as sulfur, 7<sup>th</sup> Forum for Applied Biotechnology, 58 (4), 1755-1759.
- Campbell H.J, Connor M.A. (1997) Practical experience with an industrial biofilter treating solvent vapour loads of varying magnitude and composition, *Pure and Appl. Chem.*, 69, 1, 2411-2424.
- Césario M.T. (1997), Water immiscible solvents for the biological treatment of waste gases, p.H.D thesis Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
- Cha S.S. (1997), Gaseous emission control : biofiltration, in *Environmental Eng. Handbook*, 2<sup>nd</sup> Ed, 5.22, 415-418.
- Deshusses M.A, Hamer M.G., Dunn I.J. (1996), Transient behavior of a biofilters removing mixtures of vapors of MEK and MIBK from air. *Biotechnol. Bioeng.* , 49, 587-598.
- Deshusses M.A., Hamer G., Dunn I.J., 1995, Behavior of biofilters for waste air treatment 1. Dynamic model development, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1048-1058.
- Deshusses M.A., Hamer G., Dunn I.J., 1995, Behavior of biofilters for waste air treatment 2. Experimental evaluation of a dynamic model, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1059-1068.
- Diks R.M.M., Ottengraph S.P.P (1991), Process Engineering aspects of biological waste gas purification. *Int. Symp. Environ. Biotech.*, 22-25 April, Ostend, Belgium, I, 353-367.

Diks R.M.M. (1992) The removal of dichloromethane from waste gases in a biological trickling filter, P.H.D thesis. Technical University of Eindhoven, The Netherlands.

Diks R.M.M. ; Ottengraf S.P.P. ; van den Oever A.H.C. (1994). The influence of NaCl on the degradation rate of dichloromethane by *Hyphomicrobium* sp., *Biodegradation*, 5, 129-141.

Don J.A. (1986), The rapid development of biofiltration for the purification of diversified waste gas streams, *VDI-Berichte*, 561 S, 63-74.

Edwards F.G., Nirmalakhandan N. (1996) Biological treatment of air streams contaminated with V.O.Cs : an overview, *Wat. Sci. Tech.* 34, 565-571.

El Aalam S., Pauss A., Lebeault J.M. (1993) High efficiency styrene biodegradation in a biphasic organo/water continuous reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39, 696-699.

Fouhy K.(1992) Cleaning waste gas naturally, *Chem. Eng.* , 99, 41-46.

Friedl A., Schindler I., Shönduvel P., Schmidt A. (1995), Investigation in the abatement of VOCs in a trickle-bed bio-reactor. *Proc. of the 10<sup>th</sup> World Clean Congress*. Espoo, Finland, May 28-June 2, 1, 075.

Fukuyama J., Inoue Z. (1986), Deodorization of exhaust gas from waste water and light soil treatment plant by activated sludge, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 12, 87-109.

Hansen N.G., Rindel K. (2000), Bioscrubbing, an effective and economic solution to odour control at wastewater treatment plants, *Water Sci. Technol*, 41, 6, 155-164

Hartikainen T., Ruuskanen J., Vanhatalo M., Martikainen P.J. (1996), Removal of ammonia from air by a peat biofilter, *Environ. Technol.*, 17, 45-53.

Hartmans S., Tramper J., 1991, Dichloromethane removal from waste gases with a trickled bed bioreactor, *Bioprocess Eng.* , 6, 83-92.

Herrygers V., Van Langenhove H., Smet E. (2000) Biological treatment of gases polluted by volatile sulfur compounds, in *Environmental Technologies to treat Sulfur Compounds*, Ed Piet Lens et Look Hulshoff Pol, 12, 281-304.

Sociétés Itga et Murgue-Seigle – Martin G. (1994), Brevet français n° 94/08042.

Jager R.A, Lang M.E, Saltmarsh K.J, 1993, Biofilter design and performance evaluation. *Proc. of 66<sup>th</sup> Annual Conf. and Expo. of the Water Environ. Fed.* ; Anaheim, 481-491.

Kapahi R., Gross M. (1995), Biofiltration for VOCs and ammonia emissions control. *Biocycle*, 36, 87-90.

Kennes C. ; Thalasso F. (1998). Waste gas biotreatment technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 303-319. P

- Kiared K., Wu G., Beerli M., Rotenbühler M., Heitz M. (1997), Application of biofiltration to the control of VOC emissions. *Environ. Technol.*, 8, 55-63.
- Kuiper H., Van Lith C., Ottengraph S.P.P. (1987), Biofiltration Technology in the porches industry : examples of applications in the netherlands, *Int. Meeting Heidelberg, 24-26 March*.
- Kunii D., Levenspiel O. (1991), *Fluidization Engineering*, 2<sup>nd</sup> Ed, Butterworth-Heinemann.
- Kok H.J.G. (1992), Bioscrubbing of air contaminated with high concentration of hydrocarbons, in *Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies*, Dragt A.J. & Van Ham J. Eds, Elsevier, 77-84
- Langseth S., Pflum D. 1994, Biofiltration : removing volatile organics from stack gases *Mill. Prod. News*, 5-38.
- Lebeault J.M. (1990), Abstract Forum applied for Biotechnology and Genetic, Sept, 20.
- Leson G., Winer A.M. (1991), Biofiltration : an innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1045-1054.
- Lewis W.F, Whitman W.G. (1924), *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1215.
- Martin G., Lemasles M., Taha S. (1991) Traitement des odeurs – biopéuration-innovations technologiques. *Poll. Atm.* , Oct-Déc, 128-133.
- Martin G., Gragnic G. (1993), Un procédé de traitement biologique de l'hydrogène sulfuré dans les réseaux d'assainissement, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, 165, 39-41.
- Martin G., Lemasles M., Taha S. (1996) The control of gaseous nitrogen pollutants in a fixed peat bed reactor. *J. Biotechnol.*, 46, 15-21.
- Marsh A. (1994) Biofiltration for emission abatement, *European Coating J.*, 7/8, 528-536.
- Michaelis L., Menten H. (1913) *Biochem. Z.* , 49, 333.
- Migaud V. (1996) Etude de bioprocédés (filtres percolateurs et biolaveurs) de traitement de gaz – approche des choix technologiques, Thèse de doctorat, Université de Rennes. France.
- Mohseni M., Allen D.G. (2000) Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds, *Chem. Engin. Sci.*, 55, 1545-1558.
- Monod J. (1950) sans titre, *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 390.
- Morgenroth E., Schroeder E.D., Chang D.P.Y., Scow K.M. (1996) Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane, *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, 46, 300-308.
- Niels G., Rindel K. (1992) Recent experience with biological scrubbers for air pollution control in Denmark, *Biotechniques for air pollution abatement and odour control policies*, Ed Dragt A.J. and van Ham J., Elsevier Sc. Publishers.

- Nishimura S., Yoda M. (1997), Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber, *Wat. Sci. Tech.* Vol. 36, n° 6-7, pp. 349-356
- Ottengraph S.P.P. (1986), Exhaust gas purification, *Biotechnology : a comprehensive treatise*, Ed. H.J Rehm & G. Reed. VCH, Weinheim, Germany, 8, 425-452.
- Ottengraph S.P.P., Meesters J.J.P., van den Oever A.H.C, Rozema H.R. (1986) Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters. *Bioprocess Eng.*, 1, 61-69.
- Ottengraf S.P.P. (1987), Biological systems for waste gas elimination, *Trends in Biotechnology (TIBTECH)*, Vol. 5, pp. 132-136
- OTV, Bonnin C., Martin G., Coriton G. (1993), Brevet français n° 93/13226.
- Overcamp T.J. (1992), Design criteria for bioscrubbers : fixed film versus suspended growth bioreactors, *Proc. of the 9<sup>th</sup> World Clean Air Congress*, Montreal, Quebec, 20-24.09.92.
- Pröll F., Reitzig R., Zich T., Friedl A. (1995), New media for effective VOC abatement. Proc. of the 10<sup>th</sup> World Clean Congress, Finland, May 28-June 2, 1, 070.
- Reij M.W., de Googer K.D., de Bont J.A.M., Hartman S. (1995) Membrane bioreactor with a porous hydrophobic membrane as a gas-liquid contactor for waste gas treatment. *Biotechnol. and Bioengin.* , 45 107-115.
- Reij M.W. (1998) Membrane bioreactor for waste gas treatment, *J. Biotechnol.* , 59, 3, 155-167.
- Reiser M., Fischer K., Engesser K.H. (1994), Kombination aus Biowäscher und Biomembranverfahren zur Reinigung von Abluft und hydrophilen un hydrofoben Inhaltsstoffen, *VDI Berichte*, 1104, 103-112.
- Rozich A. (1995), Tackle airborne organic vapors with biofiltration, *Environ. Eng. World*, 1, 32-34.
- Scotford I.M., Burton C.H., Philipps V.R. (1996), Minimum cost biofilter for reducing odour and other aerial emissions from livestock buildings, *J. Agric. Engn. Res.*, 64, 155-164
- Shippert (1987) sans titre, Abstracts meeting d'Heideberg, 16, Mars.
- Schroeder S. (1987) sans titre, Abstracts meeting d'Heideberg, 15, Mars.
- Van Langenhove H., Bendinger B., Oberthür R., Schamp N. (1992) Organics sulfur compounds : persistent odourants in the biological treatment of complex waste gases. *Biotech. for air pollution abatement and air control policies*, 51, 177-182.
- Van Groenestijn J.W, Hesselink P.G.M. (1993), Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation*, 4, 4, 283-301.

Wani A.H, Branion R.M.R, Lau A.K, (1997). Biofiltration : a promising and cost effective control technology for odors, VOCs, and air toxics, *J. Environ. Sci. Health*, A32, 7, 2027-2055.

Wani A.H. ; Lau A.K. and Branion R.M.R. (2000). Performance of compost and hog-fuel biofilters: impact of periods of non-use and varying methyl mercaptan loading. *Environ. Technol.*, 21, 271-283.

Weckhuisen B., Vriens L., Verachtert H. (1993), The effect of nutrient supplementation on the biofiltration removal of butanol in contaminated air, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 39,395-399.

William T.O., Miller F.C. (1992), Biofilters and facility operations, *BioCycle*, 33, 75-79.  
Wright P.C., Raper J.A (1998) Investigation into the viability of a liquid-film three-phase spouted bed biofilter, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 281-291.

Young-Sook Oh, Bartha R. (1994) Design and performance of a trickling air biofilter for chlorobenzene and o-dichlorobenzene vapors, *Appl. Environ. Microbiol*, 55, 3162-3166.

## Chapitre 5

### DEVENIR DES PRODUITS DE TRAITEMENT ET DES POLLUTIONS INDUITES

#### 1. INTRODUCTION

Après avoir décrit les biotransformations possibles des polluants gazeux et les bioprocédés qui y sont associés, l'objectif de ce chapitre est de s'intéresser à la phase ultime du processus de traitement, c'est à dire le devenir des déchets, coproduits, ou pollutions engendrés. Dans cette optique, il convient de s'interroger sur la meilleure filière de traitement, celle qui apparaît acceptable d'un point de vue économique, environnemental, et social du moment. Après la vision de « développement durable », qui avait été largement médiatisée par la publication du rapport Brundtland (Brundtland, 1989), et où le développement durable y était défini comme *un développement répondant aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures à répondre à leurs propres besoins*, de nombreuses discussions ont eu lieu sur le contenu à donner à cette définition. Les réflexions se sont ensuite orientées vers des applications plus concrètes (Dupraz-Lagarde et Poimboeuf, 1999).

Des filières de traitement ont donc été mises en place, qui permettent de passer de problèmes de long terme, globaux et complexes à des solutions simples, mises en œuvre localement et à court terme. On entend par filière de traitement, l'ensemble des processus qui aboutissent soit à une valorisation du déchet, soit à son élimination. Dans tous les cas, un grand nombre d'options est envisageable, et le choix doit être arrêté en fonction des contraintes en amont (quantité, nature, composition du déchet...), en aval (par exemple, possibilité locale de traitement ou d'élimination) et au moindre coût.

Dans un premier temps, on reviendra sur l'identification des produits à traiter, la valorisation énergétique de ces déchets sera ensuite abordée à travers les procédés de méthanisation, conduisant à la production d'un biogaz, et l'incinération et/ou co-incinération avec récupération de chaleur. La valorisation de ce biogaz sera détaillée selon que les procédés actuels sont éprouvés industriellement ou en phase de développement. Une troisième partie traitera de la valorisation matière de ces mêmes déchets. C'est dans le domaine agricole que

cette valorisation trouve ses applications. Il s'agit principalement de l'épandage agricole pour la fertilisation des sols de culture, et du compostage. Les propriétés agronomiques du compost peuvent servir à l'amendement des sols mais d'autres voies d'utilisation, plus restreintes, se développent. Enfin, l'étape ultime de mise en décharge sera abordée en se limitant, conformément à la réglementation, au stockage de déchets dits ultimes, c'est à dire, pour ce qui nous concerne, aux résidus produits lors des traitements des déchets envisagés.

## **2. IDENTIFICATION DES PRODUITS DE TRAITEMENT GENERES LORS DE LA DEGRADATION BIOLOGIQUE**

Lors de la dégradation biologique des polluants atmosphériques, un certain nombre de sous-produits sont émis. Ils peuvent être des produits ou sous-produits des réactions elles-mêmes, principalement des composés gazeux, mais également des produits caractérisés comme des déchets du traitement biologique, qu'il convient alors de traiter et/ou de valoriser. Ces derniers sont essentiellement les garnissages de biofiltres, retirés lors des opérations de maintenance, les boues activées des bassins des biolaveurs, et les eaux usées des différents procédés.

### **2.1 Les produits liquides ou gazeux**

#### **2.1.1 Le dioxyde de carbone**

Comme il a été développé lors des chapitres précédents (cf. chapitre 3), le métabolisme microbien dédié aux biotechnologies appliquées aux polluants atmosphériques produit dans la plupart des cas, de larges quantités de CO<sub>2</sub>. Plusieurs voies de reconversion de ce gaz à effet de serre, ont déjà été évoquées : la photosynthèse (cf. chapitre 3), le piégeage en eaux profondes (cf. chapitre 2) ...

#### **2.1.2 Le méthane et le biogaz**

Le méthane et plus généralement le biogaz sont produits en quantités importantes, lors des réactions microbiennes en anaérobiose, qui modifient considérablement les cycles naturels de la matière. Des voies de traitement ou de valorisation sont mises en place ; elles seront

développées ultérieurement dans ce chapitre. Deux motivations contribuent à leurs essors : ces gaz participent activement et de façon indésirable, aux phénomènes de réchauffement de la planète par accroissement de l'effet de serre et ils possèdent un pouvoir énergétique intéressant ce qui leur confère une qualité d'énergie renouvelable.

### 2.1.3 Les eaux usées

Les trois procédés développés pour les traitements biologiques, génèrent à différents stades de leur fonctionnement, des eaux usées. Elles peuvent être chargées tant en matières organiques (DBO et DCO), qu'en sels (sulfates, chlorures, carbonates...), en acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et contenir des microorganismes. Il peut également persister des métaux lourds solubles provenant de polluants gazeux (mercure, plomb...). Selon leurs compositions, les eaux usées pourront être envoyées en tête de station d'épuration, avec éventuellement des pré-traitements physico-chimiques, ou dirigées vers des unités de méthanisation comme il est décrit ultérieurement dans ce chapitre.

## 2.2 Les produits solides ou pâteux

Deux déchets solides peuvent être engendrés par les trois bioprocédés existants : le garnissage des biofiltres et les boues activées du réacteur biologique du biolaveur. Dans ce cas, la quantité de biomasse augmentant avec la dégradation des polluants il est donc nécessaire d'en soutirer une partie pour le bon fonctionnement du procédé. Quant aux biofiltres, il a été montré que le garnissage devait être retourné tous les 2 ans environ, et renouvelé régulièrement, une durée de vie de 4 à 5 années étant considérée comme maximum (cf. chapitre 4).

### 2.2.1 Garnissage de biofiltres

Il s'agit pour l'essentiel de terre, de tourbe ou de compost, produit à partir de feuilles, d'écorces, de copeaux de bois, de boues activées ou autres matériaux organiques (cf. chapitre 4). Les particules rigides non biodégradables (billes en plastique ou céramique), introduites dans le lit pour en éviter le tassement et lui conférer de meilleures propriétés mécaniques

devront être triées et séparées au préalable. Elles pourront être ensuite réutilisées dans un nouveau garnissage.

### 2.2.2 Boues activées

Inévitablement, les procédés d'épuration appliqués aux effluents résiduaux des secteurs industriels ou urbains, qu'ils soient biologiques ou physico-chimiques, aboutissent à concentrer les polluants sous forme de suspensions aqueuses ou de boues, après des étapes de transfert liquide/solide. Ces boues constituent des déchets volumineux, puisqu'elles contiennent généralement 95 à 99 % d'eau, et sont génératrices de nuisances dans la mesure où, elles contiennent souvent des matières organiques fermentescibles et/ou des matières toxiques. Dans le cadre de l'étude, il s'agit de biomasse excédentaire produite lors de la réaction biologique, au moyen d'une culture microbienne. Enfin, il faut également prendre en compte les eaux de ruissellement des lits bactériens qui peuvent être chargées en matières organiques et en microorganismes libres, et les faibles volumes de lixiviats issus des biofiltres.

#### 2.2.2.1 Paramètres caractéristiques

Ces boues biologiques ont une composition différente selon la nature du substrat dégradé et la charge de fonctionnement du réacteur biologique. Guibelin (1999) a proposé un exemple de composition et de caractéristiques d'une boue biologique fraîche d'eaux résiduaux urbaines (tableau 1). Néanmoins, d'utiles points de repères existent comme la caractérisation de la phase solide et celle de la phase liquide. Pour la première, les principales caractéristiques sont la concentration en matières sèches, en matières volatiles solides, en matières minérales, ainsi que la composition élémentaire minérale. Cette détermination longue et délicate, est plus ou moins limitée en fonction du but recherché. Par exemple, dans le but d'une valorisation agricole par épandage, on recherchera des éléments intéressants comme le carbone, l'azote ou le phosphore et des éléments gênants (métaux lourds, pesticides et autres micro-polluants organiques non dégradés). Dans la phase liquide, il est intéressant de mesurer le pH, la salinité, la teneur en acides volatils, la DBO<sub>5</sub> et la DCO, et certains composés comme les sulfures, indicateurs de milieux réducteurs. Ces données peuvent privilégier une destination finale plutôt qu'une autre selon les risques potentiels encourus (Boeglin, 2000).

Paramètre	Boue fraîche	Paramètre	Boue fraîche
Matière sèche (MS)	10 g.L <sup>-1</sup>	S	1,5 % des MV
Matière volatile (MV)	7,2 g.L <sup>-1</sup>	C / N	7,2
Alcalinité	300 mg.L <sup>-1</sup> de CaCO <sub>3</sub>	Cd, Hg	< 10 mg.kg <sup>-1</sup> des MS (par espèce)
Acides gras volatiles (AGV)	500 mg.L <sup>-1</sup> de CH <sub>3</sub> COOH	As, Cr, Mn, Ni	< 100 mg.kg <sup>-1</sup> des MS (par espèce)
pH	7	Cu, Pb	< 1000 mg.kg <sup>-1</sup> des MS (par espèce)
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	23 000 kJ.kg <sup>-1</sup> des MV	Zn, Al, Fe, Mg	< 10 000 mg.kg <sup>-1</sup> des MS (par espèce)
C	51,6 % des MV	Graisses	14 % des MS
H	7,3 % des MV	Protéines	30 % des MS
O	32,5 % des MV	Fibres	13 % des MS
N	7,1 % des MV	Coliformes	5.10 <sup>6</sup> germes.mL <sup>-1</sup>

Tableau 1. Exemple de composition et de caractéristiques d'une boue biologique fraîche en traitement d'eau résiduaire (adapté de Guibelin, 1999)

#### 2.2.2.2 Réduction des nuisances olfactives et du volume des boues

Préliminairement à une valorisation énergétique, matière ou une mise en décharge des résidus, et dans la plupart des cas, des traitements spécifiques aux boues, qu'ils soient physico-chimiques, mécaniques, thermiques, biologiques, doivent être mis en œuvre en poursuivant deux objectifs :

- la réduction des nuisances olfactives, ce qui implique une stabilisation des boues riches en matières fermentescibles,
- la réduction du volume des boues, afin de faciliter leur manutention et de diminuer leurs coûts de valorisation et/ou d'élimination.

La figure 1 illustre les différentes filières de traitements envisageables.

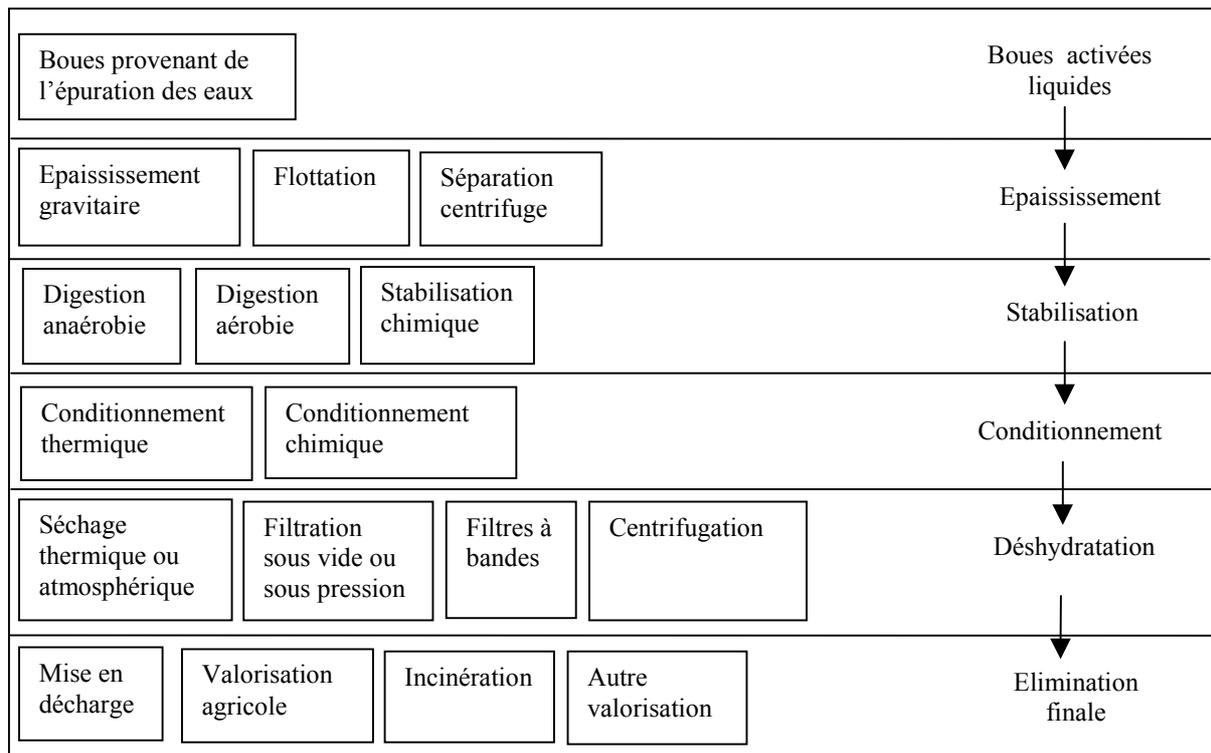


Figure 1. Filières de traitement des boues d'épuration (d'après Boeglin, 2000)

#### 2.2.2.2.1 Réduction des nuisances olfactives par stabilisation

Les procédés de stabilisation vont consister essentiellement à ralentir, voire stopper, les fermentations putrides génératrices de nuisances olfactives. Deux possibilités sont envisagées :

- par voie biologique (digestion anaérobie ou compostage)
- par voie chimique en modifiant le pH (chaulage...), ou physique par séchage.

Ces procédés ne constituent pas à eux seuls un traitement, car si la boue retrouve ses conditions initiales, les fermentations reprennent. Elles se situent bien comme des étapes préliminaires à la valorisation et/ou l'élimination. Le tableau 2 résume les différents avantages et inconvénients de ces systèmes .

Type de stabilisation	Avantages	Inconvénients
<b>Biologique</b> (dégradation des matières volatiles selon un bioprocédé contrôlé)		
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Digestion</li> </ul> Cf. paragraphe 3.1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réduction de volume (après déshydratation)</li> <li>- production de biogaz valorisable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- investissement</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Compostage</li> </ul> Cf. paragraphe 4.2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- très bonne qualité agronomique et hygiénique du compost obtenu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- technique extensive</li> <li>- main d'œuvre</li> <li>- réservé à certaines boues</li> </ul>
<b>Chimique</b> (inhibe la dégradation incontrôlée des matières volatiles)		
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Chaulage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- facile et peu coûteux à mettre en œuvre</li> <li>- adapté à certains sols</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pas de réduction du volume des boues</li> </ul>
<b>Physique</b> (inhibe la dégradation incontrôlée des matières volatiles)		
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Séchage thermique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- compact</li> <li>- réduction de volume</li> <li>- pratique « industrielle »</li> <li>- adapté à tout type de boue</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- coûteux en investissement et en fonctionnement (énergie, maintenance)</li> </ul>

Tableau 2. Comparaison des différentes techniques de stabilisation des boues (adapté de Boeglin, 2000)

#### 2.2.2.2.2 Réduction du volume des boues

Il s'agit de techniques faisant appel à des procédés purement physiques, avec l'aide éventuelle d'un réactif, sans réduction de la masse de matière sèche. Elle comprennent l'épaississement des boues (épaississement gravitaire, centrifugation, flottation...), leurs déshydratations (décanteuse centrifuge, filtres à plateaux, filtres à bandes, filtres presse...) et le séchage thermique.

Les produits de traitement générés lors de la dégradation biologique des polluants atmosphériques, à l'état brut et/ou après traitements, vont pouvoir suivre deux principales voies de valorisation :

- énergétique, après une dégradation biologique (méthanisation et valorisation du biogaz) ou une incinération (avec récupération de chaleur, par exemple)
- matière, comme amendement des sols, en agriculture (épandage, compostage...)

Le stockage en centre d'enfouissement technique est réservé aux résidus en fin de processus ou après stabilisation, c'est à dire aux produits essentiellement minéraux, très peu solubles. La figure 2 résume les différents produits rencontrés et leurs voies possibles de valorisation et/ou traitements.

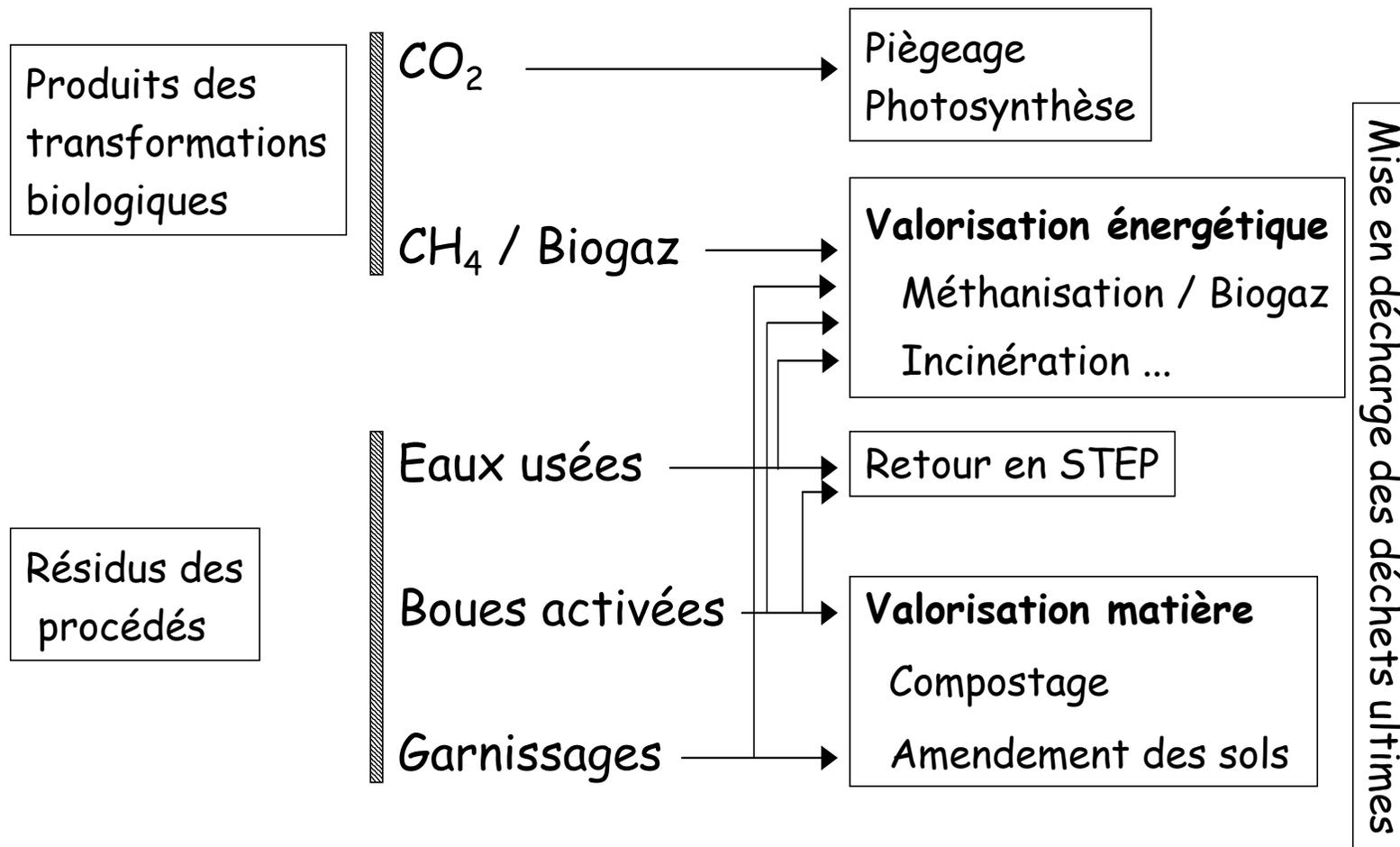


Figure 2 : Le devenir des produits générés lors de la dégradation biologique des polluants atmosphériques

Le choix de ces différentes stratégies doit tenir compte de paramètres technico-économiques (économie d'énergie, fiabilité des différentes opérations unitaires, facilité de mise en œuvre, facilité et souplesse d'exploitation), réglementaires, écologiques et psychologiques, qui peuvent faire abandonner une voie de traitement, même si elle est viable sur le plan technique et économique.

### **3. VALORISATION ENERGETIQUE**

Etant donné que les déchets considérés sont des biomasses ou des résidus de leurs traitements, ils se caractérisent donc par une fraction organique importante, qui peut potentiellement subir une valorisation énergétique. Deux voies sont alors envisageables : la méthanisation avec combustion de biogaz, ou l'incinération directe. Cette valorisation est d'autant plus motivée que la mise en décharge de ces déchets devrait être interdite dès 2002 (cf. paragraphe 5) et elle est influencée par la dérégulation du marché de l'énergie, et l'apparition de petites unités de production d'électricité décentralisées. Les pertes électriques pendant le transport, la fragilité des lignes, le coût de rachat imposé par EDF, la proximité entre le lieu de production et le lieu d'utilisation sont autant d'arguments qui plaident en faveur de ces multiples valorisations.

#### **3.1 Méthanisation et production de biogaz**

La méthanisation est une filière de traitement des déchets organiques principalement utilisée pour les déchets liquides ou pâteux (taux de matières sèches inférieur à 15 %) pour lesquels, d'une part, la mise en œuvre est techniquement plus facile à maîtriser et, d'autre part, les filières concurrentes (incinération pour la valorisation énergétique, compostage pour la valorisation matière) semblent moins bien adaptées. Les déchets classiquement concernés par cette filière sont à l'heure actuelle les lisiers de porcs, les boues de station d'épuration des eaux urbaines et certains déchets de l'industrie agroalimentaire (Gourdon, 2001). En conséquence, il est logique de penser que ce mode de traitement et de valorisation pourrait s'appliquer aux boues générées par les biolaveurs, comme pour certains garnissages de biofiltres.

Des informations sur les réactions biochimiques et microbiologiques ont été développées dans le chapitre 3. Il est cependant utile de revenir sur quelques notions concernant les incidences pratiques des métabolismes énergétiques.

Prenons par exemple, la dégradation d'une mole de glucose, en milieu aérobie et anaérobie, représentée par les deux réactions globales suivantes :



Une comparaison des variations d'enthalpies libres standards ( $\Delta G^0$ ) à pH 7 montre que les microorganismes aérobies (équation 1) peuvent retirer beaucoup plus d'énergie pour leur croissance que les microorganismes anaérobies (équation 2). De ce fait, l'activité microbienne aérobie est susceptible de céder de la chaleur au milieu traité qui peut ainsi s'échauffer, comme c'est le cas lors du compostage (cf. paragraphe 4.2.2). De plus, il est généralement observé que les traitements biologiques aérobies sont eux-mêmes plus rapides que leurs concurrents anaérobies. Il n'est donc pas nécessaire de chauffer un déchet en cours de compostage, alors que cela est indispensable pour une digestion méthanique qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur quasi nul. Enfin, si les processus de dégradation anaérobie s'accompagnent de si faibles libérations d'énergie, c'est que celles-ci se retrouvent stockées dans l'un des produits formés. Ces traitements permettent donc d'envisager un double objectif : la valorisation énergétique d'un déchet organique en transformant une partie de sa matière en un produit plus facile d'emploi tel que le méthane, et sa stabilisation (Gourdon, 2001).

### 3.1.1 Les différentes étapes de la méthanisation

Le processus peut se décomposer en deux étapes comme l'illustre la figure 3.

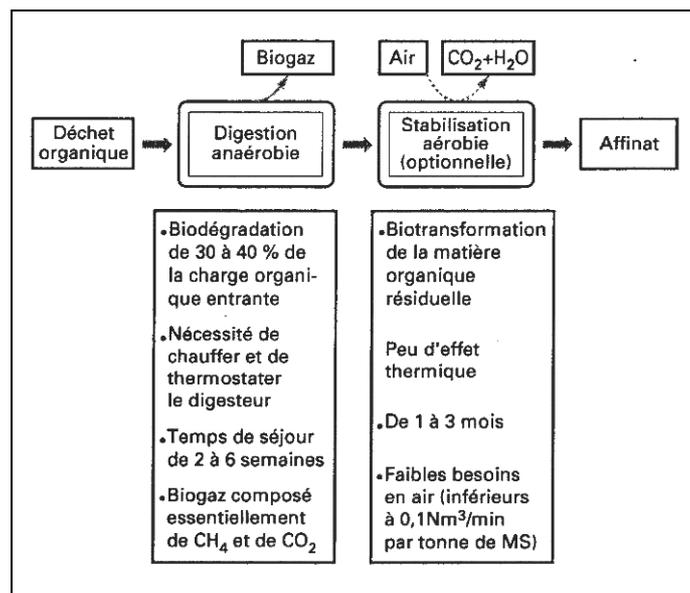


Figure 3. Etapes biologiques de la filière de méthanisation (Gourdon, 2001)

La première étape consiste en la biodégradation, en milieu anaérobie, d'une partie de la matière organique du déchet, conduisant à la libération d'un biogaz. Sa composition dépend de la nature du déchet et des conditions opératoires (température, pH, charge organique entrante, besoins nutritionnels, teneur en eau, agitation...). Quelle que soit leur origine, les biogaz sont principalement des mélanges de méthane et de dioxyde de carbone dans lesquels on trouve également de l'hydrogène sulfuré, de l'azote, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, de traces d'acides gras volatils ou d'ammoniac... Le tableau 3 donne les principaux constituants du biogaz et leurs gammes de concentration.

Constituant	Teneur (en % volume/volume du gaz sec)
CH <sub>4</sub>	50 à 70
CO <sub>2</sub>	25 à 30
H <sub>2</sub> S	0,5 à 5
N <sub>2</sub>	0,5 à 3
H <sub>2</sub>	0,1 à 1
CO	< 0,1

Tableau 3. Les principaux constituants et leurs gammes de concentrations dans le biogaz obtenus par digestion méthanique de biomasse (d'après Gourdon, 2001)

La durée globale de cette étape est généralement de l'ordre de deux à six semaines, en fonction de la nature de la matière organique, des conditions opératoires (et notamment de la température), et des objectifs visés. Le temps de séjour pourra être réduit si le but est de favoriser une forte production de biogaz par unité de temps et de volume du digesteur, et au contraire augmenté s'il agit d'accroître le taux de biodégradation du matériau.

A l'issue de cette étape de traitement anaérobie, on obtient le digestat qui est constitué par le déchet initial débarrassé de sa fraction organique la plus biodégradable (si la durée de l'étape a été suffisante). Le digestat doit en général subir plusieurs traitements dont une stabilisation aérobie pour obtenir, en fin de processus, un matériau similaire au compost généralement appelé affinat (cf. paragraphe 4.2).

La connaissance des aspects biochimiques et microbiologiques est fondamentale pour une bonne maîtrise de la digestion méthanique. La biodégradation anaérobie de la fraction organique est en effet un processus séquentiel complexe mettant en œuvre différentes étapes biochimiques et différents types de microorganismes (cf. chapitre 3). Elle repose donc sur un équilibre dynamique relativement fragile, qui impose d'éviter des variations trop brutales des paramètres de conduites du procédé et notamment de la charge organique et de la température.

### 3.1.2 Procédés de la méthanisation

Les premiers réacteurs employés furent ceux qui étaient conçus pour la digestion des boues. Comme pour le traitement aérobie, un décanteur permettant de recycler une partie des microorganismes fut ajouté. Ces réacteurs sont appelés contact anaérobie. Ils sont capables de traiter des effluents chargés en matières en suspension avec des temps de séjours de 4 à 7 jours, une charge volumique de 2 à 4 kg de DCO.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup> et ils peuvent produire 1,5 à 2,5 m<sup>3</sup> de biogaz.m<sup>-3</sup> digesteur.j<sup>-1</sup> (Scriban, 1999). Les Hollandais ont ensuite développé une technologie basée sur la capacité des populations mixtes anaérobies à faire avec certains effluents des granules qui contiennent des microorganismes actifs. Ces granules restent dans le digesteur malgré des vitesses de liquide ascensionnelles élevées. L'ajout, en haut d'un décanteur intégré permet de retenir dans la partie supérieure du réacteur, les particules qui

auraient tendance à s'échapper. Ce digesteur appelé UASB (*up-low anaerobic sludge blanket*) connaît une implantation internationale. Les temps de séjours sont inférieurs à 1 jour, les charges volumiques comprises entre 10 et 20 kg de DCO.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup> (Moletta, 1993).

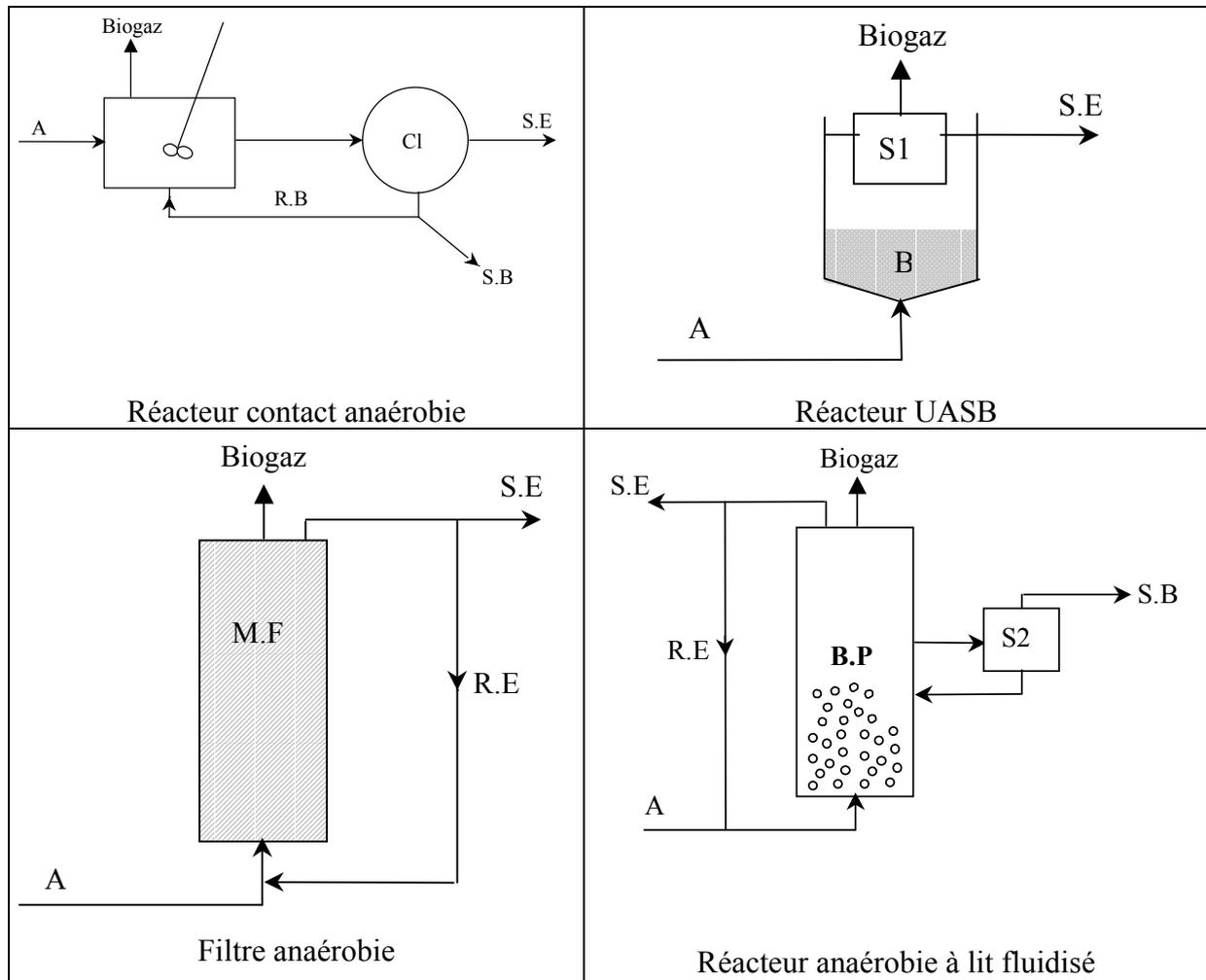


Figure 4. Différents procédés de méthanisation

Légende : A (alimentation) / B (boues) / S1 (séparateur gaz/liquide) / R.B (recyclage des boues) / S.E (sortie de l'effluent) / S.B (soutirage des boues) / Cl (clarificateur) / M.F (milieu filtrant) / R.E (recyclage de l'effluent) / B.P (bioparticules) / S2 (séparateur biomasse / bioparticules), (adapté de Liu et Liptak, 1997)

Une autre propriété des microorganismes est de se fixer naturellement sur un support et ceci a été appliqué au réacteur : il s'agit de filtre anaérobie (fixation sur un support fixe) et de lit fluidisé (mise en suspension de bioparticules - particules sur lesquelles sont adsorbés les microorganismes). Avec le premier procédé, les charges volumiques appliquées varient de 6 à 16 kg de DCO.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>, les temps de séjour sont inférieurs à 1 jour, et la productivité est de 3 à

7 m<sup>3</sup> de biogaz.m<sup>-3</sup> digesteur.j<sup>-1</sup>. Avec le second, les charges s'échelonnent entre 14 et 30 kg de DCO.m<sup>-3</sup>.j<sup>-1</sup>, les temps de séjour sont inférieurs à 0,5 jour, et la productivité est de 5 à 12 m<sup>3</sup> de biogaz.m<sup>-3</sup> digesteur.j<sup>-1</sup> (Scriban, 1999). Ces procédés sont présentés sur la figure 4 (Liu et Liptak, 1997).

D'autres approches technologiques ont vu le jour, notamment la digestion anaérobie en deux étapes. Son principe est basé sur une séparation cinétique des phases. La phase d'acidogenèse rapide se fait dans un premier réacteur avec des temps de séjour courts et les AGV (acides gras volatils) formés sont envoyés dans un second digesteur pour la suite du métabolisme. Cette approche permet d'avoir une plus grande stabilité dans la nature du flux métabolique qui aborde l'acétogenèse, entraînant une meilleure stabilité du système.

Enfin, le réacteur mixte consiste à mettre un filtre anaérobie au dessus d'un lit de boues. Son intérêt n'est pas réellement démontré (Moletta, 1993).

### 3.1.3 Valorisation énergétique du biogaz

Jusqu'à ces dernières années, la valorisation du biogaz ne présentait qu'un intérêt restreint devant les faibles volumes collectés et le nombre réduit des installations de traitement et de valorisation. Aujourd'hui, l'amélioration des performances des procédés ainsi que l'apparition de nouvelles réglementations en vigueur, concernant notamment l'obligation de captage et de valorisation du biogaz issu des décharges de stockage de déchets ménagers et assimilés (arrêté du 9 septembre 1997), a conduit à un net accroissement des débits de biogaz produits et par voie de conséquence, à la récupération de l'énergie biogaz devenant ainsi rentable et même parfois avantageuse. Le tableau 4 donne, à titre d'exemple, les équivalences énergétiques d'un mètre cube de méthane (Moletta, 1993).

	1,15 L d'essence
	0,94 m <sup>3</sup> environ de gaz naturel
1 m <sup>3</sup> de CH <sub>4</sub>	9,7 kWh d'électricité
soit 8 570 kcal	2,1 kg de bois
	1,3 kg de charbon
	1 L de mazout
	1,7 L d'alcool à brûler

Tableau 4. Equivalences énergétiques d'un mètre cube de méthane (adapté de Moletta, 1993)

Plusieurs modes de valorisation existent et ils peuvent être regroupés en deux catégories selon qu'ils sont éprouvés industriellement ou en phase de développement. Quel que soit le mode envisagé, cette valorisation est toujours associée à une phase d'épuration du fait de la grande diversité de la composition chimique du gaz, de la présence éventuelle de composés indésirables (par exemple H<sub>2</sub>S, traces d'organohalogénés, métaux lourds...) susceptibles de nuire à la santé des utilisateurs, à l'environnement ou aux installations. Quand il n'est pas valorisé, le biogaz est brûlé en torchère puisqu'il est connu pour participer activement à l'accroissement de l'effet de serre, devenant ainsi 20 fois moins polluant (Ademe-GDF, 1999). Le tableau 5 présente les différents modes de valorisation présentés par la suite (Scriban, 1999).

<b>Mode de valorisation</b>	<b>Torchage</b>	<b>Combustion dans chaudière</b>	<b>Production d'électricité et cogénération</b>	<b>Biogaz comme carburant</b>	<b>Injection dans le réseau de gaz naturel</b>
<b>Besoin en épuration</b>	Pas nécessaire	Déshydratation Désulfuration éventuelle	Déshydratation Désulfuration Élimination éventuelle des organo-halogénés	Déshydratation Désulfuration Élimination des organo-halogénés Élimination des métaux lourds	
<b>Période de valorisation</b>	Toute l'année		Hiver	Toute l'année	
<b>Stade de développement</b>	Solutions démontrées			Solution en phase de démonstration, voire de recherche et développement	

Tableau 5. Les différents modes de valorisation du biogaz (Scriban, 1999)

### 3.1.3.1 Les modes de valorisation du biogaz éprouvés industriellement

Avant tout autre considération, cette voie n'est intéressante économiquement que si l'unité de production de biogaz est établie à proximité d'un industriel susceptible d'être intéressé par cette source d'énergie (pas ou peu de transport) et si l'application constitue à récupérer

l'énergie par combustion directe ou par production d'électricité. Concrètement, l'utilisateur sera souvent le producteur de biogaz lui-même (Ademe-GDF, 1999).

#### 3.1.3.1.1 Le brûlage direct dans des fours ou chaudières

Chaque fois qu'un site de production de biogaz se trouve à proximité d'une industrie potentiellement utilisatrice, la voie de la combustion s'impose par la simplicité, l'investissement réduit et le temps de retour rapide (inférieur à 1 an, voire quelques mois). Le biogaz sert avantagement à la production d'eau chaude, de vapeur à moyenne ou haute pression ou bien alimente des fours de procédés (traitements thermiques, cimenteries, briqueteries, séchage de luzerne...). Pour cela, sa composition importe peu dans la mesure où il comportera au moins 20 % de méthane. Les débits pourront être faibles, la valorisation pouvant s'envisager à partir de  $100 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Ce type d'application s'accommode bien de la présence d'hydrogène sulfuré, puisque les matériaux constituant les équipements jusqu'au brûlage sont prévus en conséquence. Néanmoins, pour les fortes teneurs en soufre (jusqu'à  $6000 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ), une désulfuration sera réalisée par oxydation catalytique ou absorption sur des oxydes de fer. En revanche, dans certains secteurs comme l'agroalimentaire, ou dans des procédés employant des catalyseurs susceptibles d'être empoisonnés, la présence dans le biogaz de composés indésirables ( $\text{H}_2\text{S}$ , métaux lourds, organo-halogénés) en interdit l'utilisation en chauffage direct. Dans ces cas-là, le biogaz devrait subir une épuration sévère pouvant remettre en cause l'intérêt économique de la solution retenue. Les modes de valorisation en phase de développement prennent en compte ces traitements épuratifs (cf. paragraphe 3.1.3.2).

#### Exemple industriel

Dans le département de la Drôme, une papeterie a mis en place cette valorisation. Le biogaz est produit à partir des eaux de procédés (débit de  $2,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ ) et sa production annuelle est de  $2,7 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3$  correspondant à 21 GWh thermique. Le PCI du biogaz est de  $7,9 \text{ kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$ . Il alimente une chaudière locale de 16 bars produisant  $8 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$  de vapeur.

### 3.1.3.1.2 La production d'électricité

Quand les besoins thermiques locaux sont faibles, une source de valorisation possible est la production d'électricité, avec autoconsommation locale ou revente partielle du surplus à EDF, dont le prix de rachat de cette électricité produite à partir d'énergies renouvelables est estimé en 2000, entre 29 et 34 centimes le kWh. Dans certains cas, le procédé permettra de récupérer la chaleur des groupes électrogènes (cogénération) ce qui permet alors d'améliorer la rentabilité de l'opération. L'eau chaude obtenue pourra servir au chauffage de locaux. La production d'électricité suppose des installations assez importantes (traitement et mise en surpression du biogaz, moteur(s) ou turbine(s) à biogaz, alternateur(s)...) et donc des investissements lourds et une maintenance exigeante. Par ailleurs, elle reste soumise à une tarification limitant presque toujours le fonctionnement des groupes aux périodes hivernales : en dehors de cette période, les dépenses d'entretiens deviennent supérieures aux bénéfices de revente à EDF. Le biogaz doit contenir au moins 40 % de méthane et les débits à produire, pour autoriser un temps de retour raisonnable, ne peuvent s'envisager qu'à partir de 400 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> pour un moteur à gaz et de 700 à 800 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> pour une turbine à gaz avec cogénération. Les traitements du gaz dépendent ensuite du type de fonctionnement : dans le premier cas, une désulfuration et une déshydratation sont en principe nécessaires. Le tableau 6 illustre les spécifications requises par les motoristes.

Composés	Teneur
CH <sub>4</sub>	> 40 %
H <sub>2</sub> S	< 300 mg.Nm <sup>-3</sup>
Point de rosée H <sub>2</sub> O	< 5 °C à pression atmosphérique
Chlore	< 25 mg.Nm <sup>-3</sup>
Fluor	< 25 mg.Nm <sup>-3</sup>
NH <sub>3</sub>	< 25 mg.Nm <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub>	< 4 %
Particules	seuil de filtration de 5 µm

Tableau 6. Exemple de spécifications sur le biogaz, requises par les motoristes pour une utilisation en moteur à biogaz (d'après Ademe-GDF, 1999)

Dans le second cas, un traitement par simple filtre dévésiculeur à l'entrée du surpresseur suffit afin d'éliminer les particules solides ou liquides en suspension dans le biogaz. En conclusion, les investissements à consentir pour une valorisation électrique sont importants, et de grosses incertitudes subsistent sur la durée de vie des groupes moteurs alimentés en biogaz, malgré les traitements possibles en amont. Néanmoins, les temps de retour sur investissement peuvent être sensiblement réduits selon que les systèmes soient équipés de récupération de chaleur (cogénération) ou que la plus grande partie de l'énergie produite ne serve que pour une autoconsommation sur le site.

#### Exemple industriel

En région parisienne, un centre d'enfouissement technique récupère le biogaz pour la production d'électricité. 103 puits de captage fournissent environ  $2000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de biogaz, d'un PCI de  $5 \text{ kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$ . 23 % de ce biogaz sont utilisés pour une production électrique d'environ  $20 \cdot 10^6 \text{ kWh}$  par an grâce à 4 moteurs de 750 kWe chacun. Le temps de retour sur investissement pour la partie valorisation électrique est assez long et se situe aux alentours des 10 ans suite à des problèmes techniques rencontrés sur les moteurs.

### 3.1.3.2 Les modes de valorisation du biogaz en phase de développement

#### 3.1.3.2.1 Le biogaz comme carburant

C'est en Suède que ce type de valorisation connaît le plus fort développement, en alimentant des bus et des véhicules de particuliers à partir de biogaz provenant d'une digestion de déchets d'origine agricole ou de boues de stations d'épuration. En France, seules quelques installations pilotes sont en cours d'optimisation, destinées à l'alimentation de véhicules des collectivités locales. Compte tenu des traitements en aval, tout type de biogaz pourra être utilisé mais une composition minimale de 50 % en méthane est requise, et une gamme de débit de 10 à  $100 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Afin de permettre un bon fonctionnement des moteurs, il est cependant souhaitable que le biogaz traité ait les qualités listées dans le tableau 7, et particulièrement une teneur en méthane élevée.

Composés	Teneur
CH <sub>4</sub>	90 % minimum
H <sub>2</sub> S	100 mg.Nm <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> O	15 mg.Nm <sup>-3</sup> (point de rosée à -20 °C)
Particules	< 40 µm
Huile	70 à 200 ppm
Hydrocarbure liquide	< 1 % (à la température la plus basse quelle que soit la pression)
CO <sub>2</sub>	3 à 4 % mol.

Tableau 7. Exemple de spécifications sur le biogaz, requises par les motoristes pour une utilisation comme carburant (d'après Ademe-GDF, 1999)

Le traitement d'épuration à mettre en œuvre doit comprendre, dans l'ordre :

- une compression à un premier palier d'environ 8 à 15 bars,
- une désulfuration et décarbonatation par lavage à l'eau sous pression,
- une déshydratation par tamis moléculaire,
- une déshalogénéation si nécessaire par des lits de charbon actif imprégné,
- une compression de 20 à 250 bars pour le remplissage de bouteille.

Les temps de retour sur investissement deviennent intéressants dès lors que l'on envisage de grosses capacités de production (200 à 500 voire 1 000 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) de biogaz carburant, pouvant alimenter des parcs de plusieurs dizaines de bus. Cette valorisation est d'ores et déjà rentable et apporte, par rapport aux véhicules diesel ou essence, un avantage déterminant au niveau de la qualité de l'air.

#### Exemple de réalisation

En Suède, une dizaine d'unités de production de biogaz carburant alimente à la fois des bus et des véhicules de particuliers. Celle de Linköpping traite un biogaz provenant d'une co-digestion de déchets d'origine agricole. Cette production est de 660 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> et elle permet d'approvisionner 40 à 70 bus, et 20 à 40 véhicules.

### 3.1.3.2.2 Injection de biogaz dans un réseau de gaz naturel

Lorsque la production de biogaz est installée à proximité d'une canalisation de transport ou de distribution de gaz naturel, il pourrait être intéressant d'injecter ce combustible dans le réseau, moyennant des traitements physico-chimiques préalables. Pour cette application, le biogaz devrait être le plus propre possible c'est à dire contenant peu d'éléments polluants à l'état de traces qui présentent des caractères corrosifs et/ou toxiques forts, tels que les dérivés chlorés soufrés ou fluorés. Cette contrainte sous-entend un grand nombre de traitements physico-chimiques et un débit d'au moins  $1\ 000\ \text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$  est préconisé pour espérer commencer à rentabiliser les investissements nécessaires à l'épuration du biogaz. Aujourd'hui, des incertitudes persistent sur les spécifications concernant la qualité du biogaz acceptable pour cette valorisation sans risque sur la santé et la sécurité des utilisateurs. A ce jour et en l'état actuel des connaissances, les traitements à envisager seraient :

- une décarbonatation, pour se ramener à un gaz très proche du gaz naturel. Deux modes sont couramment usités : l'absorption sous pression du gaz carbonique par de l'eau ou le tamis moléculaire. Un procédé de séparation par membranes est actuellement prometteur par sa simplicité et la possibilité de réaliser simultanément la décarbonatation, la désulfuration et la déshydratation. Cependant, il présente l'inconvénient d'une grande perte jusqu'à 20 % en méthane.
- une déshydratation par tamis moléculaire, par procédé cryogénique ou par absorption sur glycols.
- une désulfuration (oxydation catalytique, absorption sur oxyde de fer, tamis moléculaire...)
- une élimination des composés chlorés et fluorés par lits de charbon actif
- une élimination du mercure par des lits de charbons actifs spéciaux.
- une odorisation en tetrahydrothiophène à raison de  $25\ \text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$ .

Aux coûts engendrés par les différents traitements, s'ajoutent les plus lourds correspondant aux étapes suivantes de compression, de transport et d'injection dans le réseau. Actuellement, il n'est pas possible de donner une évaluation précise des coûts mais on peut d'ores et déjà avancer que les petites productions de biogaz ne seront sans doute pas rentables.

## 3.2 Incinération

Ce type de valorisation est largement utilisé pour les ordures ménagères. Depuis 1992, 23 nouvelles unités d'incinération d'ordures ménagères, équipées de récupération de chaleur, ont vu le jour en France. La production d'énergie issue de cette filière atteignait en 1998, 12,3 TWh thermique, dont 8 dans des installations de cogénération. 77,3 % de cette énergie était valorisée sous forme de chaleur (71 % vendus et 6,3 % autoconsommés), et 12,8 % sous forme électrique (7,8 % vendus et 5 % autoconsommés) (Mortgat, 2000). L'incinération est, en général la solution d'élimination considérée comme un des derniers recours, à n'utiliser que si les autres voies sont techniquement ou réglementairement impossibles. Il peut s'agir de boues non conformes à la norme NF U 44-041 ou lorsque la mise en décharge est interdite. De nombreuses contraintes économiques, techniques et environnementales se sont progressivement imposées face à cette voie de traitement.

### 3.2.1 Contraintes économiques

Pour que cette solution soit la plus rentable, il faut que les usines d'incinération soient à proximité des lieux de traitement biologique des polluants atmosphériques, pour en diminuer au maximum les coûts de transport. Ce sont donc les agglomérations urbaines qui seront mises à contribution. De plus, de part la nature des produits incriminés (paragraphe 2.2), la teneur en eau est souvent importante donc, il faut prévoir un traitement de déshydratation (35 % de matière sèche) ou de séchage (90 % de matière sèche). De plus, il faut envisager plutôt une co-incinération avec les ordures ménagères, ce qui implique certaines contraintes sur la nature du déchets car dans le cas contraire, les fours dédiés spécifiquement aux boues font appel aux lits fluidisés (Mortgat, 2000), ce qui augmente le coût de la tonne incinérée (cf. paragraphe 6). Enfin, l'incinération coûte chère dans la mesure où seules les grosses unités fonctionnent convenablement en accord avec la législation, ce qui implique de gros investissements et une lourde maintenance, et où les traitements épuratifs des fumées deviennent incontournables et les résidus solides produits ont en majorité comme destination, les centres d'enfouissement techniques à des coûts avoisinant 1500 franc par tonne stockée (Miquel et Poignant, 1999).

### 3.2.2 Contraintes techniques

Elles résident dans le fait que les usines d'incinération soient capables d'accepter ce type de déchet. Pour les boues par exemple, elles doivent pouvoir avoir une zone de stockage suffisante et adaptée à ce déchet et d'autre part, mettre en place l'installation d'injection des boues dans le four (Boeglin, 2000). Cela augmente d'autant le coût d'investissement et de la maintenance des installations. Si le déchet considéré est un garnissage de biofiltre, par exemple, avec un agent structurant tel que des billes de céramique, un tri préalable évitera de retrouver cet agent dans les mâchefers d'incinération, et en diminuera le coût de gestion par la suite.

### 3.2.3 Contraintes environnementales

Ce sont celles des UIOM (usine d'incinération des ordures ménagères) en général, et concerne les traitements des fumées et ceux des résidus tels que les REFIOM (résidu d'épuration des fumées de l'incinération des ordures ménagères) et les mâchefers. Au niveau législatif, la tendance est plutôt à des normes de rejet plus drastiques, et à multiplication de nouveaux seuils à prendre en compte (par exemple, les NO<sub>x</sub> dans les rejets gazeux des UIOM, ou le nombre croissant des métaux à prendre en compte directement dans les déchets ou dans les lixiviats pour la mise en décharge...).

### 3.2.4 Incinération spécifique des boues

De nombreuses études se focalisent sur la faisabilité de l'incinération des boues, d'une part pour répondre aux différentes voies possibles de traitement et d'autre part, pour imaginer des solutions alternatives lorsque l'épandage ou la mise en décharge deviennent interdits (Luts *et al.*, 2000, Mininni *et al.*, 2000, Samaras *et al.*, 2000). L'incinération spécifique présente deux avantages :

- la réduction maximale du volume et de la masse des boues
- la production d'un résidu stérile qui représente environ 10 % de la masse initiale d'une boue de siccité de 25 %

Il est à noter qu'elle n'est pratiquée que sur des boues déjà déshydratée. Un des procédés d'incinération utilise les fours à lits fluidisés (Boeglin, 2000). Les boues sont introduites dans un lit de sable d'une hauteur de 0,5 à 0,8 m, porté à une température de 700 à 800 °C et tenu

en suspension par un courant d'air ascendant injecté à la base du lit à une vitesse de 1 à 2 m.s<sup>-1</sup>. Les matières boueuses introduites sont maintenues dans le lit pendant un temps relativement bref, mais suffisant pour le séchage immédiat et le début de la calcination. La température atteint 800 à 850 °C en fonctionnement stabilisé. L'air de fluidisation est introduit au moyen d'un ventilateur, après avoir été réchauffé, dans un échangeur de chaleur à 450 °C. Le principal avantage de ce procédé est de détruire complètement toutes les matières organiques dans les gaz, ce qui n'engendre pas de problème d'odeurs. Néanmoins, les fumées et les cendres sont nécessairement rejetées à une température élevée (500 à 600°C) d'où une perte de chaleur et un faible rendement thermique (à moins de récupérer la chaleur dans une chaudière en aval du foyer à lit fluidisé). Enfin, un traitement de fumée efficace doit être mis en place pour récupérer les cendres volantes produites et entraînées par les fumées.

D'autres traitements thermiques sur des boues sont en voie de développement (Sasse et al., 1999) comme la gazéification, la co-incinération en centrale thermique ou en cimenterie, ou l'oxydation par voie humide...

#### **4. VALORISATION MATIERE**

Les principales valorisations matière possibles se situent dans le domaine agricole, et incluent l'épandage et le compostage. Le recyclage agricole des déchets générés par les bioprocédés appliqués au traitement des pollutions atmosphériques (paragraphe 2.2), est une valorisation intéressante qui doit être prioritaire chaque fois qu'elle est réglementairement, techniquement et économiquement possible. Selon le type de culture et la nature du sol, on recherchera des éléments fertilisants (azote, phosphore ...), de la matière organique, ou du calcium pour les terrains à tendance acide. Le tableau 8 qui illustre l'évolution de la production et l'élimination future des boues d'eaux résiduaires urbaines au sein de l'Union européenne (Norme Afnor, FD CR 13846, 2000). Devant la production croissante de ces boues (augmentation de 64 % d'ici la fin 2005, par rapport à la production de 1992), il est à noter que la part du recyclage agricole suit une progression de 1 % par an, pour représenter 45 % des destinations finales en 2005. Cette augmentation est motivée par la loi du 13 juillet 1992, n'autorisant la mise en décharge que de déchets ultimes, à partir du 1 juillet 2002.

Voie	1992		2000		2005	
Recyclage agricole	2 504	39 %	3 617	40 %	4 576	45 %
Incinération	715	11 %	2 088	24 %	3 872	38 %
Décharge + autres	3 257	50 %	3 200	36 %	1 615	17 %
Total	6 476	100 %	8 906	100 %	10 063	100 %

Tableau 8. Quantités passées et futures des boues d'eaux résiduaires urbaines valorisées et éliminées au sein de l'Union européenne – en milliers de tonnes MS / an et en pourcentage relatif – Estimations de 1994 (d'après Norme Afnor, FD CR 13846, 2000).

#### 4.1 Epandage des boues

Il convient que les agriculteurs, dans leur programme de fertilisation, prennent en compte les nutriments présents dans les boues afin de réduire les fertilisants inorganiques. Cette approche représente un intérêt économique direct pour l'agriculteur ainsi qu'un intérêt environnemental global puisque la production d'engrais azotés dépend de combustibles fossiles et que les phosphates sont extraits des mines. Ces réserves mondiales sont donc épuisables et il est souhaitable de les préserver.

Deux critères conditionnent la pérennité de cet épandage : la valeur agronomique et l'innocuité des boues vis-à-vis de l'environnement, la santé de l'homme, des plantes et des animaux. Le tableau 9 présente les principaux avantages ainsi que les limites de cette pratique.

L'épandage agricole des boues est soumis à un certain nombre de contraintes dont les premières sont la norme NF U 44-041, déjà assez ancienne et suspendue depuis l'obligation de plan d'épandage, traduit par le décret du 8 décembre 1997 et l'arrêté du 8 janvier 1998, fixant, quant à lui, les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles. Il traduit les obligations en terme de conception et gestion de l'épandage, de qualité des boues et précautions d'usage, des modalités de surveillance et enfin de l'exécution. Une norme spécifique aux boues (compost de boues, boues chaulées, boues séchées et granulées) serait en préparation et remplacerait la norme NF U 44-041.

D'autre part, pour pouvoir intéresser l'agriculteur, la mise en forme des boues peut être un critère supplémentaire. Ce sont les boues liquides qui présentent la plus grande facilité d'épandage, avec des matériels bien connus du type citerne à vidange ou à lisier. Généralement, ces boues apportent au sol simultanément de la matière organique, de l'azote assez rapidement assimilable, du phosphore et des oligo-éléments. Cependant, l'agriculteur

doit disposer de volumes de stockages importants et appropriés et des terrains proches du lieu de production pour réduire les frais de transport. Les boues pâteuses permettent de réduire ces frais mais elles présentent plus de difficultés pratiques de stockage et d'épandage. Quant aux boues solides, elles semblent bien répondre à l'ensemble de ces critères dans la mesure où elles sont plus facilement transportables à un coût moindre, et peuvent être stockées en tas et épandues comme le fumier traditionnel (Boeglin, 2000).

Propriétés du sol	Avantages	Limites
Agronomiques	- amélioration du rendement et de la qualité des cultures	- tendance au ruissellement pouvant entraîner la perte en nutriments du sol, et la pollution des nappes phréatiques par ces nutriments (de même pour les fortes DCO et DBO) - de fortes teneurs en sodium ou en sels totaux apportées par les boues peuvent accélérer la croissance de certaines cultures et modifier la structure du sol, la germination des cultures...
Physiques	- amélioration de la capacité de rétention d'eau, de la porosité, de la stabilité, du labourage et de la malléabilité	- modification de la texture et de la maniabilité par des boues trop pulvérulentes, gélatineuses, huileuses...
Chimiques	- apport de nutriments pour les cultures - amélioration du pH	- présence d'éléments potentiellement toxiques (métaux et micro-polluants organiques) - acidité ou alcalinité excessive
Biologiques	- amélioration de la capacité de rétention d'eau et l'aération - amélioration des conditions de croissances des racines - amélioration des populations de vers et de microorganismes	- présence de germes pathogènes et de parasites pouvant entraîner la transmission de maladies aux animaux, aux cultures et à l'homme
Autres	- utilisation de boues liquides pour les sols trop secs	- besoins en eau du sol pas toujours en adéquation avec le degré d'hydratation des boues - problèmes d'odeur - aspect visuel, la couleur et l'apparence du champ

Tableau 9. Quelques avantages et limites de l'épandage des boues sur les propriétés agronomiques, physiques, chimiques et biologiques des sols (adapté de la norme Afnor, FD CR 13846, 2000).

En marge de cette valorisation, d'autres voies se développent dans l'utilisation de boues traitées pour la réhabilitation et la reforestation des sols appauvris et qui ne sont pas destinés à la production des cultures (Norme Afnor, FR CR 13846). Cette opportunité devient intéressante si ces zones sont à une distance de transport économiquement acceptable par rapport aux sites de production même de ces boues. Un terrain dit perturbé, peut recouvrir des sites d'origines très différentes comme les anciens sites miniers, sites sur carrières de sable et de graviers, sites de construction et bords de routes, anciens terrains militaires, surfaces finies de décharges... Ils présentent presque toujours un déficit important en matière organique, en azote et en phosphore. La reconstitution des sites perturbés est une nécessité dans toute politique de protection des sols, cette dernière expression recouvrant au sens large le contrôle de l'érosion, la prévention de toute toxicité et l'amélioration de la capacité des sols à offrir un support de croissance des végétaux. La qualité des boues à épandre, ainsi que les caractéristiques initiales du sol à restaurer sont définis dans le projet de norme Afnor prNF EN 13983.

## **4.2 Compostage**

Autrefois, le compostage était limité aux zones rurales, où les résidus organiques étaient accumulés pour subir une fermentation qui permettaient la destruction des parasites. Les deux formes traditionnelles de ce procédé étaient le mélange de paille et de déjections animales (fumier) et le mélange de terre et de résidus végétaux (compost). Fumiers et composts étaient alors directement utilisés comme fertilisant pour les sols, puisque mélangés à de la terre, ils restituaient à celle-ci la matière organique et minérale nécessaire aux cultures. Ce compostage traditionnel a quasiment disparu pour deux principales raisons : la dissociation entre les lieux de production et de consommation et la présence de plus en plus fréquente, de composés toxiques (métaux lourds, micro-polluants organiques...) dans les divers résidus.

Actuellement en France, le compostage n'est qu'un mode mineur de traitement des déchets (6 % seulement) comparativement à l'Autriche ou aux Pays-Bas, où 17 et 20 % respectivement des déchets sont traités par cette voie. Cela concerne les fractions fermentescibles des ordures ménagères, les déchets verts, les boues...(Miquel et Poignant, 1999). Le recours au compostage a beaucoup évolué et est aujourd'hui directement lié à la qualité du compost produit, à ses débouchés et il poursuit trois objectifs :

- la stabilisation du déchet (réduction des pollutions ou nuisances liées à son évolution biologique),
- la réduction globale de la masse et du volume de déchet,
- la production d'un résidu solide, le compost, riche en humus et valorisable d'un point de vue agronomique, comme amendement organique des sols.

Tous les déchets organiques fermentescibles peuvent être compostés et la garantie d'un compost de bonne qualité passe préliminairement par une étape importante de tri de la matière entrante. Dans le cadre du devenir des produits de traitements biologiques des polluants atmosphériques, les déchets concernés par ce mode de valorisation sont les garnissages des biofiltres et des lits ruisselants, de même que les boues activées des bassins de biolaveurs préalablement séchées ou épaissies. Pour les premiers, et selon que le procédé utilise des éléments structurants non biodégradables (billes de polystyrène, de céramique...) ou pas (cf. chapitre 4), la logique de tri préalable doit être respectée.

#### 4.2.1 Les étapes biologiques

Le compostage comporte généralement deux grandes étapes biologiques, la fermentation chaude et la maturation (figure 5), auxquelles s'ajoutent des pré-traitements et post-traitements éventuellement nécessaires (broyage, mélangeage avec d'autres produits, tri...) selon que les déchets à composter sont des ordures ménagères, des déchets verts, des boues activées... La figure 6 représente l'évolution de la température et du pourcentage de matière organique restante pendant les différentes phases du compostage.

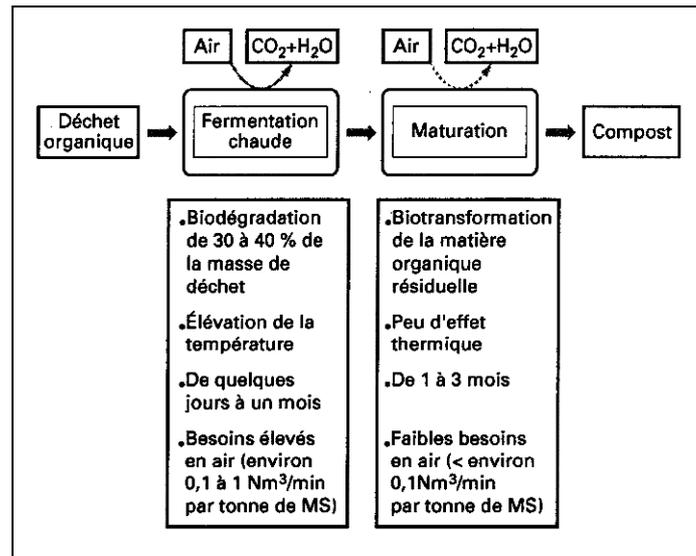


Figure 5. Les étapes biologiques du compostage (Gourdon, 2001)

L'étape de fermentation chaude peut se diviser, selon la température et la nature des microorganismes rencontrés (tableau 10), en trois zones : la phase mésophile, la phase thermophile et la phase de refroidissement jusqu'à 15 °C environ. Ensuite, à la température ambiante correspond la phase de maturation du compost. Il a également été recherché les différentes familles de microorganismes impliqués dans cette transformation biologique, car contrairement aux processus de méthanisation (cf. chapitre 3 et paragraphe 3.1.1), ces microorganismes sont robustes et ne s'organisent pas en une chaîne trophique relativement fragile. Ils présentent une très grande diversité et sont très souvent endogènes : le tableau 10 présente ces différentes populations microbiennes ainsi que le nombre d'espèces identifiées. Les populations sont composées de bactéries, d'actinomycètes et de champignons.

La fermentation chaude est en fait un abus de langage puisque le terme fermentation désigne en toute rigueur une transformation microbiologique en anaérobiose. Dans le cas présent, l'air est indispensable aux microorganismes afin qu'ils puissent y puiser l'oxygène nécessaire à l'oxydation de la matière organique la plus facilement biodégradable. Les débits sont estimés entre 0,1 et 1 Nm<sup>3</sup>/min.t de matière sèche (Gourdon, 2001).

L'étape mésophile a une durée 4 à 5 jours environ, lorsque la température croît de l'ambient à 40 °C. Sur la courbe de diminution de la fraction organique, cette étape correspond à 15 % de matière dégradée. Ce sont les microorganismes mésophiles, dont les températures de croissance s'échelonnent entre 25 et 45 °C (tableau 10), qui prédominent et notamment les bactéries qui sont les premières à dégrader les petites molécules du déchet (les sucres, les

acides aminés...). Ils utilisent l'oxygène disponible pour transformer le carbone assimilable du déchet en énergie, et *in fine* en dioxyde de carbone et en eau. De la chaleur est ainsi produite et, au-delà de 45 °C, cette population meure ou se plonge en phase de dormance, en attendant de nouvelles conditions de température propices à leur croissance. Les microorganismes thermophiles prennent ensuite le relais (US EPA, 1994 et Maier *et al.*, 2000).

C'est la phase thermophile qui se situe entre 40 et 70 °C, bien que la température puisse atteindre 80°C. Néanmoins, on estime que la température optimale est de l'ordre de 60°C ce qui permet une bonne croissance des microorganismes thermophiles (Maier *et al.*, 2000). Au delà de cette température, leurs activités se trouvent inhibées. A ce stade, on observe une présence importante des actinomycètes et des champignons thermophiles (tableau 10), ces derniers pouvant tolérer des environnements plus secs que les bactéries. Certains d'entre eux, du genre *Aspergillus*, nécessitent des besoins plus faibles en azote que ceux des bactéries, et sont capables de dégrader la cellulose, ce que les bactéries ne font pas. Ces thermophiles se développent, dégradent la matière organique, la diminution observée étant de l'ordre de 20 % environ (figure 6), et génèrent de l'énergie sous forme de chaleur tant que les nutriments dans le déchet sont disponibles. Le compostage permet donc une réduction de la masse et du volume du déchet. Autour de 60 °C, les microorganismes pathogènes éventuellement présents, c'est à dire les virus, les bactéries coliformes, sont détruits. Le compostage présente également un effet de stérilisation ou d'hygiénisation du déchet (US EPA, 1994 et Maier *et al.*, 2000).

Quand leurs ressources en nutriments s'épuisent, les thermophiles meurent à leur tour, la température diminue de 60°C à l'ambient : c'est la phase de refroidissement. Les microorganismes mésophiles redeviennent dominants, jusqu'à ce que leur propres réserves énergétiques soient utilisées.

A l'issue de cette première série d'étapes, les deux premiers objectifs du compostage sont alors atteints. On obtient alors un déchet relativement stabilisé et hygiénisé mais qui doit subir d'autres transformations si l'objectif est la production de compost comme amendement pour les sols. C'est le rôle de l'étape de maturation qui modifie les caractéristiques de la matière organique résiduelle pour lui conférer des propriétés proches de celles de l'humus. Elle ne s'accompagne que d'une faible dégradation de matière et, par conséquence, les besoins en

oxygène sont faibles et l'échauffement limité. L'évolution des réactions biochimiques devient alors très lente et le compost est considéré comme mûr.

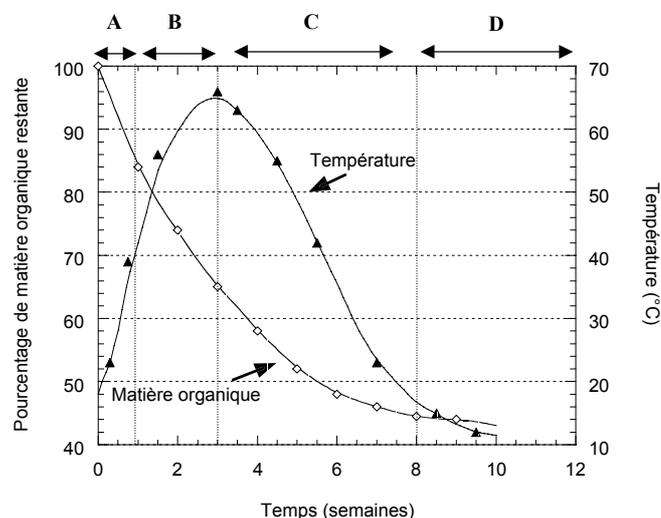


Figure 6. Evolution de la température et du pourcentage de matière organique restante dans le déchet, pendant les différentes phases de compostage (adapté de US EPA, 1998)

A : phase mésophile / B : phase thermophile / C : phase de refroidissement / D : maturation

Microorganismes	UFC* / g de MS de compost			Nombre d'espèces identifiées
	Mésophile $T_{\text{initiale}} < 40\text{ °C}$	Thermophile $40 < T < 70\text{ °C}$	Mésophile $70 > T > T_{\text{ambiante}}$	
<b>Bactéries</b>				
mésophiles	$10^8$	$10^6$	$10^{11}$	6
thermophiles	$10^4$	$10^9$	$10^7$	1
<b>Actinomyces</b>				
thermophiles	$10^4$	$10^8$	$10^5$	14
<b>Champignons</b>				
mésophiles	$10^6$	$10^3$	$10^5$	18
thermophiles	$10^3$	$10^7$	$10^6$	16

Tableau 10. Populations microbiennes impliquées le compostage (d'après Haug, 1993).

\* UFC : unité formant colonies

## 4.2.2 Les paramètres importants pour la mise en œuvre du compostage

Les paramètres à prendre en compte sont ceux qui vont fortement influencer l'activité microbienne de dégradation du déchet et optimiser la vitesse de compostage. Il s'agit principalement de la teneur en oxygène, indispensable pendant l'étape de fermentation chaude, de l'humidité, de la quantité de nutriments disponibles et du rapport C / N et du pH (US EPA, 1994).

### 4.2.2.1 La teneur en oxygène

En théorie, le compostage peut s'effectuer en aérobiose comme en anaérobiose, cependant, en l'absence d'oxygène, la vitesse de dégradation est 10 à 20 fois plus lente et le processus génère des gaz malodorants comme l'hydrogène sulfuré et les dérivés de l'ammoniac, ainsi que du méthane. On se placera donc toujours dans des conditions aérobies. Cela implique un apport d'oxygène suffisant pour que les microorganismes puissent se développer et dégrader la matière organique assimilable. Une teneur minimale de 5 à 15 % d'oxygène est requise pour que les métabolismes de biodégradation aérobies se déroulent correctement sachant que l'activité microbienne tend à appauvrir la phase gazeuse en oxygène, par les produits de respiration ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) et cela d'autant plus rapidement que la matière est facilement biodégradable. Le débit d'air couramment fixé est de 0,6 à 1,5  $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  de matière organique métabolisable (Scriban, 1999). Ce paramètre requiert également que les particules de déchets soient d'une taille suffisante pour laisser l'air circuler entre elles et éviter les tassements : leur dimension doit être comprise entre 20 et 50 mm.

### 4.2.2.2 L'humidité

L'eau est un autre des paramètres essentiels au compostage. Les microorganismes en ont besoin pour assimiler les nutriments, pour métaboliser de nouvelles cellules et pour se développer. Il est à noter qu'ils en produisent pendant le processus de dégradation (figure 5). L'eau est également indispensable pour le transport des nutriments dans la masse du déchet et rendre ceux-ci physiquement et chimiquement accessibles aux microorganismes. Le pourcentage optimal se situe vers 40-60 %. Au-delà, vers 65 %, l'équilibre avec la phase gazeuse est menacé, ce qui pourrait conduire à un manque d'oxygène, donc à des conditions anaérobies. En dessous, les nutriments ne séjournent pas suffisamment longtemps dans la

phase aqueuse et ne deviennent plus facilement disponibles pour les microorganismes. Leur activité s'en trouve réduite voire stoppée et le processus de compostage s'arrête.

#### 4.2.2.3 Les nutriments et le rapport C / N

Les nutriments essentiels utilisés par les microorganismes sont ceux décrits au chapitre 3 (paragraphe 1.1). Pour le compostage, Le carbone et l'azote sont les deux facteurs limitants. Le rapport C / N du déchet est un indicateur largement utilisé pour traduire la disponibilité de ces nutriments. Les valeurs requises se situent entre 25 / 1 et 35 / 1. A titre d'exemples, quelques unes de ces valeurs sont présentées dans le tableau 11, pour différents types de matériaux compostables. Si le rapport est inférieur à 25 / 1, alors le taux d'azote devient trop élevé et des dégagements d'ammoniac peuvent se produire. Inversement, le processus de compostage s'arrête par un excès de carbone à dégrader.

Type de déchets compostables	Rapport C / N
Rapports élevés en C	
Ecorces	100-130 / 1
Feuilles sèches	90 / 1
Déchets ménagers	50-60 / 1
Papier	170 / 1
Bois	700 / 1
Rapports élevés en N	
Lisier de bovins	18 / 1
Foin sec	40 / 1
Humus	10 / 1
Feuilles fraîches	30-40 / 1
Herbe fraîche	19 / 1

Tableau 11. Quelques exemples de rapport C / N de déchets compostables (adapté de US EPA, 1994)

#### 4.2.2.4 Le pH

Plus le pH du déchet à composter sera proche de la neutralité, plus le compostage pourra être conduit efficacement. Si le pH est trop acide, le déchet pourra être mélangé avec de la chaux

par exemple. L'évolution du pH, au cours des différentes étapes, est illustrée par la figure 7 : les processus de dégradation se situent entre 5,5 et 8,5. Les bactéries, dont il a été montré qu'elles étaient prédominantes dans la phase mésophile se développent aux pH légèrement acides, entre 6 et 7-7,5. Pendant cette phase, des acides organiques sont formés et diminuent le pH du milieu jusqu'à 5,5. A ce pH, les champignons jouent un rôle important car, les bactéries étant proches de la mort cellulaire, ils assurent la continuité du processus. Ils peuvent se développer dans une gamme plus large, entre 5,5 et 8. A des pH supérieurs à 9, l'azote est convertie en ammoniac et le processus est considérablement ralenti. Les valeurs de pH les plus importantes lors du compostage, se situent vers 8,5 - 9 au maximum pendant la phase thermophile, puis elles tendent à se stabiliser vers 7,5 jusqu'à la maturation.

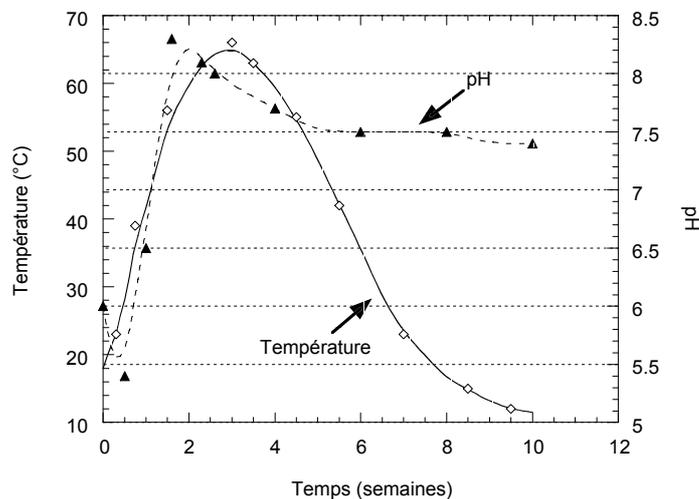


Figure 7. Evolution de la température et du pH pendant les différentes étapes du compostage (adapté de US EPA, 1994)

#### 4.2.3 La mise en œuvre du compostage

Si le déchet présente une porosité supérieure ou égale à 0,5 et s'il est relativement peu biodégradable pour que la consommation d'oxygène soit faible ( $< 0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{t}^{-1}$  de matière sèche), alors le renouvellement de l'oxygène dans la masse du déchet, disposé en tas, peut s'effectuer sans intervention extérieure (Gourdon, 2001). Cette technique rustique d'aération naturelle peut également convenir lorsque le compostage est utilisé pour le traitement

biologique des sols pollués (Leconte, 1995). Néanmoins, elle ne convient pas à tout type de matériau car la biodégradation est très lente et s'oriente généralement vers des conditions en anaérobiose. Dans la plupart des cas, les autres procédés rencontrés diffèrent selon la disposition géométrique, la technique d'aération en convection d'air forcée ou par retournements mécaniques réguliers, et enfin le compostage en réacteur fermé (Maier *et al.*, 2000). Trois exemples sont présentés ci-après, sachant que de nombreux procédés existent et qu'ils font tous appel aux principes détaillés dans les exemples.

#### Exemple 1 : compostage en tas avec aération forcée (figure 8)

Le déchet à composter est disposé en tas de 3 à 5 mètres de diamètre et de 1 à 2 m de hauteur. La base est constituée de drains perforés qui forcent la circulation de l'air nécessaire aux microorganismes pour la dégradation. Cet air est ensuite canalisé vers un autre tas de compost mûr, jouant le rôle de biofiltre pour l'épuration des gaz formés dans les zones en anaérobiose ( $H_2S$ ,  $NH_3$ , ...). Enfin, une couverture végétale de paille, d'écorces ou de compost mûr permet de protéger le tas contre un assèchement à l'air conduisant à une déshydratation du déchet, contre les pertes thermiques, contre les insectes... Cette couverture peut aussi servir de biofiltre pour la filtration d'éventuels gaz odorants (US EPA, 1994).

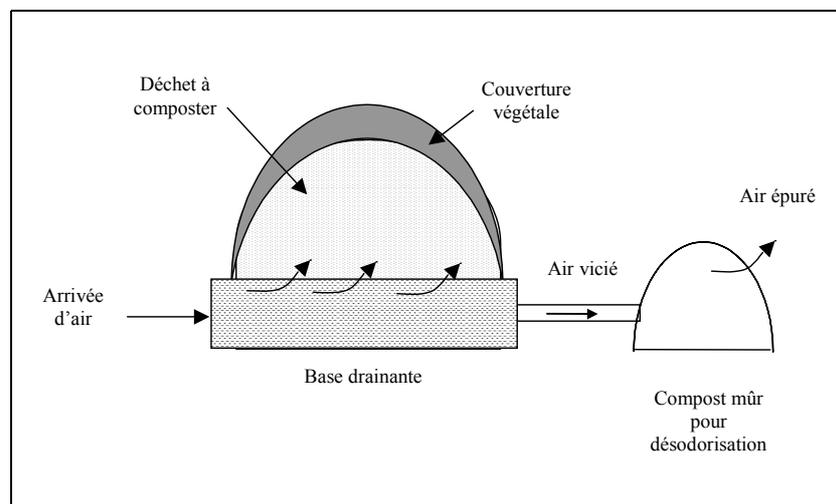


Figure 8. Procédé de compostage en tas, avec aération forcée

## Exemple 2 : compostage en andains avec retournements mécaniques (figures 9 et 10)

Ce procédé, adapté aux ordures ménagères et aux déchets de l'agriculture, consiste à disposer le déchet en andains. Les figures 9 et 10 illustrent une filière de traitement et les dimensions de l'andain. Ceux-ci sont retournés mécaniquement et régulièrement, de façon à exposer uniformément la matière organique à l'oxygène ambiant. Leur nombre correspond à la durée du compostage, c'est à dire environ 12 semaines. Chaque fois qu'un andain est mis en forme, le dernier en bout de chaîne, correspondant au compost mûr et prêt à l'emploi, est orienté vers le conditionnement. Ce procédé nécessite des emplacements de grandes superficies en extérieur.

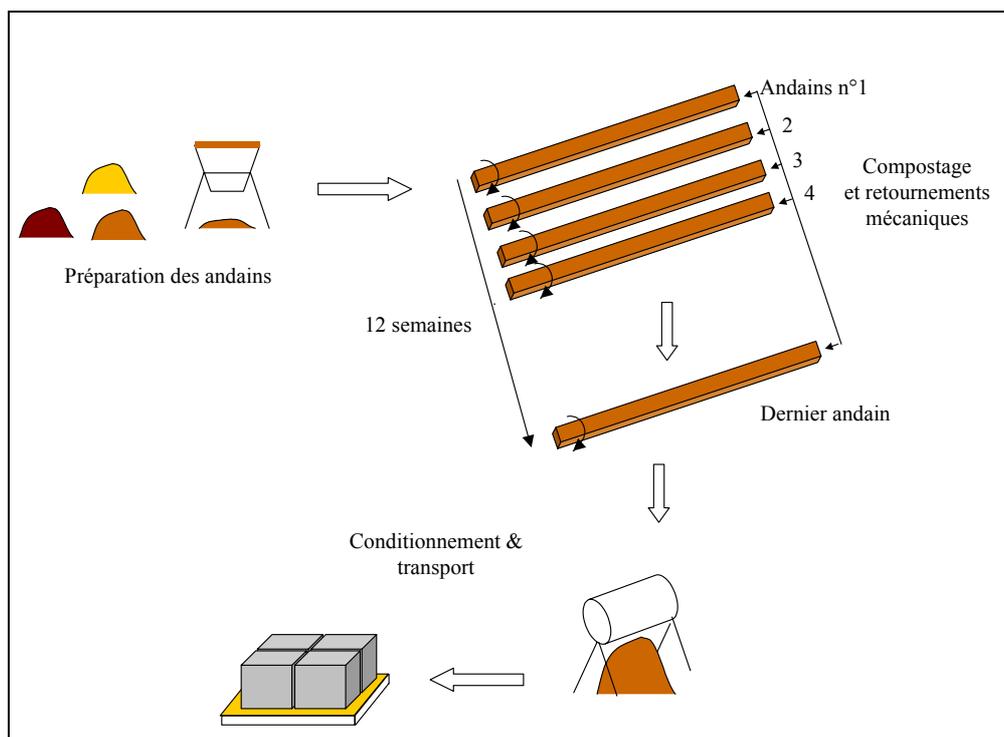


Figure 9. Exemple de filière de compostage par andains, avec retournements mécaniques réguliers (adapté de Maier *et al.*, 2000)

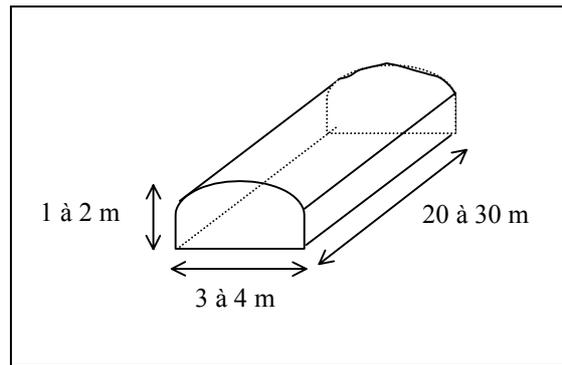


Figure 10. Dimensions d'un andain (adapté de US EPA, 1994)

Exemple 3 : compostage en tambour rotatif (figure 11)

Le dernier procédé rencontré est un compostage en réacteur fermé, qui présente une technologie moins rustique que les précédentes. Il est particulièrement adapté aux déchets ménagers pour les raisons suivantes : rapidité du compostage, contrôle des gaz odorants, occupation d'un espace limité et quantité importantes à composter. Le tambour rotatif a l'avantage de mélanger en permanence le déchet, qui ce permet une dégradation homogène. Sa vitesse de rotation est de  $10 \text{ tr.min}^{-1}$  et l'alimentation en air permet de maintenir un taux d'oxygène uniforme et supérieur à 15 % . La vitesse de compostage s'en trouve réduite : le temps de séjour dans le réacteur est estimé entre 1 et 6 jours. Ensuite, la phase de maturation s'échelonne entre 1 et 3 mois.

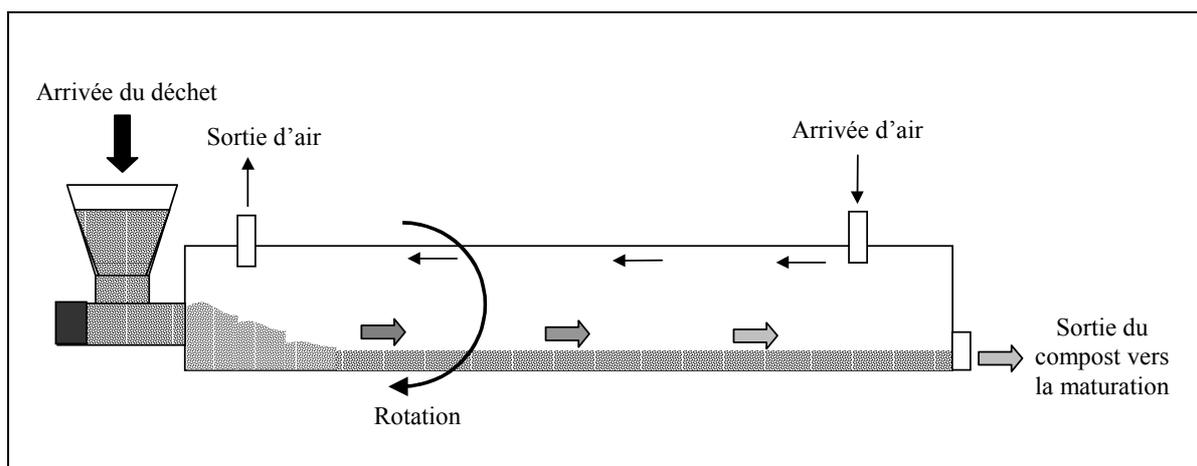


Figure 11. Compostage en tambour rotatif (adapté de US EPA, 1994)

#### 4.2.4 Caractéristiques et utilisations du compost

Après les étapes de fermentation chaude et de maturation, le compost obtenu est un produit susceptible d'être utilisé comme amendement organique des sols. Il possède une valeur agronomique certaine du fait de sa teneur en humus et en fibres. L'humus a une forte capacité de rétention en eau et favorise la formation des complexes argilo-humiques qui sont à la base de la structure en agrégats des sols. Les fibres permettent de conférer au sol une structure bien aérée favorisant la pénétration des racines et l'activité microbienne. Ainsi l'utilisation de compost pour l'amendement des sols permet de réduire l'érosion et d'améliorer les capacités de croissance des végétaux. Cependant, il n'a qu'une faible valeur marchande, car il ne remplace pas l'apport de nutriments minéraux complémentaires comme les engrais. Ses applications seront donc forcément limitées à des débouchés de proximité.

Il véhicule parfois une mauvaise image de marque, notamment auprès des agriculteurs, par les polluants, les risques biologiques, ou les éléments indésirables qu'ils peut potentiellement disséminer. Il s'agit de pollutions organiques et/ou minérales, de germes pathogènes non détruits lors de l'étape de fermentation chaude, ou d'objet coupants et /ou piquants résultants d'un tri non suffisamment sélectif au départ. Sa composition et ses caractéristiques sont très variables et dépendent de la nature de la charge organique entrante et des conditions opératoires du procédé mis en œuvre.

#### Une réglementation en attente

Comme précédemment évoqué au paragraphe 4.1, la normalisation et la réglementation relatives à la valorisation agricole des boues, et *a fortiori* du compost demeurent assez floues et sont actuellement toujours en cours d'élaboration. Deux problèmes majeurs se posent à l'utilisation du compost pour l'amendement organique des sols : d'une part, la détermination des seuils en polluants divers pour la préservation de l'environnement, des cultures et de la santé humaine, et d'autre part, la qualification même du compost en tant que déchet ou matière fertilisante. Dans le premier cas, la norme NF U 44-051, qui ne prévoit pas de test agronomique d'éco ou de phytotoxicité du produit, s'avère obsolète mais l'écocert européen sur les amendements organiques, créé en 1994 par la CEE, fixe des valeurs limites sévères et est jugé trop ambitieux par les professionnels français. Le tableau 12 présente par exemple, les quantités de métaux lourds dans des compost d'origines différentes et celles recommandées par cet écocert européen.

Métaux (mg.kg <sup>-1</sup> de MS)	Compost de FFOM*	Compost de déchets verts	Compost de boues	Lisiers de porcs	Proposition d'Ecolabel
As	2	8	15	-	-
Cd	1	0,9	1	0,4	1
Cr	60	53	74	18	-
Cu	72	42	170	400	100
Hg	0,5	0,2	1,1	0,4	-
Ni	16	26	28	14	50
Pb	101	83	72	12	100
Se	1	1,5	3	-	-
Zn	260	180	456	757	300

Tableau 12. Teneurs en métaux de différents composts, lisier et valeurs proposées par l'Ecolabel (d'après Nadeau, 2000). \* FFOM : fraction fermentescible des ordures ménagères

Le second problème réside dans le fait que le compostage ramène un déchet à un produit commercialisable ou de grande distribution. Dès lors que le compost est produit dans une démarche d'assurance qualité et présente toutes les garanties d'innocuité, il ne devrait plus être considéré comme un déchet mais comme une matière secondaire. Le débat est actuellement ouvert et se heurte à des enjeux économiques et politiques, aussi bien qu'environnementaux et de santé publique.

#### Débouchés envisageables

Malgré les difficultés réglementaires, une des voies intéressantes du compostage est la transformation et la réutilisation des boues de traitement d'eaux usées, comme une alternative aux préoccupations sur leur élimination. De nombreuses études sont menées sur ce sujet et peuvent concerner différents domaines comme les industries papetières. En Finlande, une équipe de chercheurs (Rantala *et al.*, 2000) a tenté de montrer que cette valorisation agricole était envisageable pour ce type de boues, par des tests de toxicité, des mesures de gaz dégagés, des mesures physico-chimiques (pH, différentes teneurs en azote, mesure des métaux lourds, des COT ...).

Hormis l'amendement agricole, d'autres débouchés, bien que ponctuels, peuvent être envisagés, illustrés par les exemples suivants. En 1992, un ingénieur de la Chambre d'agriculture de Savoie a participé à la revégétalisation des pistes de ski pour les Jeux Olympiques. En 1999, c'est l'autoroute de Maurienne qui a achevé de végétaliser ses talus sur

toute sa longueur. Enfin, la ville de Strasbourg va utiliser du compost pour fertiliser les bordures des voies de son tramway (Nadeau, 1999).

## **5. MISE EN DECHARGE DES RESIDUS**

La mise en décharge, longtemps acceptée comme la solution immédiate et finale au devenir des déchets, est maintenant considérée par la politique de l'Union européenne, comme le dernier maillon de la chaîne de gestion globale des déchets. En France, la loi du 13 juillet 1992 a ainsi fixé comme objectif de ne plus mettre en décharge, à l'horizon du 1<sup>er</sup> juillet 2002, que des déchets dits ultimes, c'est à dire des déchets qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment. Concrètement, ce sont des déchets solides (avec une siccité minimale de 30 % voire 35 % de MS), minéraux et non fermentescibles (avec un COT inférieur à 10 g.kg<sup>-1</sup> de déchet brut mesurés dans les lixiviats selon la norme AFNOR X 31-210), peu évolutifs, peu solubles (pH compris entre 4 et 13). Ils seront soumis à une acceptation préalable et à un contrôle à l'arrivée sur le site (Boeglin, 2000).

Cela concerne en fait, les résidus de recyclage ou de la valorisation. Compte tenu des différents produits qui ont été cités dans ce chapitre, seuls certains résidus de l'incinération, comme certains REFIOM ou mâchefers, ou du traitement des eaux usées (certaines boues) trouveraient ici leur destination finale.

Toutes ces contraintes vont conduire à la fermeture d'un certain nombre de sites de stockage et à une forte augmentation des coûts de cette solution d'élimination

## **6. CONCLUSIONS**

Afin d'avoir une vision la plus complète possible sur le devenir des produits de traitement et des pollutions induites, une approche économique sur les coûts induits par les différentes valorisations conclura ce chapitre. Si certains auteurs ont bien estimé les coûts de traitements des gaz, par voie biologique ou physico-chimique (cf. chapitre 4, paragraphe 4.1), en prenant en compte l'investissement, la maintenance des installations, les prix des garnissages..., ils n'incluent jamais ceux relatifs au traitement des pollutions induites. A titre indicatif, le tableau 13 donne quelques coûts de traitement, en fonction du type de déchet.

	Boues urbaines	Déchets ménagers	FFOM*	Déchets verts
Incinération	3 000 <sup>1</sup>	400-600 <sup>4</sup>	-	-
Mise en décharge	600 - 800 <sup>1</sup>	300-400 <sup>4</sup>	-	-
Epanchage	120 - 160 <sup>1</sup>	-	-	-
Compostage	120 - 200 <sup>2</sup> / 315 <sup>3</sup>	-	220 <sup>2</sup>	180 - 260 <sup>2</sup>
Méthanisation	-	-	350 <sup>5</sup>	-

Tableau 13. Quelques coûts (exprimés en F.t<sup>-1</sup>) de traitement selon la nature du déchet

\* Fraction fermentescible des ordures ménagères

<sup>1</sup> Chauveau et Remoué, 1999, <sup>2</sup> L. P., 1997, <sup>3</sup> X., 2000, <sup>4</sup> Rouaud P. O., 1999, <sup>5</sup> Mays P., 2000

Ces valeurs sont des moyennes trouvées dans la presse spécialisée et correspondent à des installations industrielles en fonctionnement. Pour moduler ces coûts, qui d'une enquête à l'autre peuvent diverger, il faut prendre en compte plusieurs paramètres. Concernant l'épandage par exemple, bien que réglementé, celui-ci est aujourd'hui de plus en plus mal considéré et il est suspecté que des métaux lourds, des micro-polluants organiques et des germes pathogènes potentiellement présents dans les boues, puissent altérer la qualité du produit agricole vendu ensuite dans le circuit alimentaire. Un autre argument est l'interdiction prochaine de la mise en décharge de déchets non ultimes (cf. paragraphe 5), ce qui oblige donc à trouver d'autres filières. Quant à l'incinération, elle apparaît comme très onéreuse du fait des multiples opérations associées de séchage et déshydratation, du coût relatif à l'investissement et au traitement des fumées... Ces paramètres laissent ainsi la porte ouverte à des solutions d'avenir, telle que peuvent l'être la méthanisation avec valorisation de biogaz ou un compostage bien mené, comme une étape intermédiaire dans une filière de traitement ou comme production de compost pour l'amendement des sols.

## BIBLIOGRAPHIE

Ademe – GDF (1999), Guide méthodologique du biogaz et de sa valorisation.

Boeglin J-C. (2000), Traitements et destinations finales des boues résiduelles, Les Techniques de l'Ingénieur, J 3944, Vol. J 211.

Brundtland G. H. (1989), *Notre avenir à tous*, Rapport de la Commission mondiale sur l'Environnement et le Développement, les Editions du Fleuve, traduction française de « Our common Future ».

Chauveau L. et Remoué A. (1999), Le traitement des boues par voie humide s'affiche, *l'Usine Nouvelle*, 2706, 76-77.

Dupraz-Lagarde S. et Poimboeuf H. (1999), Développement durable : implications pour l'industrie, Les Techniques de l'Ingénieur, G200, Vol. G 1.

Gourdon R. (2001), Traitements biologiques des déchets, Les Techniques de l'Ingénieur, G 2060, Vol. G 1.

Guibelin E. (1999), Lutte contre la pollution des eaux – Traitements des boues d'épuration. Les Techniques de l'Ingénieur, G 1450, Vol. G 1.

Haug R. T. (1993), *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis, CRC Press, Boca Raton, Floride.

L. P. (1997), Composter... d'abord pour satisfaire la demande, *Environnement et technique*, 170, 47-52.

Leconte P. (1995) Les sites pollués. Traitement des sols et des eaux souterraines. Editions Tec & Doc, Lavoisier, Paris, France.

Liu D. H. F. et Liptak B. G. (1997) *Environmental Engineers' Handbook*, 2<sup>nd</sup> edition, Lewis, CRC Press, Boca Raton, Floride, USA.

Luts D., Devoldere K., Laethem B., Bartholomeeusen W. et Ockier P. (2000), Co-incineration of dried sewage sludge in coal-fired power plant : a case study, *Wat. Sci. Technol.*, 42, 9, 259-268.

Maier R. M., Pepper I. L. et Gerba C. P. (2000). *Environmental Microbiology*, Academic Press, San Diego, Californie.

Mays P. (2000), Biogaz : la méthanisation des déchets revient dans l'air du temps, *Environnement et technique*, 200, 71-74.

Mininni G., Lolito V., Spinosa L. et Guerriero E. (2000), Influence of organic chlorine on emissions from sludge incineration by a pilot fluidised bed furnace, *Wat. Sci. Technol.*, 42, 9, 243-250.

- Miquel G. et Poignant S. (1999), Les techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et assimilés, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Paris, France.
- Moletta R. (1993), La digestion anaérobie : du plus petit au plus grand, *Biofutur*, janvier 1993, 16-25.
- Mortgat B. (2000), Cogénération et valorisation énergétique des déchets, *Environnement et Technique*, 194, 28-34.
- Nadeau I. (1999), Quel avenir pour le compostage des déchets ? *Environnement Magazine*, 1575, 42-48.
- Nadeau I. (2000), Les biodéchets ont-ils un avenir ? *Environnement Magazine*, 1590, 57-61.
- Rantala P. R., Vaajasaari K., Juvonen R., Schultz E., Joutti A. et Mäkelä-Kurtto R. (2000), Composting and utilization of forest industry wastewater sludges, *Wat. Sci. Technol.*, 42, 9, 227-234.
- Rouaud P. O. (1999), Les acteurs du recyclage parient sur une envolée, *l'Usine Nouvelle*, 2681, 48-52.
- Samaras P., Blumenstock M., Schramm K.W. et Kettrup A. (2000), Emissions of chlorinated aromatics during sludge combustion, *Wat. Sci. Technol.*, 42, 9, 251-258.
- Sasse H., Karl U., Lonjaret J.P., Zundel T. et Rentz O. (1999), Analyse comparative des filières d'oxydation des boues de stations d'épurations urbaines, *DECHETS, Sciences et Techniques*, 13, 10-14.
- Scriban R. (1999), Biotechnologie, 5<sup>ème</sup> Edition, Editions Tec & Doc., Paris, France.
- US EPA (1994) Composting Yard Trimmings and Municipal Solid Waste, Part 5305.
- US EPA (1998) An Analysis of Composting As an Environmental Remediation Technology, Part 5306W.
- X. (2000), Un compostage centralisé des boues, *Environnement Magazine*, 1590, 8.

## Normes et Réglementations

- |            |         |  |
|------------|---------|--|
| NF U44-041 | 7-1985  | Matières fertilisantes. Boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines. Dénominations et spécifications. |
| NF44-051   | 12-1981 | Amendements organiques. Dénominations et spécifications  |

FR CR 13846      06-2000      Caractérisation des boues. Recommandations relatives aux modes de valorisation et d'évacuation des boues. Indice de classement X 33-013.

prNF EN 13983      10-2000      Caractérisation des boues. Bonnes pratiques pour la valorisation des boues pour reconstitution de sol. Indice de classement X 33-016 (En projet).

## Chapitre 6

### PERSPECTIVES DE RECHERCHE SUR LES BIOPROCEDES APPLIQUEES AU TRAITEMENT DE L'AIR

#### 1 INTRODUCTION

Les perspectives de recherche sont ici présentées sous la forme de fiches programme. Celles-ci ont été définies en fonction des degrés d'avancement des connaissances sur les mécanismes mis en jeu dans les réactions biologiques ou des savoir faire dans les procédés mis en œuvre. Ainsi, on trouvera ci-après des programmes sur :

- de nouvelles approches d'élimination de polluants. Dans ce cas, les programmes proposés sont plus en amont. Du fait d'un manque certain de procédés dans ce domaine, les transformations du CO<sub>2</sub> sont présentées plus particulièrement.
- des développements de procédés ou de technologies pour des applications spécifiques correspondant à des problèmes de transferts et de transformations de polluants atmosphériques.
- des études plus spécifiques sur le stockage et la transformation du CO<sub>2</sub>. Bien que ne faisant pas réellement partie des bioprocédés, les deux approches proposées ont paru intéressantes car elles font l'objet de grands projets de recherche dans certains pays (USA, Norvège, Japon...).

## 2. FICHES PROGRAMMES

Les titres de ces fiches sont présentés ci-dessous, leur contenu est décliné ci-après :

- Fiche 1 Consommation biologique du CO<sub>2</sub> par nitrification – dénitrification autotrophique
- Fiche 2 Utilisation biologique autotrophique du CO<sub>2</sub> par de la biomasse oxydatrice du soufre
- Fiche 3 Consommation biologique du CO<sub>2</sub> par synthèse d'algues
- Fiche 4 Modélisation des transferts et transformation dans un biofilm d'un procédé triphasique
  
- Fiche 5 Biolaveur à atomisation
- Fiche 6 Biolaveur pour transferts et transformations de composés hydrophobes
- Fiche 7 Bioréacteur à membrane
- Fiche 8 Procédés couplés oxydation – biodégradation
  
- Fiche 9 Stockage du CO<sub>2</sub> : méthodologie d'approche générale
- Fiche 10 Réduction physico-chimique du CO<sub>2</sub>

# FICHE PROGRAMME n°1

## Consommation biologique du CO<sub>2</sub> par nitrification – dénitrification autotrophique

### Principe

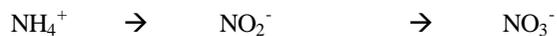
Le procédé utilise le transfert du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux suivi d'un traitement biologique de nitrification/dénitrification autotrophique.

### Schéma réactionnel succinct

1) Transfert du CO<sub>2</sub> de l'émission gazeuse dans une solution aqueuse sous la forme de carbonate ou bicarbonate pour être utilisable par les bactéries.

2) Nitrification

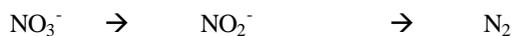
On utilise des bactéries autotrophes (utilisation du CO<sub>2</sub> comme source carbonée) pour oxyder les ions ammonium en nitrate :



En plus des nitrates, les produits de réactions sont de la biomasse en faible quantité (0,17 mg/ mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) qui consomme 0,1 mole de CO<sub>2</sub>/mole d'NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

3) Dénitrification

Différentes familles de bactéries sont utilisables, mais on favorisera dans ce procédé l'utilisation de bactéries autotrophes, par exemple, *Thiobacillus denitrificans* (d'autres réactions sont à déterminer) suivant des réactions en système anoxique :



Les produits de réactions sont de l'azote gazeux, des sulfates et de la biomasse qui consomme 0,40 mole de CO<sub>2</sub>/mole d'NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### Bilan global

Consommation de CO<sub>2</sub> lors de la combinaison des deux réactions de nitrification/dénitrification :



### Questions sur un programme de recherche

- Les systèmes de nitrification – dénitrification sont bien connus et leurs mises en oeuvre en épuration de l'eau sont très répandues.
- Le procédé par *Thiobacillus denitrificans* a été étudié mais il n'existe que peu de mises en oeuvre industrielles (eau souterraine).
- Il convient de mettre au point les réacteurs pour améliorer la consommation de CO<sub>2</sub> à moindre coût. On peut penser à une surpression gazeuse au-dessus du liquide ou encore l'utilisation de lisier tamisé comme source d'ammoniaque (3 à 4 g/L)
- Il faut définir les gammes d'utilisation, et l'aspect économique d'un tel procédé en termes de
  - Cinétique de dégradation pour un fonctionnement en continu.
  - Concentration initiale en CO<sub>2</sub>.
  - Conditions d'inhibitions.
  - Sources potentielles en azote ammoniacal...

# FICHE PROGRAMME n°2

## Utilisation biologique autotrophique du CO<sub>2</sub> par de la biomasse oxydatrice du soufre

### Principe :

Le procédé utilise le transfert du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux suivi d'un traitement biologique de consommation de CO<sub>2</sub> pour la synthèse de biomasse du soufre du type *Thiobacillus denitrificans*.

### Schéma réactionnel succinct

1) Transfert du CO<sub>2</sub> de l'émission gazeuse dans une solution aqueuse sous la forme de carbonate ou bicarbonate pour être utilisable par les bactéries.

2) Synthèse de matériel bactérien

On utilise des bactéries aérobies pour oxyder le soufre (S°) et produire de la biomasse



Les produits de réactions sont de la biomasse et des sulfates.

### Questions sur un programme de recherche

- Il convient de mettre au point les réacteurs pour améliorer la consommation de CO<sub>2</sub> à moindre coût et dans le cas de synthèse d'algues d'optimiser le rayonnement.
- Il faut définir les gammes d'utilisation, et l'aspect économique d'un tel procédé en termes de
  - Cinétique de production pour un fonctionnement en continu.
  - Concentration initiale en CO<sub>2</sub>.
  - Conditions d'inhibitions.
  - Diagramme du système global avec bilans massiques, énergétique et coûts globaux de l'opération

# FICHE PROGRAMME n°3

## Consommation biologique du CO<sub>2</sub> par synthèse d'algues

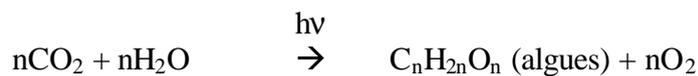
### Principe :

Le procédé utilise le transfert du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux suivi d'un traitement biologique de consommation de CO<sub>2</sub> pour la synthèse de biomasse ou d'algues.

### Schéma réactionnel succinct

1) Transfert du CO<sub>2</sub> de l'émission gazeuse dans une solution aqueuse sous la forme de carbonate ou bicarbonate pour être utilisable par les bactéries ou les algues

2) Synthèse d'algues (photosynthèse)



Il faut ici une source lumineuse. Les produits de réactions sont des algues qui peuvent être utilisées dans une chaîne alimentaire formée de crustacés puis de poissons.

### Questions sur un programme de recherche

- Il convient de mettre au point les réacteurs pour améliorer la consommation de CO<sub>2</sub> à moindre coût et dans le cas de synthèse d'algues d'optimiser le transfert lumineux
- Il faut définir les gammes d'utilisation, et l'aspect économique d'un tel procédé en termes de
  - Cinétique de production pour un fonctionnement en continu.
  - Mise en place d'une unité pilote
  - Définition de conditions opératoires
  - Paramètres de dimensionnement d'une unité
  - Diagramme du système global avec bilans massiques, énergétique et coûts globaux de l'opération

# FICHE PROGRAMME n°4

## Modélisation des transferts et transformation dans un biofilm d'un procédé triphasique

### Principe –objectifs

Définir les mécanismes de transferts de substrats et de produits de réactions dans un biofilm supporté utilisé dans le procédé mis en œuvre en traitement de l'air. A partir de l'écoulement dans le réacteur et des vitesses réactionnelles prépondérantes, un modèle sera proposé permettant de prévoir les performances d'un système dynamique triphasique.

### Questions sur un programme de recherche

- Il convient de définir les différentes réactions dans un biofilm présent dans un réacteur triphasique travaillant en aérobie. On pourra comparer le système utilisé pour la purification d'air à des biofiltres ou filtres percolateurs mis en œuvre en traitement et épuration de l'eau.
  
- Il faut définir les régimes diffusionnels et les cinétiques de réactions prépondérantes, pour cela on donnera l'ordre de la réaction et la constante de vitesse de dégradation des substrats ou d'apparition de sous-produits.
  
- La modélisation interviendra en couplant l'hydrodynamique du bioprocédé et les cinétiques de transfert et de réaction de biodégradation.
  - Mise en place d'une méthodologie expérimentale (procédure et bioréacteurs)
  - Détermination des constantes globales de transfert et de réactions
  - Définition d'un modèle global
  - Validation du modèle par comparaison des valeurs expérimentales et calculées

# FICHE PROGRAMME n°5

## Biolaveur à atomisation

### Principe :

On transfère le ou les composés volatils (CV) dans de l'eau ou dans une suspension bactérienne puis dégradation biologique en réacteur annexe

### Objectif

Le principal objectif de ce programme de recherche - développement est de mettre en œuvre un procédé rustique d'élimination des CV. La technologie est basée sur le principe général des biolaveurs en colonne vide avec injecteur – pulvérisateur spécifique permettant de traiter de gros débits d'air.

### Programmes

Le programme de travail est développé suivant 4 phases d'approche :

Phase 1 : Etat de l'art sur les injecteurs pulvérisateurs avec leurs applications potentielles en traitement d'air.

Phase 2 : Dimensionnement et mise en œuvre des unités pilotes. Ce travail s'effectue concomitamment avec la phase 1. Il consiste à dimensionner deux unités pilotes utilisables à la fois dans une halle d'essais et sur un site industriel. On utilisera une colonne vide diphasique à atomisation.

Phase 3 : Définitions des conditions opératoires optimales et des performances des procédés retenus. Sur les unités pilotes précédemment dimensionnées, des essais seront réalisés dans un premier temps sur des molécules standards. On déterminera la géométrie optimale des procédés (garnissage, buses d'atomisation, bioréacteurs...) et les conditions opératoires optimales en termes de qualité des bactéries, de vitesse de passage des suspensions bactériennes et de l'air pollué, de température de fonctionnement, de pH des solutions...

Phase 4 : Applications des unités pilotes sur une installation industrielle. A partir des données générées précédemment et de la géométrie retenue dans la phase 2, on affinera les conditions opératoires sur des sites réels. En outre, le dimensionnement réel du procédé sera défini en partenariat avec les fabricants et applications potentiels

# FICHE PROGRAMME n°6

## Biolaveur pour transferts et transformations de composés hydrophobes

### Principe :

On transfère le ou les composés hydrophobes dans un solvant lourds peu ou pas miscible dans une colonne de transfert. Celui-ci est ensuite régénéré biologiquement dans un bioréacteur à mélange intégral et réinjecté dans la colonne après une séparation de phase qui pourra utiliser une filtration membranaire.

### Objectif

Le principal objectif de ce programme de recherche - développement est de mettre en œuvre un procédé permettant d'éliminer les composés hydrophobes contenus dans un rejet gazeux.

### Programme

Le programme de travail est développé suivant 5 phases d'approche :

Phase 1 : Etat de l'art sur les transferts gaz - solvant lourd (huile de silicone, polyéthylène glycol...)

Phase 2 : Etude en réacteur statique du transfert gaz - solvant lourd pour un certain nombre de molécules modèles. On définira, en particulier, les constantes de Henry et les coefficients de transfert globaux.

Phase 3 : Etude en réacteur statique de la régénération de la solution de lavage par une suspension de bactéries adaptées pour un certain nombre de molécules modèles. On déterminera la diffusion des polluants du solvant lourd vers la phase aqueuse et les vitesses de dégradation biologique.

Phase 4 : Définitions des conditions opératoires optimales et des performances du procédé sur une unité pilote. Des essais seront réalisés dans un premier temps sur des molécules modèles. On déterminera les conditions opératoires optimales en termes de qualité des bactéries et de temps de séjour dans le bioréacteur. Le système de partage des phases sera un procédé de filtration membranaire du type microfiltration..

Phase 5 : Applications des unités pilotes sur une installation industrielle.

# FICHE PROGRAMME n°7

## Bioréacteur à membrane

### **Principe :**

Transfert de polluants présents dans l'air vers une suspension bactérienne au travers d'une membrane.

### **Objectif**

Le principal objectif de ce programme de recherche est de développer et de mettre en œuvre un procédé membranaire gaz - liquide permettant d'éliminer les composés biodégradable ou biotransformable présents dans un gaz à traiter.

### **Programme**

Le programme de travail est développé suivant 4 phases d'approche :

Phase 1 : Etat de l'art sur les transferts membranaires gaz – liquide.

Phase 2 : Mise en œuvre d'un montage expérimentale de laboratoire pour tester les performances d'un tel système dans le transfert et la transformation de molécules volatiles.

Phase 3 : Etude en système continu. Les paramètres opératoires seront définis dont les débits de perméats en fonction des pressions appliquées. En particulier, on s'attachera à définir l'importance du biofilm sur la membrane sur l'écoulement transmembranaire et l'efficacité du système.

Phase 4 : Applications d'une unité pilote sur une installation industrielle. A partir des données générées précédemment et du système retenue dans la phase 3, on affinera les conditions opératoires sur des sites réels. En outre, le dimensionnement réel du procédé sera défini en partenariat avec les fabricants et applications potentiels.

# FICHE PROGRAMME n°8

## Procédés couplés d'oxydation et de biodégradation

### **Principe objectifs :**

Développer une filière de traitement comprenant deux opérations unitaires d'oxydation et de biodégradation dans le cas de molécules récalcitrantes.

### **Programme**

Le programme de travail est développé suivant 4 phases d'approche :

Phase 1 : Etat de l'art sur procédés couplés oxydation biodégradation. On pourra faire une comparaison avec l'existant dans le cas d'épuration et de traitement de l'eau.

Phase 2 : Mise en œuvre d'un montage expérimentale de laboratoire pour tester les performances d'un tel système dans le cas de molécule modèles (composés chlorés, hydrocarbures saturés...). On choisira alors un ou deux oxydants aisés à mettre en œuvre et permettant de casser les molécules à éliminer, de les rendre hydrophyles et biodégradables.

Phase 3 : Etude en système continu. Les paramètres opératoires seront définis sur une unité pilote pour des molécules modèles rencontrées classiquement dans des émissions gazeuses à traiter.

Phase 4 : Applications d'une unité pilote sur une installation industrielle. A partir des données générées précédemment et du système retenue dans la phase 3, on affinera les conditions opératoires sur des sites réels. En outre, le dimensionnement réel du procédé sera défini en partenariat avec les fabricants et applications potentiels.

# FICHE PROGRAMME n°9

## Stockage du CO<sub>2</sub> : méthodologie générale

### **Principe :**

Développer une méthodologie générale pour le stockage du CO<sub>2</sub> en fonction des problèmes industriels spécifiques et des sites français disponibles.

### **Questions sur un programme de recherche**

Le programme pourrait englober les points suivants :

- Collecter les informations sur les stratégies existantes dans les autres pays confrontés à cette problématique.
- mettre en place une procédure d'évaluation des sites français potentiels de stockage : mines, puits pétroliers et gaziers, eaux profondes...
- Evaluer et modéliser les taux de stockage en fonction des conditions opératoires (pression, températures, changement de phase, comportement dans le milieu...) et des scénarii choisis
- Effectuer une comparaison entre les données obtenues et les informations de la littérature.

# FICHE PROGRAMME n°10

## Réduction physico-chimique du CO<sub>2</sub>

### Principe :

Développer un procédé physico-chimique de réduction du CO<sub>2</sub> en CO, C et/ou CH<sub>4</sub>. Pour cela on mettra en œuvre un système catalytique de transformation utilisant des réactions d'oxydo-réduction. Le ou les composés obtenus pouvant être utilisé éventuellement pour la production d'énergie dans un cycle.

### Programme

Le programme de travail est développé suivant 5 phases d'approche :

Phase 1 : Etat de l'art sur la réduction catalytique du CO<sub>2</sub>.

Phase 2 : Etude en réacteur de laboratoire du taux de conversion et des espèces en présence en fonction des catalyseurs utilisés, du réducteur et des conditions opératoires spécifiques au procédé.

Phase 3 : Définitions des conditions opératoires optimales et des performances du procédé sur une unité pilote.

Phase 4 : Applications de l'unité pilote sur une installation industrielle.

Phase 5 : Approcher le bilan énergétique d'un cycle CO<sub>2</sub> – Combustible – CO<sub>2</sub>.