



HAL
open science

Couplage de la méthanisation et des électrotechnologies : intensification de la production de biogaz et du séchage du digestat

Mohamad Amr Chamaa

► **To cite this version:**

Mohamad Amr Chamaa. Couplage de la méthanisation et des électrotechnologies : intensification de la production de biogaz et du séchage du digestat. Génie des procédés. Université de Bretagne Sud, 2017. Français. NNT : 2017LORIS463 . tel-01763674v2

HAL Id: tel-01763674

<https://theses.hal.science/tel-01763674v2>

Submitted on 11 Apr 2018

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

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



THESE / UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD

Mention : Sciences Pour l'Ingénieur
Ecole doctorale SICMA

Présenté par

M. Mohamad Amr CHAMAA

Préparé à l'

Institut de Recherche Dupuy de Lôme
IRDLD – FRE CNRS 3744

Couplage de la méthanisation et des électrotechnologies : intensification de la production de biogaz et du séchage du digestat

Thèse soutenue le 10 octobre 2017

devant le jury composé de :

M. Karim Allaf
Professeur, Université de La Rochelle. *Examineur*

M. Fabrice Béline
Directeur de Recherche, Irstea. *Rapporteur*

Mme Nathalie Bourgougnon
Professeur, Université Bretagne Sud. *Examinatrice*

Mme Elisabeth van Hecke
Maître de Conférences HDR, Univ. de Technologie de Compiègne. *Rapporteuse*

M. Jean-Louis Lanoisellé
Professeur, Université Bretagne Sud. *Directeur de thèse*

M. Thomas Lendormi
Maître de Conférences, Université Bretagne Sud. *Co-Directeur de thèse*

et des membres invités :

M. Patrick Glouannec, Professeur, Université de Bretagne Sud

M. Marc Le Mercier, LIGER, Directeur

M. Joël TANGUY, LIGER, Responsable Technique

N°d'ordre 463

Remerciements

Trois années, et même un peu plus, se sont passées... beaucoup d'événements, beaucoup de rencontres scientifiques et d'amitiés ont eu lieu rendant cette expérience très riche et inoubliable.

Tout d'abord, je souhaite remercier mes directeurs de thèse MM. Jean-Louis LANOISELLÉ et Thomas LENDORMI pour l'opportunité qu'ils m'ont donnée de réaliser cette thèse, leur patience, les efforts qu'ils m'ont consacrés et pour les apports personnel et professionnel reçus au cours de cette thèse.

Je tiens à remercier M. Fabrice BELINE et Mme Elisabeth VAN HECKE d'avoir accepté de rapporter mes travaux et de les juger. Je remercie également, M. Karim ALLAF et Mme Nathalie BOURGOUNGON d'avoir examiné ce travail.

Merci au Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche d'avoir financé cette thèse. Je remercie la SEM LIGER « Locminé Innovation et Gestion des Énergies Renouvelables » d'avoir soutenu financièrement mes travaux. Je pense en particulier, au-delà de l'ensemble du Conseil d'Administration, à son Président, M. Grégoire SUPER, à son Directeur M. Marc LE MERCIER et à son responsable technique M. Joël TANGUY. Qu'ils soient également remerciés pour leurs contributions scientifique et technologique. Ils m'ont ainsi permis d'identifier les enjeux et les objectifs industriels au-delà de mes travaux de laboratoire.

Je tiens à remercier la société C.I.M.S « Construction Industrielle Métallique de Sablé » et son Président Directeur Général, M. Yves MUNOZ, pour la mise à disposition d'un prototype de sécheur à jets d'air impactant au sein du laboratoire.

Je remercie également M. Patrick GLOUANNEC pour l'expertise qu'il a apporté aux travaux de cette thèse, en particulier, pour les aspects séchage ainsi que pour sa participation à mon Comité de Thèse.

Pour les personnes qui ont contribué à mes travaux, je souhaite remercier M. Yves LEMÉE et Mme Virginie BOY pour leur participation ainsi que M. Xiaojun LIU avec qui j'ai réalisé des expérimentations. Je pense à des moments « inoubliables » au laboratoire et surtout au prototype de traitement par CEP et aux longues heures face au sécheur lors de la déshydratation du digestat.

Merci à M. Jean EL ACHKAR avec qui j'ai noué une amitié solide, renforcé lors de « l'explosion » du digesteur. Nous avons eu, entre autres, de longues discussions scientifiques pendant des heures.

Je remercie mes parents, avec une pensée émue pour ma mère et mon frère que je n'ai pas vu depuis 6 ans. Ils m'ont supporté chaque jour grâce à tous les moyens de communications disponibles.

Je tiens à remercier mes amis syriens qui m'ont encouragé depuis des années. M. Mohammed HINDAWI qui a fait un long trajet pour me soutenir le jour J et M. Montaser AWAL et sa famille qui m'ont soutenu tout au long de cette thèse.

Malheureusement je n'ai pas eu la chance d'avoir ma famille et toutes mes amis présents avec moi pendant cette thèse, mais j'ai eu la chance d'avoir une famille morbihannaise formidable que je n'oublierai jamais. Ils ont partagé avec moi les bons et les mauvais moments. Je souhaite remercier les membres de cette grande famille : Mme Gaëlle DELIGEY et sa famille pour tout ; Mme Claire SABOURIN pour m'avoir motivé, en particulier, pendant la rédaction (je n'oublie pas ses nombreuses relectures durant les vacances) ; Mme Marie FURIC, ma voisine de bureau pendant cette aventure pour nos échanges et, surtout, pour les pauses café ; Mme Servane ROZE et sa famille, pour son temps, ses conseils professionnels et personnels et son soutien moral. Mme Stéphanie LE MEUR et sa famille, Mme Catherine GUILBAUT et sa famille, je vous remercie pour être toujours à mes côtés.

Mmes Claire CONSEIL, Anne ELAIN, Magali LE FELLIC et Véronique GAUTIER, MM. Olivier SIRE et Patrick LAOT, je vous garderai également précieusement en mémoire.

Résumé

La limitation de la production de biogaz liée aux substrats mobilisables à faible potentiel méthanogène et, les contraintes d'épandage qui conduisent au séchage du digestat, en vue de sa stabilisation ou de son transport, sont deux enjeux pour le développement du procédé de méthanisation.

L'effet de la désintégration cellulaire induite par un prétraitement par Champs Électriques Pulsés (CEP) sur la production de biogaz a été évalué sur différents substrats. L'intensité de champ appliqué a varié entre 500 et 3600 V·cm⁻¹ et les indices de désintégration cellulaire correspondants ont été calculés. L'influence du prétraitement par CEP sur la production de méthane en réacteur batch de 500 mL a été étudiée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences et en intégrant différents modes de préparation (taille de particules, préchauffage, hygiénisation). Les résultats obtenus montrent que le traitement CEP peut significativement intensifier la production de biogaz (+5,2 à +12,5% de CH₄).

Pour le séchage des digestats, un système de séchage convectif par air chaud à température modérée (40 à 70°C) a été utilisé. D'une part, les effets de la vitesse d'air et de la température de séchage ont été étudiés. D'autre part, les effets de prétraitements par CEP, par micro-ondes, et après un cycle de congélation/décongélation ont également été testés. Nous avons identifié, en utilisant la seconde loi de Fick, les coefficients effectifs de diffusion et conclu à l'inefficacité des CEP pour le séchage des digestats et dans les conditions de séchage testées.

Mots clés : Champs électriques pulsés (CEP), électro-technologie, prétraitement, broyage, méthanisation, digestion anaérobie, électroporation, potentiel méthanogène, séchage, digestat, diffusivité effective.

Abstract

The limitation of the biogas production related to the accessibility of the substrates with a low biochemical methane potential, as well as the constraints of spreading which lead to the drying of the digestate, in order to stabilize or to transport the dried digestate, are two issues for the development of the aerobic digestion process.

The cellular disintegration's effect induced by Pulsed Electrical Field (PEF) pretreatment on biogas production is evaluated on different substrates. The applied field's strength is varied between 500 and 3600 V cm⁻¹ and the corresponding cell disintegration index were calculated. The influence of PEF pretreatment on methane production was examined in a 500 mL batch reactor using the experimental design methodology and integrating different methods of preparation (size of particles, preheating, hygenisation). The obtained results show that PEF treatment can significantly increase the biogas production (+5.2 to +12.5% CH₄).

For the drying of the digestates, a convective drying system with hot air at a moderate temperature (40 to 70°C) is used. On the one hand, the effects of air velocity and drying temperature are evaluated. On the other hand, the effects of preprocessing by PEF, by microwaves, and after a freeze thawing cycle were also tested. Using the second Fick's law, the effective diffusion coefficients are identified and it was concluded that PEFs are ineffective for drying the digestates under the tested drying conditions.

Keywords: Pulsed electric fields (PEF), electrotechnology, pretreatment, grinding, methanisation, aerobic digestion, electroporation, biochemical methane potential (BMP), drying, digestate, effective diffusivity.

Liste des publications et communications

M.-A. CHAMAA, T. LENDORMI, X. LIU, Y. LEMEE, J.-L. LANOISELLE - Évaluation de l'effet des Champs Électriques Pulsés (CEP) sur les cinétiques de production de biogaz à partir de végétaux – JRI 2015, Journées Recherche Industrie, Biogaz Méthanisation, Rennes, France, Février 3-5, 2015.

J. H. EL ACHKAR, T. LENDORMI, M.-A. CHAMAA, Z. HOBAlKA, D. SALAMEH, N. LOUKA, R. G. MAROUN, J.-L. LANOISELLE - Caractérisation préliminaire de la méthanisation de marc de raisin en perspective d'une implantation dans la plaine de la Bekaa au Liban – JRI 2015, Journées Recherche Industrie, Biogaz Méthanisation, Rennes, France, Février 3-5, 2015.

M.-A. CHAMAA, T. LENDORMI, J.-L. LANOISELLÉ, Couplage de la méthanisation et des Champs Électriques Pulsés « CEP » : intensification de la production de biogaz, Journées de la SFGP Ouest, Pontivy, France, Juin 8, 2015.

M.-A. CHAMAA, T. LENDORMI, J.-L. LANOISELLE - The influence of pulsed electric fields (PEF) as a pretreatment to enhance the methane potential of vegetables - ECCE 10, 10th European Congress of Chemical Engineering, Nice, France, September 27 – October 01, 2015.

C. CHARLOU, M.-A. CHAMAA, Y. LEMÉE, T. LENDORMI, J.-L. LANOISELLÉ - Correlation Between electrical properties and sewage sludge characteristics - ECCE 10, 10th European Congress of Chemical Engineering, Nice, France, September 27 – October 01, 2015.

V. BOY, X. LIU, M.-A. CHAMAA, Y. LEMÉE, C. SABOURIN, T. LENDORMI, J.-L. LANOISELLÉ – Séchage par air chaud de digestat issu de la méthanisation agricole – CNRIUT'2016, Congrès National de la Recherche en IUT, Nantes, France, Juin 8-9, 2016.

M.-A. CHAMAA, X. LIU, V. BOY, Y. LEMÉE, C. SABOURIN, T. LENDORMI, J.-L. LANOISELLÉ - Pulsed electric fields (PEF) and microwaves as pre-treatments for air drying of digestate - V International Meeting ARIDOTECH 2016, Djerba, Tunisie, Décembre 19-21, 2016.

M.-A. CHAMAA, T. LENDORMI, X. LIU, Y. LEMEE, J.-L. LANOISELLE - Évaluation de l'effet des Champs Electriques Pulsés (CEP) sur la production de biogaz à partir de déchets organiques – JRI 2017, Journées Recherche Industrie, Biogaz Méthanisation, Beauvais, France, Avril 11-13, 2017.

X. LIU, M.-A. CHAMAA, V. BOY, C. SABOURIN, Y. LEMÉE, T. LENDORMI, J-L. LANOISELLÉ - Etude expérimentale et modélisation du séchage de digestat - SFGP 2017, Nancy, France, Juillet 11-13, 2017.

M.-A. CHAMAA, T. LENDORMI, X. LIU, Y. LEMÉE, J.-L. LANOISELLÉ - Évaluation of the effect of Pulsed Electric Fields (PEF) on the biogas production of organic wastes - IWA AD-15, 15th International Water Association World Congress on Anaerobic Digestion, Beijing, China, October 17-20, 2017

X. LIU, M.-A. CHAMAA, V. BOY, C. SABOURIN, Y. LEMÉE, T. LENDORMI, J-L. LANOISELLÉ, Influence of the temperature on the drying of digestate - IWA AD-15, 15th International Water Association World Congress on Anaerobic Digestion, Beijing, China, October 17-20, 2017

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	6
Liste des publications et communications	7
Table des matières	9
Nomenclature.....	14
Liste des figures	17
Liste des tableaux	25
Introduction générale.....	31
I. Chapitre I : Étude bibliographique.....	36
I.1. Partie 1 : Production du biogaz par la digestion anaérobie.....	36
I.1.1. Étapes de la méthanisation.....	37
I.1.1.1. <i>Hydrolyse</i>	37
I.1.1.2. <i>Acidogénèse</i>	38
I.1.1.3. <i>Acétogénèse</i>	38
I.1.1.4. <i>Méthanogénèse</i>	38
I.1.2. Substrats biodégradables en anaérobiose.....	39
I.1.3. Potentiel bio-méthanogène.....	40
I.1.4. Paramètres physicochimiques de la digestion anaérobie	43
I.1.4.1. <i>Température</i>	44
I.1.4.2. <i>pH</i>	44
I.1.4.3. <i>Autres paramètres</i>	44
I.1.5. Biogaz	45
I.1.6. Digestat	45
I.2. Partie 2 : Prétraitements des substrats	45
I.2.1. Effets généraux des prétraitements sur la production du biogaz	46
I.2.2. Prétraitements thermiques.....	48
I.2.3. Autres prétraitements physiques	49
I.2.3.1. <i>Broyage</i>	49
I.2.3.2. <i>Micro-ondes</i>	50
I.2.3.3. <i>Ultrasons</i>	51
I.2.3.4. <i>Champs électriques pulsés (CEP)</i>	51
I.3. Partie 3 : Technologie des champs électriques pulsés (CEP).....	53
I.3.1. Électroperméabilisation des membranes cellulaires induite par CEP.....	57
I.3.1.1. <i>Potentiel transmembranaire</i>	57
I.3.1.2. <i>Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'électro-compression</i>	58
I.3.1.3. <i>Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'état métastable</i>	59
I.3.1.4. <i>Endommagement cellulaire induit et indice de la désintégration</i>	60
I.3.2. Paramètres de traitement CEP.....	62

I.3.2.1.	<i>Intensité du champ électrique</i>	62
I.3.2.2.	<i>Temps de traitement</i>	64
I.3.2.3.	<i>Fréquence d'impulsions</i>	64
I.3.2.4.	<i>Durée d'impulsion</i>	64
I.3.2.5.	<i>Énergie injectée</i>	65
I.3.2.6.	<i>Forme d'impulsion</i>	66
I.3.2.7.	<i>Temps de repos</i>	66
I.3.3.	Effet de la température sur le traitement CEP	67
I.3.4.	Génération des champs électriques pulsés	68
I.3.5.	Rentabilité énergétique	69
I.4.	Partie 4 : Séchage du digestat issu de la digestion anaérobie	71
I.4.1.	Problématiques du digestat	72
I.4.2.	Déshydratation et séchage du digestat	74
I.4.2.1.	<i>Épaississement</i>	74
I.4.2.2.	<i>Déshydratation</i>	75
I.4.2.3.	<i>Séchage</i>	75
I.4.2.3.1.	Le séchage par conduction	75
I.4.2.3.2.	Séchage par rayonnement	75
I.4.2.3.3.	Séchage par convection	76
I.4.3.	Cinétique de séchage	77
I.4.4.	Théorie de la diffusion	78
I.4.5.	Facteurs influençant la cinétique de séchage	80
I.4.6.	Électrotechnologies pour la déshydratation et le séchage du digestat	81
I.4.6.1.	<i>Techniques de déshydratation</i>	81
I.4.6.1.1.	Bandes	81
I.4.6.1.2.	Centrifugeuse	82
I.4.6.1.3.	Presse à bandes	82
I.4.6.1.4.	Presse à vis	82
I.4.6.2.	<i>Sécheurs directs</i>	82
I.4.6.2.1.	Sécheur à bandes	83
I.4.6.2.2.	Sécheur rotatif	84
I.4.6.3.	<i>Sécheurs indirects</i>	84
I.4.6.3.1.	Sécheur à tambour rotatifs	84
I.4.6.3.2.	Sécheur à palette	85
I.5.	Conclusion de l'étude bibliographique	86
II.	Chapitre II : Matériels et méthodes	90
II.1.	Matrice des substrats	90
II.1.1.	Produits frais	90
II.1.2.	Déchets organiques	91
II.1.3.	Caractérisations physico-chimiques	92
II.1.3.1.	<i>Matière sèche (MS) et matière volatile (MV)</i>	92
II.1.3.2.	<i>Demande chimique en oxygène (DCO)</i>	92
II.1.4.	Préparation des échantillons	94

II.1.4.1.	<i>Traitement thermique et hygiénisation</i>	94
II.1.4.2.	<i>Taille des particules</i>	94
II.2.	Prétraitement par les champs électriques pulsés (CEP)	96
II.2.1.	Chambre de traitement en batch	98
II.2.2.	Estimation de l'indice de désintégration (Z)	98
II.2.2.1.	<i>Impédance-mètre</i>	99
II.2.3.	Protocole du traitement CEP	100
II.2.3.1.	<i>Réglage du système</i>	100
II.2.3.2.	<i>Application du traitement</i>	101
II.2.4.	Estimation de la consommation énergétique par CEP	102
II.3.	Effets du traitement sur le potentiel méthanogène	103
II.3.1.	Mesure du potentiel bio-méthanogène	103
II.3.1.1.	<i>Calculs normalisation du volume de gaz produit dans l'AMPTS-II</i>	104
II.3.1.2.	<i>Inoculum</i>	106
II.3.1.3.	<i>Ratio substrat/inoculum</i>	106
II.3.2.	Plans d'expériences	107
II.3.2.1.	<i>Modèle 5¹</i>	107
II.3.2.2.	<i>Modèle 3²</i>	107
II.3.2.3.	<i>Modèle 2³</i>	109
II.3.3.	Modélisation des courbes de production du biogaz	109
II.3.4.	Analyse des variances des plans d'expériences	110
II.3.5.	Estimation de la rentabilité énergétique	110
II.4.	Étude des effets des traitements électriques sur le séchage des digestats ..	110
II.4.1.	Digestats	110
II.4.2.	Séchage par convection naturelle	112
II.4.3.	Séchage par rayonnement	113
II.4.4.	Séchage par convection	114
II.4.5.	Méthodologie de séchage par convection d'air	115
II.4.6.	Prétraitements	116
II.4.7.	Modélisation mathématique des courbes de séchage	117
III.	Chapitre III : Désintégration cellulaire par CEP	122
III.1.	Désintégration cellulaire des produits frais	122
III.1.1.	Effet de l'intensité du champ sur la désintégration cellulaire	122
III.1.2.	Effet de la taille de particules	126
III.1.2.1.	<i>Effet de la taille de particules sur la désintégration cellulaire d'un produit frais végétal</i>	126
III.1.2.2.	<i>Effet de la taille de particules sur la désintégration cellulaire d'un produit frais animal</i>	129
III.1.3.	Effet d'une étape de préchauffage	131

III.1.4.	Consommation énergétique du traitement des produits frais.....	133
III.1.4.1.	<i>Produits végétaux</i>	134
III.1.4.2.	<i>Foie de porc</i>	137
III.2.	Désintégration cellulaire de différents types de déchets organiques.....	138
III.2.1.	Consommation énergétique du traitement des déchets organiques par CEP ...	141
III.3.	Conclusion	142
IV.	Chapitre IV : Effet du traitement CEP sur la production de méthane	146
IV.1.	Effet des traitements par CEP et du broyage sur la production de méthane à partir de carottes et de haricots verts.....	146
IV.1.1.	Productions de méthane obtenues par les tests BMP.....	147
IV.1.1.1.	<i>Cas de la carotte</i>	147
IV.1.1.2.	<i>Cas du haricot vert</i>	149
IV.1.2.	Analyse de la variance des effets des traitements sur la production maximale de biogaz.....	151
IV.1.3.	Analyse de la variance des effets des traitements sur le taux d'hydrolyse	155
IV.1.4.	Bilan de l'étude sur le haricot vert et la carotte	157
IV.2.	Effet des traitements CEP de produits végétaux frais préchauffés sur leur digestion anaérobie : cas de la pomme de terre et de la carotte découpées en cylindres	157
IV.2.1.	Productions de méthane obtenues par les tests BMP.....	157
IV.2.2.	Analyse de la variance des effets des traitements.....	160
IV.3.	Digestion anaérobie des produits frais d'origine animale traités par CEP : cas du foie de porc	162
IV.3.1.	Productions de méthane obtenues par les tests BMP.....	162
IV.3.2.	Analyses des variances des effets des traitements	165
IV.3.3.	Bilan de l'étude sur le foie de porc	169
IV.4.	Digestion anaérobie des déchets organiques traités par CEP.....	169
IV.4.1.	Productions de méthane obtenues par les tests BMP.....	170
IV.4.1.1.	<i>Cas des refus de tamisage d'abattoirs porcins</i>	170
IV.4.1.2.	<i>Cas du gazon (tonte de pelouse)</i>	171
IV.4.1.3.	<i>Cas de l'ensilage de maïs</i>	172
IV.4.1.4.	<i>Cas du marc de raisin</i>	173
IV.4.2.	Plan d'expériences à deux facteurs : substrat (gazon, ensilage de maïs, refus de tamisage) et traitement CEP (3 niveaux)	175
IV.4.3.	Plan d'expériences spécifique à l'effet des CEP (5 niveaux) sur l'ensilage de maïs.....	176
IV.4.4.	Plan d'expériences spécifique à l'effet des CEP (5 niveaux) sur le marc de raisin	177
IV.4.5.	Bilan de l'étude sur les quatre produits organiques testés	177
IV.5.	Évaluation des gains énergétiques envisageables par l'introduction d'un prétraitement par CEP	177

IV.6.	Conclusion	180
V.	Chapitre V : Intensification du séchage des digestats par électrotechnologies.....	186
V.1.	Séchage des digestats par convection	188
V.1.1.	Effet de la vitesse d'air sur la cinétique de séchage.....	188
V.1.2.	Modélisation des courbes de séchages et calcul du coefficient de diffusion effectif D_{eff}	191
V.1.3.	Effet de la température sur la cinétique de séchage	196
V.2.	Effets des prétraitements sur le séchage des digestats.....	199
V.2.1.	Effet des champs électriques pulsés, des micro-ondes et de congélation-décongélation sur le séchage des digestats	199
V.2.2.	Investigation de l'effet du prétraitement par micro-ondes sur le séchage des digestats.....	203
V.3.	Séchage par rayonnement	205
V.4.	Conclusion	210
	Conclusion générale	213
	Perspectives.....	215
	Références bibliographiques	219

Nomenclature

Lettres latines

A	Section d'un échantillon	m^2
D_0	Diffusivité effective initiale	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eff}	Diffusivité effective (coefficient de diffusion)	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{\infty V}$	Diffusivité effective à vitesse infinie	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{\infty T}$	Diffusivité effective à température infinie	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_p	Diamètre de pore	μm
C	Chaleur spécifique	$kJ \cdot kg^{-1} K^{-1}$
d_c	Diamètre de cellule	cm
d_m	Épaisseur de cellule	cm
E	Intensité du champ électrique	$V \cdot cm^{-1}$
E_a	Énergie d'activation	$kJ \cdot mol^{-1}$
E_c	Intensité du champ critique	$V \cdot cm^{-1}$
f	Fréquence de répétition	Hz
$f_{T,P}$	Facteur considérant la température et la pression	
f_w	Facteur considérant la teneur en eau dans le gaz	
J	Flux de matière	$m \cdot s^{-1}$
I	Intensité de courant électrique	A
$I_{crête}$	Intensité de courant crête	A
I_{moyen}	Intensité de courant moyen	A
K	Constante	
k	Facteur lié à la forme cellulaire	
k_h	Taux d'hydrolyse	Jour ⁻¹
k	Facteur empirique	
L	Épaisseur de l'échantillon	cm
M	Humidité en base sèche	$g H_2O \cdot g MS^{-1}$
M_e	Humidité à l'équilibre	$g H_2O \cdot g MS^{-1}$
M_i	Humidité initiale	$g H_2O \cdot g MS^{-1}$
$M_{(t)}$	Humidité au cours du séchage	$g H_2O \cdot g MS^{-1}$
m	Masse de l'échantillon	g
m_e	Masse de produit à l'équilibre	g
m_i	Masse initiale de produit	g
m_s	Masse sèche	g
$m_{(t)}$	Masse de produit humide pendant le séchage	g
N	Nombre de trains	
n	Nombre d'impulsions par train	
n'	Nombre d'exponentielles de la solution analytique	
P_{elec}	Puissance spécifique de l'équipement utilisé pour le broyage	W
p_{gaz}	Pression de gaz générée dans le réacteur en conditions ambiantes	Pa
p_{vap}	Pression de vapeur	Pa
p_0	Pression standard	Pa
R	Résistance électrique	Ω
R'	Constante des gaz parfaits	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
R^2	Coefficient de corrélation	
T	Température	$^{\circ}C$ ou K
T_{gaz}	Température de gaz générée dans le réacteur en conditions ambiantes	$^{\circ}C$ ou K
T_0	Température standard	$^{\circ}C$ ou K
T'	Période	s

t	Temps	min, s, ou jour
t _{CEP}	Temps spécifique du traitement CEP	s
t _i	Durée d'impulsion	µs
t _{train}	Temps d'un train	s
U	Tension	V
U _m	Potentiel transmembranaire	V
V _{acc}	Volume accumulé	
V _{bulle}	Volume enregistré d'une bulle	
V ₀	Volume normalisé	
W _{br}	Énergie consommée par le broyage	kWh·tonne ⁻¹
W _{CEP}	Énergie spécifique injecté et consommée par le traitement CEP	kWh·tonne ⁻¹
W _{CH4}	Énergie pouvant être générée par le méthane produit dû au traitement	kWh·tonne ⁻¹
Z	Indice de désintégration	
Z _t	Indice de désintégration expérimentale	
Z _∞	Indice de désintégration à l'infini	
Z ₀	Indice de désintégration d'un échantillon frais / non traité	
Z _{0,25}	Indice à 25% de désintégration	
Z _{0,5}	Indice à 50% de désintégration	
Z _{0,75}	Indice à 75% de désintégration	
Z ₁	Indice de désintégration d'un échantillon totalement désintégré	

Lettres grecques

Δt	Temps de repos	min
ΔS	Différence entre DCOS pour un échantillon traité et non traité	
θ	Angle entre la direction du champ et celle du potentiel mesuré	
ρ	Masse volumique	kg·m ³
σ	Conductivité électrique	S·m ⁻¹
σ _d	Conductivité électrique d'un échantillon totalement désintégré	S·m ⁻¹
σ _i	Conductivité électrique initiale	S·m ⁻¹
σ _m	Conductivité électrique mesuré au cours du traitement	S·m ⁻¹
τ	Constant de temps	
χ ²	Chi 2	
ω	Humidité réduite (rapport d'humidité)	

Abréviations

AD	Digestion anaérobie	
AGV	Acides gras volatiles	
BMP	Potentiel méthanogène (Biochemical Méthane Potential)	Nm ³ CH ₄ ·kg DCO ⁻¹ Nm ³ CH ₄ ·kg MV ⁻¹
BMP _t	Production expérimentale du méthane	
BMP ₀	Production modélisée	
CEP	Champs électriques pulsés	
DCO	Demande chimique en oxygène	
DCOS	Demande chimique en oxygène soluble	
DCOT	Demande chimique en oxygène totale	
FH	Fausse d'hydrolyse	
HRT	Temps de résidence dans la chambre de traitement CEP	s
MO	Matière organique	

MS	Matière sèche	
MV	Matière volatile	
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	kWh·m ³
RMSE	Valeur moyenne quadratique	
RSS	Biais	
SD	Sortie de digesteur	
STEP	Station d'épuration	
TAC	Titre alcalimétrique complet	
TS	Solides totaux	

Liste des figures

<i>Figure I. 1 : Schéma détaillé des étapes de l'AD et des familles microbiennes qui gèrent chaque étape. Des exemples de réactions chimiques durant chaque étape ont été présentés dans le cas de l'AD du glucose (adapté de Cresson, 2006 ; Moletta, 2011).....</i>	<i>37</i>
<i>Figure I. 2 : Méthodes estimant le rendement potentiel en méthane d'un substrat (Adapté de Carlsson 2015).....</i>	<i>42</i>
<i>Figure I. 3 : Schéma des effets des prétraitements sur la production du méthane mesurée par les tests BMP (A) Production du méthane pour un substrat non traité (B) Augmentation de la production du méthane après un prétraitement (C) Accélération de la cinétique de production après un prétraitement (Montgomery et Bochmann 2014).....</i>	<i>46</i>
<i>Figure I. 4 : Effets possibles sur les estimations du rendement potentiel en méthane induites par les prétraitements (Carlsson 2015) : A) Réduction de la taille des particules et la solubilisation des matières biodégradables / bio-disponibles B) Amélioration de la biodisponibilité des matières difficilement biodégradables C) Elimination des matières organiques D) Formation des inhibiteurs.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure I. 5 : Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'électro-compression.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure I. 6 : Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'état métastable des membranes (adapté de Kotnik et al. 2012).....</i>	<i>59</i>
<i>Figure I. 7 : Mesures de la conductivité en fonction de la fréquences du traitement CEP, pour différents nombres d'impulsions (adapté de Knorr et Angersbach 1998).....</i>	<i>60</i>
<i>Figure I. 8 : Indice de désintégration au cours du temps de traitement par CEP (t_{cep}).....</i>	<i>61</i>
<i>Figure I. 9 : Protocole de traitement CEP avec impulsions monopolaires quasi rectangulaires.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure I. 10 : Applications des CEP sur des tissus biologiques avec l'intensité du champ électrique nécessaire et l'apport d'énergie correspondante (Toepfl 2006).....</i>	<i>62</i>
<i>Figure I. 11 : Influence de l'intensité de traitement CEP sur l'indice de désintégration Z (Lebovka et al. 2002).....</i>	<i>63</i>
<i>Figure I. 12 : Schéma des circuits électriques permettant la génération d'impulsions monopolaires exponentielles (a) et quasi-rectangulaires (b) (Zhang et al. 1995).....</i>	<i>68</i>
<i>Figure I. 13 : Relation entre les intensités de traitement nécessaires pour différentes applications et les coûts énergétiques induits (10 centimes d'euros par kWh) (Toepfl 2006).....</i>	<i>69</i>

<i>Figure I. 14 : Estimation des coûts d'investissement pour l'application des CEP comme technique de désintégration cellulaire et préservation en fonction de la production de jus de fruit (Toepfl 2006)</i>	<i>70</i>
<i>Figure I. 15 : Calendrier d'épandage en fonction du type de culture, de la période de l'année et du type de fertilisant. Les digestats bruts de méthanisation sont de type II (source : Chambre d'Agriculture de Bretagne)</i>	<i>73</i>
<i>Figure I. 16 : Schéma représentatif des flux de chaleur et de matière lors d'un séchage par convection (Allaf et al. 2012)</i>	<i>76</i>
<i>Figure I. 17 : Schéma représentatif de la courbe d'évolution de la teneur en eau lors du séchage.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure I. 18 : Sécheur à bandes</i>	<i>83</i>
<i>Figure I. 19 : Sécheur à bandes en boucle fermé avec un chauffage IR (Mujumdar 2014)</i>	<i>83</i>
<i>Figure I. 20 : Sécheur multipasse à bandes mobiles avec un chauffage IR (adapté de Nugent, J.E., US Patent 5,634281, 1997) (Mujumdar 2014)</i>	<i>83</i>
<i>Figure I. 21 : Sécheur rotatif.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure I. 22 : Sécheur à tambour rotatifs</i>	<i>84</i>
<i>Figure I. 23 : Sécheur à palette (Rugani et al., 2010)</i>	<i>85</i>
<i>Figure II. 1 : Déchets organiques choisis, (a) ensilage de maïs, (b) refus de tamisage d'abattoir de porc, (c) gazon, et (d) marc de raisin.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure II. 2 : Demande chimique en oxygène des substrats</i>	<i>93</i>
<i>Figure II. 3 : Forme des échantillons de pomme de terre (A) et de carotte (B) prétraités à 55°C.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure II. 4 : Étapes de préparation pour chaque essai sur les produits frais.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure II. 5 : Système complet de traitement CEP, générateur haute tension (A), générateur d'impulsions (B), oscilloscope (B'), modulateur (C), boîte de mise à la terre (D), chambre de traitement (E) et impédance-mètre (F).....</i>	<i>97</i>
<i>Figure II. 6 : Forme d'une impulsion de 100 μs.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure II. 7 :Chambre de traitement en batch</i>	<i>98</i>
<i>Figure II. 8 : Protocole de traitement CEP</i>	<i>101</i>

<i>Figure II. 9 : Étapes d'application d'un train d'impulsion au niveau de la chambre de traitement</i>	<i>102</i>
<i>Figure II. 10 : Système AMPTS II : unité d'incubation pouvant contenir jusqu'à 15 réacteurs batch agités (a), unité de fixation du CO₂ (b), unité de mesure du volume de CH₄ (c) et système de contrôle et acquisition (d).....</i>	<i>103</i>
<i>Figure II. 11 : Unité de mesure du volume de CH₄ du système AMPTS II lors de l'ouverture d'un clapet (situé en haut à droite).....</i>	<i>105</i>
<i>Figure II. 12 : Représentation des points expérimentaux selon le plan du modèle 3² pour les facteurs (Traitement CEP / Broyage) (les points rouges sont les points dupliqués).....</i>	<i>108</i>
<i>Figure II. 13 : Représentation des points expérimentaux selon le plan du modèle 3² pour les facteurs (traitement CEP / Substrat) (les points rouges sont les points dupliqués).....</i>	<i>108</i>
<i>Figure II. 14 : Représentation des points expérimentaux selon le plan du modèle 2³ pour les facteurs (traitement CEP / Substrat / température), les points rouges ont été dupliqués et les verts tripliqués.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure II. 15 : (A) Digestat FH non centrifugé, (B) digestat FH centrifugé, (C) digestat SD non centrifugé et (D) digestat SD centrifugé</i>	<i>111</i>
<i>Figure II. 16 : (A) Coupelle utilisée pour la mise en forme d'échantillon, (B) Dimensions de la coupelle</i>	<i>112</i>
<i>Figure II. 17 : Balance infrarouge MA45 et sa composition, (1) coupelle métallique, (2) support de coupelle, (3) Anneau de protection anti-vent, (4) afficheur, (5) unité céramique chauffante, et (6) sonde de température.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure II. 18 : Principe du séchage de la balance infrarouge.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure II. 19 : Système de séchage par rayonnement avec la balance infrarouge MA45 et un système d'acquisition</i>	<i>114</i>
<i>Figure II. 20 : Dimensions et formes des buses et du tapis de séchage du prototype de sécheur type jet d'air impactant utilisé (CIMS groupe, Sablé sur Sarthe, France)</i>	<i>114</i>
<i>Figure II. 21 : Représentation schématique des vitesses d'air en sortie d'une buse. H : distance entre le tapis et l'ouverture de la buse ; DH largeur de la buse (Lanoiselle et al., 2004).....</i>	<i>115</i>
<i>Figure II. 22 : Cylindre plastique pour la mise en forme de l'échantillon.....</i>	<i>116</i>

<i>Figure II. 23 : Évolution de la température de l'échantillon lors du traitement par microondes en fonction de l'énergie injectée pour l'eau, le digestat primaire de fosse d'hydrolyse (FH) et le digestat final de sortie de digesteur (SD) - (a) 100 W et (b) 300 W.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure III. 1 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour les haricots verts (pièces de $1,1 \pm 0,1$ cm) en appliquant quatre intensités de champ (100, 300, 400, et $500 V \cdot cm^{-1}$) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales).....</i>	<i>123</i>
<i>Figure III. 2 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour trois différentes tailles de particules de carotte en appliquant deux intensités de champ (250 et $500 V \cdot cm^{-1}$) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales).....</i>	<i>127</i>
<i>Figure III. 3 : Évolution du degré de perméabilisation (Z) en fonction du temps au cours du traitement par CEP. a) Produits destinés à la congélation ; b) Produits destinés à l'étude des paramètres influençant le traitement par CEP (Ben Ammar, 2011).....</i>	<i>128</i>
<i>Figure III. 4 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour deux différentes tailles de particules de foie de porc (G_0 : pièces de 2 cm, G_1 : haché) en appliquant une intensité de champ ($500 V \cdot cm^{-1}$) (lignes pointillés : modèle avec $Z_\infty = 1$, lignes en traits interrompus : modèle avec Z_∞ obtenu par la procédure d'identification du modèle, marques : valeurs expérimentales).....</i>	<i>129</i>
<i>Figure III. 5 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour la pomme de terre et la carotte (sans et avec préchauffage) en appliquant une intensité de champ ($500 V \cdot cm^{-1}$) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales).....</i>	<i>132</i>
<i>Figure III. 6 : Énergies consommées par le traitement CEP en fonction du substrat (carotte, haricots verts ou pomme de terre), de son broyage et de l'objectif d'électroporation ($Z_{0,5}$ et Z_1). Les zones signalées par « °C » correspondent à des traitements avec préchauffage.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure III. 7 : Évolution de la conductivité en fonction de nombre de trains N pour la pomme de terre et la carotte (sans et avec préchauffage) en appliquant une intensité de champ $500 V \cdot cm^{-1}$ (zones foncées : les intervalles qui représentent les énergies consommées par la carotte non préchauffée ($48,67 kWh \cdot tonne^{-1}$) et la carotte préchauffée ($24,32 kWh \cdot tonne^{-1}$)).....</i>	<i>135</i>
<i>Figure III. 8 : Énergies consommées par le traitement CEP pour le foie de porc pour un champ de $500 V \cdot cm^{-1}$ (zones foncées : après l'hygiénisation)</i>	<i>137</i>
<i>Figure III. 9 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N, (a) pour le refus de tamisage (500 et $700 V \cdot cm^{-1}$), (b) pour l'ensilage de maïs (750, 1250 et $2500 V \cdot cm^{-1}$), (c)</i>	

<i>pour le gazon (1900 et 3100 V·cm⁻¹), et (d) pour le marc de raisin (2500 et 3600 V·cm⁻¹) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales).....</i>	<i>139</i>
<i>Figure III. 10 : Énergies consommées par le traitement CEP en fonction de niveau de traitement CEP pour différents déchets organiques (refus de tamisage, ensilage de maïs, gazon et marc de raisin).....</i>	<i>142</i>
<i>Figure III. 11 : Intensités de champ électrique pulsé appliqué (V·cm⁻¹) en fonction du temps spécifique de traitement t_{CEP} pour les substrats choisis (Zoom : gamme d'intensité de 0 à 800 V·cm⁻¹).....</i>	<i>143</i>
<i>Figure IV. 1 : Production cumulée de méthane (Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹) selon le protocole de traitement appliqué pour la carotte (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées).....</i>	<i>147</i>
<i>Figure IV. 2 : Production cumulée de méthane (Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹) selon le protocole de traitement appliqué pour les haricots verts (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées).....</i>	<i>149</i>
<i>Figure IV. 3 : Représentation de différents cas théoriques résultants du niveau de la production maximale de méthane BMP₀ (Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹) et du taux d'hydrolyse k_H (jour⁻¹) d'un substrat traité.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure IV. 4 : Production de méthane de la carotte - (A) Effet du traitement CEP - (B) effet du broyage (croix : valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)</i>	<i>152</i>
<i>Figure IV. 5 : Valeurs prédites vs valeurs observées de la production de méthane pour la carotte.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure IV. 6 : Production de méthane des haricots verts - (A) Effet du traitement CEP (B) - Effet du broyage (croix :valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)</i>	<i>154</i>
<i>Figure IV. 7 : Valeurs prédites vs valeurs observées de la production de méthane pour les haricots verts.....</i>	<i>155</i>
<i>Figure IV. 8 : Taux d'hydrolyse de la carotte - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix :valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)</i>	<i>156</i>
<i>Figure IV. 9 : Taux d'hydrolyse des haricots verts - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix :valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)</i>	<i>157</i>

<i>Figure IV. 10 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour les cylindres de carotte (C) et de pomme de terre (P) pour 25°C et 55°C (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)...</i>	158
<i>Figure IV. 11 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour la carotte broyée (G_0, G_1) et sous forme de cylindre pour 25°C et 55°C (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)...</i>	159
<i>Figure IV. 12 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour le foie de porc (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées).....</i>	162
<i>Figure IV. 13 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour le foie de porc hygiénisé (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées).....</i>	162
<i>Figure IV. 14 : Production de méthane du foie de porc - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix :valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)</i>	165
<i>Figure IV. 15 : Production de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) du foie de porc hygiénisé - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix :valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)</i>	166
<i>Figure IV. 16 : Valeurs prédites vs valeurs observées de la production de méthane pour le foie de porc frais (croix) et le foie de porc hygiénisé (cercles).....</i>	168
<i>Figure IV. 17 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour le refus (R) de tamisage d'abattoir de porc (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)</i>	170
<i>Figure IV. 18 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour le gazon (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées).....</i>	171
<i>Figure IV. 19 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour l'ensilage de maïs (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées).....</i>	172
<i>Figure IV. 20 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour le marc de raisin (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées).....</i>	174

<i>Figure IV. 21 : Effet de traitement CEP sur la digestion anaérobie de l'ensilage de maïs - (A) Effet sur la production de méthane - (B) Effet sur le taux d'hydrolyse</i>	<i>176</i>
<i>Figure IV. 22 : Effet de traitement CEP sur la digestion anaérobie de marc de raisin - (A) Effet sur la production de méthane - (B) Effet sur le taux d'hydrolyse</i>	<i>177</i>
<i>Figure IV. 23 : Meilleur protocole (substrat/traitements) au niveau de la production de méthane (barres encadrées) avec le gain énergétique (barres claires) pour chaque protocole</i>	<i>179</i>
<i>Figure IV. 24 : Meilleur protocole (substrat/traitements) au niveau du gain énergétique (barres encadrées) avec la production de méthane (barres claires) pour chaque protocole</i>	<i>180</i>
<i>Figure IV. 25 : Protocoles des traitement (Z/G) des meilleures productions de méthane (BMP₀) (1^{ère} : marques foncés, 2^{ème} : marques claires) en comparaison avec le protocole non traité (marques vides) pour chaque substrat en fonction du temps calculé d'apparition du plateau (3 × 1kH).....</i>	<i>182</i>
<i>Figure IV. 26 : Gains énergétiques de meilleurs protocoles (substrat/traitements) en fonction des augmentations observées de la production de méthane (Zone foncée : pas d'intérêt énergétique).....</i>	<i>182</i>
<i>Figure V. 1 : (A) Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour les différents vitesses d'air appliquées à la température de 40°C (B) Zoom (zone foncée : humidité résiduelle inférieure à 30%).....</i>	<i>189</i>
<i>Figure V. 2 : (A) Vitesse de séchage ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{s}^{-1}$) en fonction de l'humidité en base sèche ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{gMS}^{-1}$) pour différents vitesse d'air pour la température de 40°C (B) vitesse de séchage normalisée</i>	<i>190</i>
<i>Figure V. 3 : Vitesse de séchage en ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{s}^{-1}$) en fonction de l'humidité en base sèche ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{gMS}^{-1}$) lors du séchage d'un échantillon brut (non centrifugé) de digestat FH dans une étuve à 80°C</i>	<i>191</i>
<i>Figure V. 4 : Comparaison entre les données expérimentales et modélisées des courbes de séchage pour différentes vitesses d'air (a) modélisation avec la solution analytique $n = 2$ (1 paramètre identifié) (b) modélisation avec le modèle de diffusionnel (3 paramètres identifiés)</i>	<i>192</i>
<i>Figure V. 5 : Comparaison des données expérimentales (marques) et modélisées des courbes (lignes) de séchage pour différentes vitesses d'air appliquées</i>	<i>195</i>

<i>Figure V. 6 : Coefficient de diffusion effectif, D_{eff}, en fonction de la vitesse d'air appliquée. D_{eff} a été calculé à partir de l'Eq. 4 en considérant une série de trois fonctions exponentielles ($n = 2$).....</i>	<i>196</i>
<i>Figure V. 7 : Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour les différentes températures étudiées la vitesse d'air de $135 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$</i>	<i>196</i>
<i>Figure V. 8 : Évolution de D_{eff} en fonction de la température de séchage</i>	<i>197</i>
<i>Figure V. 9 : Tracé de la loi d'Arrhenius du coefficient de diffusion effectif D_{eff} en fonction de $1/RT$ pour le digestat FH.....</i>	<i>198</i>
<i>Figure V. 10 : Effet des prétraitements sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (FH). Comparaison entre les échantillons traités par CEP, MIC, congelés-décongelés et frais (non traités).....</i>	<i>201</i>
<i>Figure V. 11 : Effet des prétraitements sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (SD). Comparaison entre les échantillons traités par CEP, MIC, congelés-décongelés et frais (non traités).....</i>	<i>201</i>
<i>Figure V. 12 : Effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (FH). Comparaison entre les échantillons traités par MIC, congelés-décongelés et frais (non traités)</i>	<i>204</i>
<i>Figure V. 13 : Effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (SD). Comparaison entre les échantillons traités par MIC, congelés-décongelés et frais (non traités)</i>	<i>204</i>
<i>Figure V. 14 : Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour 3 températures ($40, 50$ et 60°C) pour le digestat FH non traité (Frais), traité par CEP (CEP), et par congélation-décongélation (CD).....</i>	<i>206</i>
<i>Figure V. 15 : Effet de la température de séchage sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff}. Comparaison entre les échantillons traités par CEP, congelés-décongelés et frais (non traités) – Séchage par rayonnement.....</i>	<i>208</i>
<i>Figure V. 16 : Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour la pomme de terre aux différentes températures étudiées. Comparaison entre les échantillons traités par CEP ($E = 400 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, $t_{CEP} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$) et frais (non traités).....</i>	<i>209</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1 : Liste des substrats utilisés dans l'AD, avec leurs teneurs en matières sèches (MS), matières organiques (MO), et leur rendement de biogaz (www.domaix-energie.com) .</i>	<i>43</i>
<i>Tableau I. 2 : Exemples de prétraitements non électriques ou partialement électriques et leurs effets sur la production de biogaz.</i>	<i>48</i>
<i>Tableau I. 3: Exemples de différents prétraitements thermiques utilisés pour augmenter le rendement de biogaz.....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau I. 4: Exemples des différents protocoles de broyage pour différents substrats et leurs effets sur la production de biogaz.</i>	<i>50</i>
<i>Tableau I. 5 : Exemples des effets des micro-ondes sur la production de biogaz pour différents substrats.</i>	<i>50</i>
<i>Tableau I. 6 : Effets des ultrasons sur la production de biogaz pour différents substrats.</i>	<i>51</i>
<i>Tableau I. 7 : Effets des champs électriques pulsés sur la production de biogaz avec les protocoles appliqués.</i>	<i>52</i>
<i>Tableau I. 8 : Études sur l'effet de traitement CEP sur les boues de STEP (hormis pour intensifier la production du CH₄)......</i>	<i>53</i>
<i>Tableau I. 9 : Exemples de traitements CEP dans le domaine agroalimentaire avec les objectifs et les protocoles des traitements appliqués.</i>	<i>55</i>
<i>Tableau I. 10 : Composition organique de différents types de digestat.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau I. 11 : Composition de nitrogène et de carbone de différents types de digestat</i>	<i>72</i>
<i>Tableau I. 12 : Exemples de coefficients de diffusion effective.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau I. 13 : Techniques pour le séchage pour le séchage du digestat, leurs effets, et leurs conditions opératoires.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau II. 1 : Valeurs des teneurs en matière sèche (MS), en matière volatile (MV) et de demande chimique en oxygène (DCO) pour les substrats utilisés.</i>	<i>93</i>
<i>Tableau II. 2 : Niveaux de la taille de particules pour les trois produits frais (carotte, haricots verts, foie de porc).....</i>	<i>95</i>

<i>Tableau III. 1 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des haricots verts traités à différentes intensités (Eq. II.6).....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau III. 2 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour les haricots verts sous forme des pièces de $1,1 \pm 0,1$ cm (niveau G_0) avec une durée d'impulsion de 50 μs, une fréquence de 24 Hz, et une intensité de champ de 500 $V \cdot cm^{-1}$.....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau III. 3 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des carottes broyées (G_0, $G_{0,5}$ et G_1) et traités avec 250 et 500 $V \cdot cm^{-1}$.....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau III. 4 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour la carotte sous forme des cubes de 1,2 cm (niveau G_0) avec une durée d'impulsion de 50 μs et une fréquence de 24 Hz.....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau III. 5 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des foies broyés (G_0 et G_1) et traités avec 500 $V \cdot cm^{-1}$. Les modèles ont été identifiés soit en fixant $Z_\infty = 1$, soit en identifiant Z_∞ par la méthode des moindres carrés ($Z_\infty = 1,393$).....</i>	<i>130</i>
<i>Tableau III. 6 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour le foie de porc frais avec une durée d'impulsion de 50 μs, une fréquence de répétition de 24 Hz et un champ de 500 $V \cdot cm^{-1}$.....</i>	<i>131</i>
<i>Tableau III. 7 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des carottes et pommes de terres à 25 et 55°C et traités avec 500 $V \cdot cm^{-1}$. La valeur de Z_∞ a été fixée à 1 pour l'ensemble des modèles.....</i>	<i>132</i>
<i>Tableau III. 8 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour la carotte et la pomme de terre sous forme cylindrique (sans et après l'étape de chauffage) avec une fréquence de répétition de 24 Hz et un champ de 500 $V \cdot cm^{-1}$.....</i>	<i>133</i>
<i>Tableau III. 9 : Synthèse des énergies injectées moyennes en fonction des paramètres testées (lignes : traitement CEP et niveaux de broyage) et des produits (colonnes : haricot vert, carotte, carotte en cylindres et pomme de terre en cylindres).....</i>	<i>134</i>
<i>Tableau III. 10 : Synthèse des énergies injectées moyennes pour le foie et le foie hygiénisé en fonction du traitement CEP et des niveaux de broyage.....</i>	<i>137</i>
<i>Tableau III. 11 : Énergies consommées afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour le foie de porc (sans et avec hygiénisation) avec un champ de 500 $V \cdot cm^{-1}$, une durée d'impulsion de 50 μs et une fréquence de répétition de 24 Hz.....</i>	<i>138</i>

<i>Tableau III. 12 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des déchets organiques (refus de tamisage, ensilage de maïs, gazon et marc de raisin) traités avec une gamme d'intensité de 500 à 3600 V·cm⁻¹</i>	<i>139</i>
<i>Tableau III. 13 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP Z_{0,5} et Z₁ pour les déchets organiques avec une durée d'impulsion de 50 μs</i>	<i>140</i>
<i>Tableau IV. 1 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP₀ et k_H) en fonction du protocole de traitement pour la carotte. BMP et BMP₀ en Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹, k_H en jour⁻¹</i>	<i>148</i>
<i>Tableau IV. 2 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle BMP₀, k_H) en fonction du protocole de traitement pour les haricots verts. BMP et BMP₀ en Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹, k_H en jour⁻¹</i>	<i>150</i>
<i>Tableau IV. 3 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour la carotte en utilisant les valeurs modélisées BMP₀</i>	<i>152</i>
<i>Tableau IV. 4 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour les haricots verts en utilisant les valeurs modélisées BMP₀</i>	<i>154</i>
<i>Tableau IV. 5 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H de la carotte</i>	<i>155</i>
<i>Tableau IV. 6 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H des haricots verts</i>	<i>156</i>
<i>Tableau IV. 7 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP₀ et k_H) en fonction du protocole de traitement pour la carotte et la pomme de terre avec et sans chauffage à 55°C. BMP et BMP₀ en Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹, k_H en jour⁻¹</i>	<i>160</i>
<i>Tableau IV. 8 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour les cylindres de carotte et de pomme de terre en utilisant les valeurs modélisées BMP₀.....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau IV. 9 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H des cylindres de carotte et de pomme de terre.....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau IV. 10 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP₀ et k_H) en fonction du protocole de traitement pour le foie de porc. BMP et BMP₀ en Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹, k_H en jour⁻¹</i>	<i>163</i>
<i>Tableau IV. 11 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP₀ et k_H) en fonction du protocole du traitement pour le foie de porc hygiénisé. BMP et BMP₀ en Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹, k_H en jour⁻¹</i>	<i>164</i>

<i>Tableau IV. 12 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour le foie de porc en utilisant les valeurs modélisées BMP_0.....</i>	<i>165</i>
<i>Tableau IV. 13 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour le foie de porc hygiénisé en utilisant les valeurs modélisées BMP_0.....</i>	<i>167</i>
<i>Tableau IV. 14 : Résultats du test statistique « Test d'échantillons appariés » effectués sur les résultats BMP pour le foie sans et avec une étape d'hygiénisation.....</i>	<i>167</i>
<i>Tableau IV. 15 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H du foie de porc</i>	<i>168</i>
<i>Tableau IV. 16 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H du foie de porc hygiénisé.....</i>	<i>168</i>
<i>Tableau IV. 17 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole du traitement pour le refus de tamisage d'abattoir de porc. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$</i>	<i>171</i>
<i>Tableau IV. 18 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour le gazon. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$</i>	<i>172</i>
<i>Tableau IV. 19 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour l'ensilage de maïs. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$</i>	<i>173</i>
<i>Tableau IV. 20 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour le marc de raisin. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$.....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau IV. 21 : Analyses des variances du taux d'hydrolyse du gazon, de l'ensilage de maïs, et le refus de tamisage.....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau IV. 22 : Analyses des variances de taux d'hydrolyse du gazon, de l'ensilage de maïs, et du refus de tamisage.....</i>	<i>176</i>
<i>Tableau IV. 23 : Gain énergétique du traitement CEP pour les différents protocoles avec les meilleurs rendements de production de méthane.....</i>	<i>178</i>
<i>Tableau V. 1 : Modèles utilisés pour dans la littérature pour les cinétiques de séchage.....</i>	<i>193</i>
<i>Tableau V. 2 : Calculs des coefficients de diffusion effectif D_{eff} en fonction du nombre d'exponentielles ($n + 1$) pour les différentes vitesses étudiées</i>	<i>194</i>

<i>Tableau V. 3 : Comparaison des valeurs de l'énergie d'activation du séchage des différents matériels avec les données de littérature (Celma et al., 2012).....</i>	<i>198</i>
<i>Tableau V. 4 : Test HSD de Tukey sur les effets des prétraitements sur la cinétique de séchage du digestat FH.....</i>	<i>202</i>
<i>Tableau V. 5 : Test HSD de Tukey sur les effets des prétraitements sur la cinétique de séchage du digestat SD.....</i>	<i>202</i>
<i>Tableau V. 6 : Test HSD de Tukey sur l'effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur la cinétique de séchage du digestat FH.....</i>	<i>204</i>
<i>Tableau V. 7 : Test HSD de Tukey sur l'effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur la cinétique de séchage du digestat SD.</i>	<i>205</i>
<i>Tableau V. 8 : Calculs des coefficients de diffusion effectif D_{eff} et des indicateurs de qualité du modèle.....</i>	<i>207</i>

Introduction générale

La méthanisation ou digestion anaérobie est un procédé efficace pour la valorisation énergétique des déchets organiques et les perspectives de développement de la filière française restent importantes. Ainsi, le gisement de matières organiques en France, hors déchets de l'agriculture, est de 46,3 millions de tonnes en 2010 (Ademe, Chiffres Clés, Déchets, décembre 2016). Le procédé de méthanisation permet la production de biogaz tout en réduisant les volumes de matières organiques. Les quatre étapes de la digestion anaérobie sont l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Lors de l'étape d'hydrolyse, les substrats organiques complexes (polysaccharides, lipides, protéines, ...) sont transformés en molécules plus simples (monosaccharides, acides gras, acides aminés et bases azotées). Lorsque la matière est difficile à dégrader, l'hydrolyse constitue souvent l'étape limitante de la réaction globale. C'est pourquoi différents procédés de prétraitement (thermique, mécanique, chimique, utilisation d'ultrasons...) ont été étudiés pour solubiliser et/ou réduire la taille des composés organiques afin d'améliorer le taux d'hydrolyse et les productions de méthane. Ces prétraitements ont également pour objectif de déstructurer la matière afin de faciliter les opérations de transfert (diffusion) au sein des digesteurs (Carlsson, 2015). De nombreuses recherches sont en cours pour identifier des prétraitements efficaces et innovants afin d'améliorer la rentabilité du bilan énergétique de la méthanisation.

Depuis le début des années 1980, la technologie des champs électriques pulsés (CEP) et le phénomène de désintégration cellulaire induit par cette électrotechnologie ont été largement étudiés dans le domaine agro-industriel. Cette technologie efficace a d'abord été utilisée dans un objectif de débactérisation (Castro *et al.*, 1993) puis pour améliorer de nombreux procédés basés sur le transfert de matière tels que le pressage et le séchage des produits agroalimentaires (Barba *et al.*, 2015; Lebovka *et al.*, 2011). Récemment, l'électroporation induite par l'application des CEP pour libérer les matières intracellulaires, a commencé à attirer l'attention sur le rôle que la technologie des CEP pourrait jouer comme prétraitement des intrants biodégradables avant la méthanisation (Carlsson *et al.*, 2012). Par contre, à notre connaissance, les CEP ne permettent pas de dégrader les parois cellulaires des tissus végétaux : ce type d'altération est réservé au chauffage ohmique et réduite donc d'un effet Joule intensif qui n'est pas recherché dans le cas des CEP.

Dans ce contexte, les études menées pour examiner l'efficacité des CEP ont utilisé des intensités de champs supérieures à 15 kV·cm⁻¹. Ont ainsi été étudiés les traitements des boues (Carlsson *et al.*, 2012, 2008 ; Choi *et al.*, 2006 ; Kopplow *et al.*, 2004 ; Lee et Rittmann, 2011 ; Rittmann *et al.*, 2008 ; Salerno *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2009), du lisier de porc

(Salerno *et al.*, 2009), de l'ensilage de cultures (Lindmark *et al.*, 2014) ou encore de la biomasse algale (Garoma et Shackelford, 2014). D'après la littérature, les CEP apparaissent comme un prétraitement prometteur pour améliorer la digestion anaérobie, permettant ainsi d'augmenter la gamme de substrats possibles. Les effets induits par CEP comme l'électroporation sont encore peu étudiés, notamment pour les traitements en batch. Il est donc judicieux d'étudier l'influence des CEP avec des intensités modérées ($< 5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) sur la désintégration cellulaire des substrats et la production de biogaz. Ces intensités modérées doivent permettre de limiter fortement la consommation énergétique du procédé et nécessitent des générateurs électriques bien moins onéreux que les générateurs destinés au CEP de fortes intensités. L'efficacité du traitement en terme de désintégration cellulaire induite est fortement liée à l'intensité du champ électrique et au temps spécifique du traitement. Ce sont donc les deux paramètres à étudier prioritairement.

La méthanisation conduit à la formation d'un co-produit, le digestat, parfois considéré comme un déchet. Il est constitué de matières organiques difficiles à biodégrader comme la lignine, de matières organiques biodégradables qui n'ont pas été encore converties en biogaz et également de micro-organismes. Il se présente sous la forme d'une suspension de couleur brune à noire. Ses teneurs en azote et phosphore sont proches de celles des intrants. L'épandage d'azote issu des matières organiques sur les terres agricoles est réglementée par la directive européenne sur les nitrates (91/676/CEE.) (Fuchs *et al.* 2010). En conséquence, l'épandage du digestat est contrôlé, en se basant sur sa teneur en azote, et en fonction de l'emplacement et de la demande des cultures. Cette réglementation peut entraîner un transport de digestat sur de grandes distances afin de trouver des marchés appropriés pour éviter une application excessive dans les territoires de production intensive de digestat (comme, par exemple, la Bretagne). En outre, l'épandage n'est autorisé que de façon saisonnière, ce qui peut imposer son stockage pendant plusieurs mois. Le stockage ou le transport du digestat conduisent à la réalisation d'une opération de séchage soit, pour diminuer l'emprise au sol des zones de stockage soit, pour réduire les coûts de transport.

Des traitements basés sur la séparation du digestat en deux phases, liquide et solide, suivi d'une étape de déshydratation ou de séchage sont nécessaires pour réduire significativement la teneur en eau du digestat afin d'assurer une réduction des coûts pour son compostage et son transport. La majorité du digestat produit est épandu sur des terres agricoles comme engrais. Même si cet emploi est considéré comme une bonne utilisation des éléments nutritifs du digestat, la valeur commerciale du digestat reste faible pour ses producteurs.

Le séchage thermique est ainsi appliqué afin d'éliminer l'eau restante dans le digestat après des étapes d'épaississement et de déshydratation partielle classiquement réalisées par centrifugation. L'objectif est d'obtenir un digestat sec avec un taux de matière sèche (MS) compris entre 70 et 90% (Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et des forêts, « La gestion des digestats », Réunion d'information du 08/12/2014 des maires de Vendée sur la méthanisation, http://www.vendee.gouv.fr/IMG/pdf/D3_-_Digestats.pdf). La méthode de séchage, la température de séchage, la vitesse et l'humidité de l'air, ainsi que la géométrie du produit sont des paramètres qui ont, bien entendu, un effet sur la cinétique du séchage. Pour l'essentiel, les études scientifiques réalisées concernent l'amélioration des techniques de séchage en elles-mêmes, en diminuant leurs consommations énergétiques et en améliorant les taux de matières sèches du produit final. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de tester les effets des prétraitements électriques sur le séchage de ce produit (digestat).

L'évaluation des effets des prétraitements électriques pour intensifier la production de biogaz et le séchage du digestat est présentée dans ce document en 6 chapitres :

- Le chapitre I est une étude bibliographique qui, dans sa première partie, présente la méthanisation, les étapes et les paramètres de ce procédé ainsi que ses problématiques actuelles. La deuxième partie présente les différents prétraitements électriques utilisés pour intensifier la production de biogaz. La technologie des champs électriques pulsés, prétraitement innovant sur lequel est focalisé cette thèse, est présentée dans une troisième partie. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacré au digestat et aux technologies utilisées pour le séchage de ce produit.
- Le chapitre II présente les matériels et méthodes utilisés : substrats à traiter et leurs modes de préparation, les systèmes de traitements et les outils de mesures, ainsi que les différentes opérations unitaires mises en œuvre lors des prétraitements, de la digestion anaérobie et du séchage.
- Le chapitre III est consacré aux effets du traitement CEP et à l'évaluation de la désintégration cellulaire pour différents substrats biodégradables en anaérobiose. Ces effets ont été étudiés pour différentes tailles de particules et en couplage avec un prétraitement thermique à température modérée.
- Le chapitre IV est consacré à l'évaluation des effets de la désintégration cellulaire par l'application des CEP sur la production de biogaz en réacteur batch. Les cinétiques de production de méthane sont modélisées par un modèle du premier ordre. Y sont décrites les variations de la production maximale de méthane et du taux d'hydrolyse, identifiés à partir du

modèle et en fonction d'essais réalisés sur plusieurs plans d'expériences. L'impact des traitements CEP a ainsi pu être étudié en couplage avec des effets de réduction de taille de particules (broyage) et des prétraitements thermiques. Une évaluation des gains énergétiques envisageables par l'introduction d'un prétraitement CEP est présentée en fin de chapitre.

- Le chapitre V regroupe les résultats et discussions concernant l'étude du séchage des digestats. Dans un premier temps, l'impact de la vitesse d'air sur le séchage du digestat a été mesuré par un système de séchage convectif. Ensuite, les CEP, les micro-ondes, et un cycle de congélation / décongélation ont été testés comme des prétraitements afin d'évaluer leurs effets sur la cinétique de séchage des digestats traités. Enfin, le séchage a été étudié avec un système de séchage par rayonnement, méthode simple et rapide permettant d'évaluer l'effet d'un prétraitement sur la cinétique de séchage du digestat.

- Le chapitre VI présente une conclusion générale et les perspectives offertes par cette thèse.

Chapitre I :

Étude bibliographique

Sommaire

I.	Chapitre I : Étude bibliographique.....	36
I.1.	Partie 1 : Production du biogaz par la digestion anaérobie.....	36
I.1.1.	Étapes de la méthanisation.....	37
I.1.2.	Substrats biodégradables en anaérobiose.....	39
I.1.3.	Potentiel bio-méthanogène.....	40
I.1.4.	Paramètres physicochimiques de la digestion anaérobie.....	43
I.1.5.	Biogaz.....	45
I.1.6.	Digestat.....	45
I.2.	Partie 2 : Prétraitements des substrats.....	45
I.2.1.	Effets généraux des prétraitements sur la production du biogaz.....	46
I.2.2.	Prétraitements thermiques.....	48
I.2.3.	Autres prétraitements physiques.....	49
I.3.	Partie 3 : Technologie des champs électriques pulsés (CEP).....	53
I.3.1.	Électroperméabilisation des membranes cellulaires induite par CEP.....	57
I.3.2.	Paramètres de traitement CEP.....	62
I.3.3.	Effet de la température sur le traitement CEP.....	67
I.3.4.	Génération des champs électriques pulsés.....	68
I.3.5.	Rentabilité énergétique.....	69
I.4.	Partie 4 : Séchage du digestat issu de la digestion anaérobie.....	71
I.4.1.	Problématiques du digestat.....	72
I.4.2.	Déshydratation et séchage du digestat.....	74
I.4.3.	Cinétique de séchage.....	77
I.4.4.	Théorie de la diffusion.....	78
I.4.5.	Facteurs influençant la cinétique de séchage.....	80
I.4.6.	Électrotechnologies pour la déshydratation et le séchage du digestat.....	81
I.5.	Conclusion de l'étude bibliographique.....	86

I. Chapitre I : Étude bibliographique

Cette étude bibliographique est divisée en quatre parties. La première partie concerne la production de biogaz par la digestion anaérobie (AD) et présente le concept, les substrats utilisés, les étapes principales, et les paramètres qui conduisent ce processus.

La deuxième partie est un exposé des différents prétraitements électriques utilisés afin d'améliorer et d'intensifier la production du biogaz. À la fin de cette partie, l'intérêt d'utiliser un prétraitement innovant pour l'AD est montré, grâce à l'analyse des résultats des études faites sur différents substrats traités par cette technologie.

La troisième partie est une étude détaillée exposant la technologie innovante des champs électriques pulsés (CEP), sa théorie, ses paramètres, et ses différentes applications.

Enfin, la dernière partie traite du digestat, qui est le deuxième produit de l'AD, et, en particulier des technologies utilisées pour le séchage et la déshydratation de ce produit.

I.1. Partie 1 : Production du biogaz par la digestion anaérobie

La méthanisation, ou digestion anaérobie (AD) est un processus biologique qui permet la valorisation énergétique des fractions organiques des déchets en biogaz (composé essentiellement de méthane et de dioxyde de carbone). Ce processus mis en œuvre par un consortium microbien fonctionne en anaérobiose dans un digesteur (réacteur) où les conditions physicochimiques sont optimales pour leur survie et leur fonctionnement (Moletta, 2011).

Ce processus est largement utilisé afin de produire le biogaz à partir de déchets agroalimentaires et d'effluents urbains et industriels. En ce qui concerne le traitement des eaux usées, la méthanisation a prouvé son efficacité par rapport au système traditionnel de boues activées en réduisant le volume des installations et en permettant la production d'énergie.

Pendant l'AD, le flux de carbone des composés complexes est orienté par les réactions enzymatiques vers la production du méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂).

La réaction totale peut se présenter sous une forme simplifiée en prenant le glucose comme exemple :



Cette réaction se décompose en quatre grandes étapes présentées dans la figure I.1.

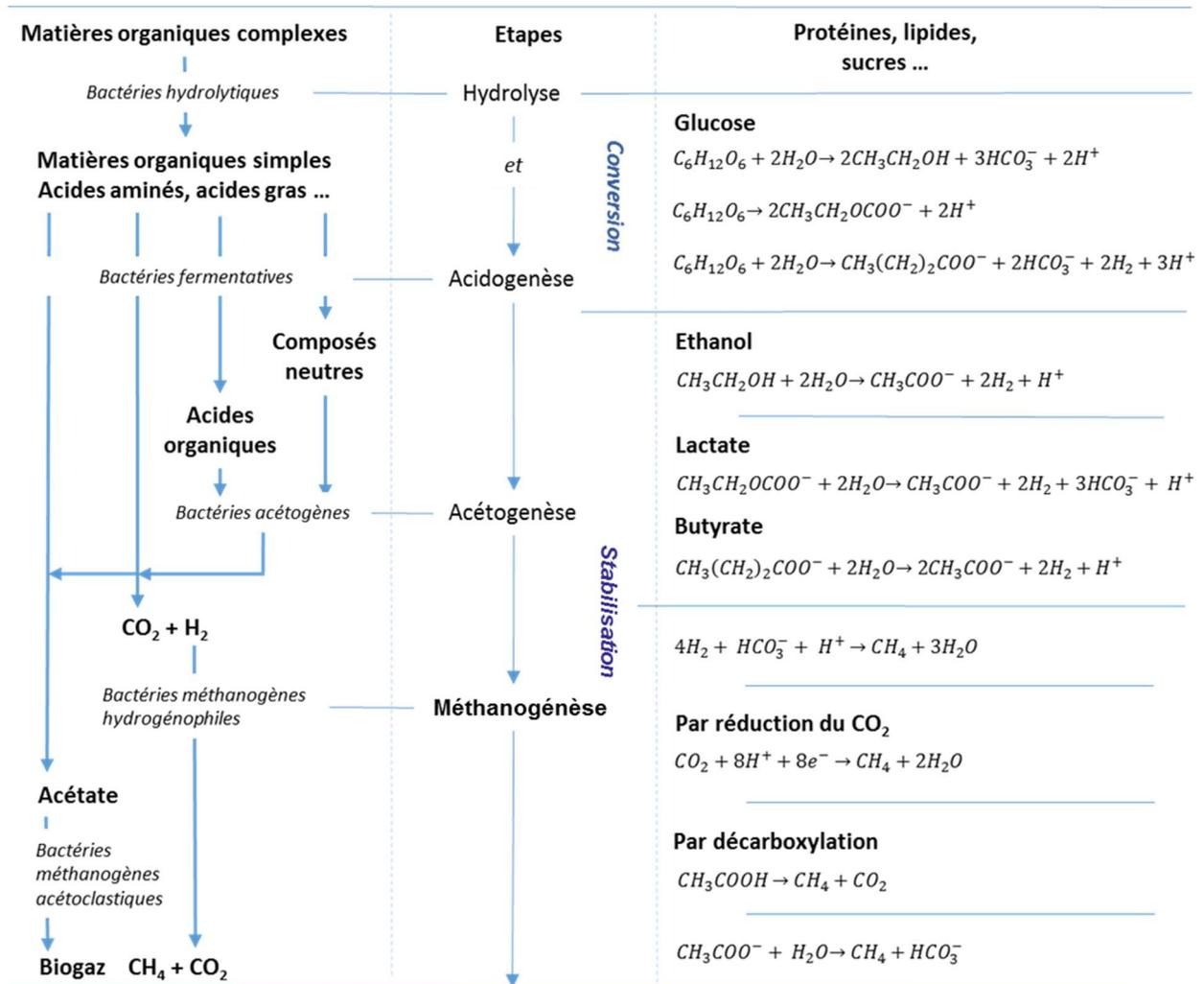


Figure I. 1 : Schéma détaillé des étapes de l'AD et des familles microbiennes qui gèrent chaque étape. Des exemples de réactions chimiques durant chaque étape ont été présentés dans le cas de l'AD du glucose (adapté de Cresson, 2006 ; Moletta, 2011)

I.1.1. Étapes de la méthanisation

I.1.1.1. Hydrolyse

L'étape d'hydrolyse permet de dégrader, grâce aux bactéries hydrolytiques, les molécules de matière organique de haut poids moléculaire tels que les lipides, les polysaccharides et les protéines. Ces molécules sont hydrolysées en monomères comme les acides aminés et les acides gras. Cette étape est considérée 30 à 40 fois plus lente que l'étape d'acidogénèse (Moletta, 1993).

Dans la littérature, la majorité des études a montré que l'hydrolyse est considérée comme une étape limitante de production de biogaz à partir de matières complexes du fait de la formation

de sous-produits toxiques et d'acides gras volatiles (AGV) (Aquino et Stuckey, 2008 ; Badshah *et al.*, 2012 ; Bougrier *et al.*, 2008, 2006 ; Deublein et Steinhauser, 2011 ; Lu *et al.*, 2008 ; Neves *et al.*, 2006; Qasim, 1998 ; Wang *et al.*, 2006). Pour les matières facilement biodégradables, l'étape d'hydrolyse est également considérée comme l'étape limitante de la vitesse de méthanisation (Gavala *et al.*, 2003 ; Lu *et al.*, 2008 ; Rozzi et Remigi, 2004).

1.1.1.2. Acidogénèse

Les produits de l'hydrolyse sont par la suite transformés lors de l'acidogénèse. Les acides gras volatils sont produits par des bactéries acidogènes ou fermentaires. Des alcools, du dihydrogène (H_2), du dioxyde de carbone (CO_2), de l'ammoniac (NH_3), et du sulfure d'hydrogène (H_2S) sont d'autres sous-produits qui peuvent être formés par ces bactéries lors de la fermentation.

Cette étape est la plus rapide parmi les étapes de méthanisation du fait de la multiplication des bactéries fermentaires. Le contrôle de la charge organique est critique pour cette étape, lorsqu'une surcharge se produit, des inhibiteurs comme l'acétate et l'hydrogène s'accumulent rapidement, ce qui interrompt le processus (Moletta, 2011).

1.1.1.3. Acétogénèse

Les différents composés issus des étapes précédentes sont transformés lors de cette étape en acétate, hydrogène et dioxyde de carbone qui sont les substrats principaux de la formation du méthane. Les bactéries acétogènes se séparent en deux groupes principaux, les syntrophiques et les non syntrophiques.

Les syntrophiques produisent du dihydrogène et de l'acétate à partir des acides organiques comme l'acide lactique. Les non syntrophiques interviennent pour éliminer l'hydrogène formé, qui a un effet inhibiteur sur l'AD, en produisant de l'acétate (Moletta, 2011).

1.1.1.4. Méthanogénèse

Lors de cette dernière étape, le méthane est produit à partir d'acétate, d'hydrogène et de dioxyde de carbone. Ces éléments seront transformés par deux voies : acétate / hydrogène et dioxyde de carbone / hydrogène. Lors de la première transformation, les méthanogènes hydrogénéophiles produisent du méthane par réduction du carbone par l'hydrogène. Les méthanogènes acétoclastiques produisent du méthane en utilisant seulement l'acétate lors de

la deuxième transformation (Moletta, 2011). Une large gamme de produits et de déchets organiques d'origine végétale ou animale, peut être valorisée par l'AD.

I.1.2. Substrats biodégradables en anaérobiose

De très nombreux substrats organiques sont utilisables en AD. Ci-dessous, nous en listons quelques-uns, regroupés en cinq classes principales et nous citons, à titre d'exemple, les principaux substrats utilisés dans le cadre de cette étude.

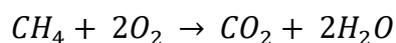
- **Les déchets d'industries agroalimentaires**, que sont des déchets d'abattoir (foie de porc), les coproduits fruits et légumes des conserveries (haricots verts, carotte, pomme de terre), et les déchets issus de la viticulture (marc de raisin). Les effluents liquides et solides de ces industries sont très chargés en matières organiques, et ont donc un potentiel méthanogène très fort. Dans cette catégorie, on trouve aussi les graisses et les huiles issues des industries, ces deux substrats sont considérés comme co-substrats qui viennent en complément pour améliorer l'AD.
- **Les déchets de collectivités** qui peuvent être classés en trois catégories :
 - Les déchets verts (tonte de gazon, feuilles), qui ont un caractère saisonnier.
 - Les boues de stations d'épuration (STEP), qui peuvent être prélevées à différentes étapes du traitement des eaux usées :
 - Les boues primaires résultent de l'étape de décantation des matières en suspension présentes dans les eaux usées brutes.
 - Les boues activées, dites secondaires, formées notamment de floccs bactériens issus de l'étape de traitement biologique des eaux.
 - Les boues tertiaires issues de traitements de finition, comme la déphosphatation physicochimique.
 - Les déchets de restauration et les fractions organiques des déchets ménagers collectées après une étape de triage.
- **Les déjections animales** qui sont divisées en deux parties selon leur état physique :
 - Le fumier, à l'état solide, généralement utilisé en mélange avec d'autres matières. Il a un caractère saisonnier. Le fumier a un taux de matière sèche élevé et peut servir de support aux bactéries à l'intérieur du digesteur.

- Le lisier, à l'état liquide, malgré son faible pouvoir méthanogène, il est utilisé comme une source riche en micro-organismes anaérobies nécessaires à la digestion de la matière organique, il dilue les mélanges entrant dans le digesteur, et il stabilise le pH du milieu.
- **Les cultures**, qui ont des potentiels méthanogènes intéressants (maïs, herbe ...) peuvent être utilisées dans la mesure où leur utilisation en méthanisation ne concurrence pas leur fonction alimentaire.
- **Les résidus des cultures** (ensilage de maïs), leurs hautes teneurs en carbone en font de bons substrats, facilement assimilables.

Habituellement, dans les centres de méthanisation, un mélange de différents substrats (« recette ») peut être préparé afin de réaliser la meilleure production de biogaz. Les substrats sont choisis en fonction sur leur capacité à produire du méthane, cette capacité s'appelle le potentiel bio-méthanogène.

I.1.3. Potentiel bio-méthanogène

L'efficacité de la méthanisation dépend de la fraction biodégradable de la matière organique. La performance globale du processus est donc liée au rendement de conversion de ces matières en biogaz. Ce rendement est influencé par la concentration et les caractéristiques des matières organiques. La demande chimique en oxygène (DCO) est généralement utilisée comme indicateur de la pollution organique des effluents liquides. Elle peut servir d'indicateur de la production du biogaz. Elle permet de quantifier les matières organiques en mesurant la quantité d'oxygène nécessaire pour les oxyder. L'équation d'oxydation du méthane est la suivante :



Selon cette équation et les masses molaires du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène, chaque gramme de CH_4 a besoin de 4 g d'oxygène. On en déduit immédiatement que 1 g de DCO représente 0,25 g de CH_4 . Dans des conditions normales de température et de pression, (référence 1 atm et 0°C), 1 g de DCO produit alors 0,35 NL de CH_4 . Ce ratio nous permet d'évaluer le rendement théorique maximal à $0,35 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg} \cdot \text{DCO}^{-1}$. Expérimentalement, pour les effluents liquides, ce rendement n'est pas atteignable à cause des consommations métaboliques en DCO des micro-organismes notamment pour leur croissance.

Dans le cas des déchets solides, la matière organique n'est pas totalement dégradée pendant la méthanisation, des tests normalisés ont été mis en place pour déterminer le potentiel

méthanogène des matières et mesurer la quantité maximale de méthane issue de leur dégradation, ces tests sont nommés BMP pour *Biochemical Methane Potential*. Ce test permet l'estimation de la biodégradabilité des déchets, la vérification du fonctionnement du digesteur par la comparaison avec le méthane réellement produit (Buffiere *et al.*, 2006). Cette méthode a également été appliquée pour estimer la pertinence des substrats pour l'AD (Carlsson et Schnürer, 2011) et les effets induits de l'application d'un prétraitement spécifique (Badshah *et al.*, 2012; Bougrier *et al.*, 2006).

La mise en œuvre du test et l'interprétation de ses résultats peuvent être influencées par la nature biologique du test et sa dynamique batch. Owen *et al.*, (1979) ont mis en place un protocole de test BMP qui a servi de base aux différentes adaptations des tests BMP actuels. Dans sa version initiale, un échantillon estensemencé dans une culture active (inoculum), ce mélange est mis à incuber dans des conditions anaérobies, et la production accumulée du méthane détermine la biodégradabilité anaérobie du substrat. L'activité de l'inoculum peut être influencée par son origine, sa concentration, les conditions d'acclimatation et de stockage (Carlsson et Schnürer, 2011).

La qualité de l'inoculum et le ratio (substrat / inoculum) sont deux facteurs importants qui affectent la fiabilité et la comparabilité des résultats des tests BMP (Liu *et al.*, 2009). Carlsson et Schnürer (2011) ont montré que le ratio optimal peut dépendre des caractéristiques physicochimiques du substrat. De nombreux chercheurs ont utilisé un ratio (substrat / inoculum) sur la base des matières volatiles en suspension (MVS) ou de la DCO afin de contrôler une dégradation limitée par le substrat (Carlsson, 2015). Ce type de dégradation reflète les propriétés du substrat (Carlsson et Schnürer, 2011; Raposo *et al.*, 2012). Contrairement aux attentes théoriques, les résultats expérimentaux ont montré que le ratio pouvait affecter la cinétique de dégradation anaérobie lors des tests BMP (Raposo *et al.*, 2012).

Le taux de conversion du substrat pourrait être fourni par le test BMP en plus du potentiel expérimental de CH₄ qui est généralement exprimé en volume de méthane produit soit par la quantité de DCO injectée (Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹), soit par la quantité de solides totaux injectés (Nm³ CH₄ · kg TS⁻¹) également appelés matières sèches (MS), par la quantité des matières volatiles en suspension (Nm³ CH₄ · kg MVS⁻¹), ou par la quantité de matières organiques (MO) (Carlsson et Schnürer 2011). La durée du test a aussi une influence significative sur le taux de conversion du substrat (Stuckey et McCarty, 1984). Owen *et al.*, (1979) et Hansen *et al.*, (2004) ont défini et suggéré différentes durées de test : 21, 30, et 50 jours. Cependant, quelle que soit la période de test, la biodégradabilité réelle ne peut être reflétée exactement

par les résultats du BMP, en raison de substrats ayant une biodégradation lente ou de fractions non complètement dégradées.

La figure I.2 représente une illustration des trois parties, que sont le potentiel calculé (théorique), le potentiel expérimental et le rendement opérationnel. Ces trois parties estiment le rendement potentiel en méthane d'un substrat. Le potentiel calculé est basé sur des analyses de composition élémentaire du substrat (C/H/O/N) et des composants relatifs (protéines, glucides, graisses), et la DCO peut aussi être utilisée. L'estimation de CH₄ ne prend pas en compte la consommation des matières organiques pour le métabolisme microbien et la possibilité d'avoir certains composés qui peuvent être non biodégradable en anaérobiose ou non disponibles pour la dégradation.

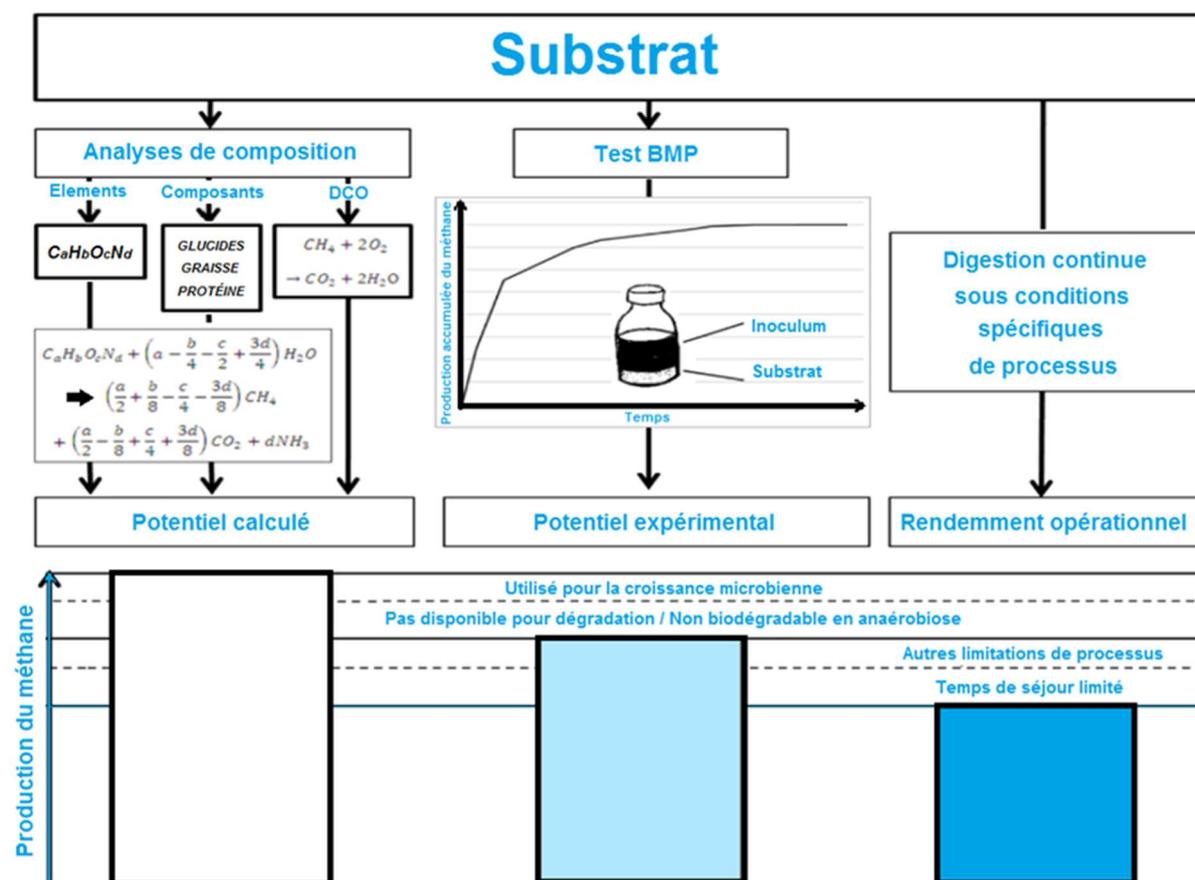


Figure I. 2 : Méthodes estimant le rendement potentiel en méthane d'un substrat (Adapté de Carlsson 2015)

Le potentiel expérimental est évalué par les tests BMP. La conversion du substrat en méthane sous conditions standardisées (qualité de substrat, température, pH, ...etc.) est mesurée.

Le rendement opérationnel est estimé en utilisant un digesteur en continu. Le rendement en méthane dépend des conditions spécifiques du processus (temps de séjour, charge organique appliquée...).

Carlsson et Schnürer (2011) suggèrent que le potentiel bio-méthanogène doit être déterminé lorsque la production de CH₄ a cessé. Or en fonction des substrats, le temps de test BMP diffère. Les procédures d'échantillonnage, la taille des réacteurs, la concentration du substrat, et des nutriments dans le milieu de dilution (inoculum), pourraient aussi affecter les résultats des tests BMP (Carlsson et Schnürer, 2011; Nizami *et al.*, 2012). De fortes concentrations en substrat (surcharge du milieu) peuvent influencer l'estimation du potentiel méthanogène.

L'effet du prétraitement d'un substrat peut être évalué à partir des changements du potentiel de méthane expérimental et/ou de la constante d'hydrolyse. La constante de vitesse d'hydrolyse pour une cinétique du premier ordre d'un substrat spécifique peut être déterminé avec le test BMP (Jensen *et al.*, 2011).

Le tableau I.1 illustre le rendement de biogaz en litre par la quantité de matière organique (MO) injectée dans un digesteur pour une sélection des différents substrats utilisés pour la méthanisation industrielle.

Tableau I. 1 : Liste des substrats utilisés dans l'AD, avec leurs teneurs en matières sèches (MS), matières organiques (MO), et leur rendement de biogaz (www.domaix-energie.com)

<i>Valeurs moyennes</i>	<i>Matière Sèche (MS en %)</i>	<i>Matière Organique (MO en %)</i>	<i>Rendement en biogaz (l/Kg de MO)</i>	<i>Rendement en biogaz (m³ / T Matière Fraîche)</i>
Boues de STEP	14,5	90,5	700	92
Déchets alimentaires	23	86,5	600	119
Déchets de légumes	12,5	83	600	62
Déchets ménagers organiques	27,5	50	400	55
Déchets verts communaux	19	89	590	100
Ensilage d'herbe	44	82,5	500	182
Ensilage de maïs	35	95	605	201
Fumier de porc	22,5	82,5	295	55
Lisier de porc	6	72	500	22
Marc de raisin	27	95	700	180
Tonte de pelouses	29,5	94,5	500	139

I.1.4. Paramètres physicochimiques de la digestion anaérobie

Afin d'assurer un fonctionnement optimal, au niveau de l'élimination de la pollution organique et de la croissance des différents micro-organismes, un certain nombre de paramètres doivent être contrôlés (Moletta, 2011).

I.1.4.1. *Température*

Ce paramètre comprend deux gammes, une gamme mésophile (35 - 40°C) et une gamme thermophile (50 - 55°C). Comme la plupart des bactéries nécessaires pour la méthanisation ont une température optimale de croissance de l'ordre de 37°C, il est préférable de travailler à des températures mésophiles pour mieux gérer le processus.

I.1.4.2. *pH*

Ce paramètre est défini en fonction des conditions de survie des groupes bactériens. Chaque groupe a un pH optimum, entre 5,5 et 6 pour les bactéries acidogènes, un pH proche du pH neutre pour les bactéries acétogènes, et un pH compris entre 6 et 8 pour les bactéries méthanogènes. Pour cela, la valeur optimale de pH est environ $7,5 \pm 0,3$. La chute de ce paramètre est un signe de dysfonctionnement lié à une accumulation des acides gras volatils (AGV).

I.1.4.3. *Autres paramètres*

D'autres paramètres peuvent être pris en compte afin d'optimiser le rendement de la méthanisation :

- La charge organique introduite : une charge trop élevée peut provoquer une inhibition acide du milieu due à une production rapide des AGV.
- L'alcalinité (TAC, Titre Alcalimétrique complet) liée à la présence de carbonates ou bicarbonates, qui sont nécessaires pour la croissance microbienne. D'autre part, une valeur de TAC supérieure à $2 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ permet d'assurer un meilleur pouvoir tampon au milieu limitant les variations brusques de pH.
- Les acides gras volatils : leur présence peut inhiber les bactéries méthanogènes à partir de valeurs supérieures voire $1 \text{ g d'équivalent CH}_3\text{COOH} \cdot \text{L}^{-1}$ notamment lors de la mise en route de digesteur. Il est généralement préférable de maintenir des valeurs inférieures à $0,5 \text{ g d'équivalent CH}_3\text{COOH} \cdot \text{L}^{-1}$.
- L'agitation : afin d'éviter la formation de floccs et la décantation qui peuvent influencer le processus.

I.1.5. Biogaz

L'objectif de la méthanisation est d'abord la production de biogaz. Il est principalement constitué de méthane combustible (50 à 75%) et de dioxyde de carbone (25 à 45%). La proportion de ces deux composés est liée aux matières brutes (les intrants) utilisées. Selon les substrats, d'autres composants sont présents mais en quantité mineure : de la vapeur d'eau (2 à 7%), du sulfure d'hydrogène ($H_2S < 2\%$), de l'oxygène ($O_2 < 2\%$), de l'azote ($N_2 < 2\%$) et du dihydrogène ($H_2 < 1\%$) (Moletta, 2011).

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du méthane est de 9,94 kWh/m³ (à 0°C et pression atmosphérique). Comme le biogaz ne contient pas que du méthane, le PCI du biogaz peut être considéré comme proportionnel à sa teneur en CH₄.

I.1.6. Digestat

Le deuxième produit de la méthanisation est le digestat qui se forme après une durée liée au temps de séjour des substrats dans le digesteur. Ce digestat est constitué généralement des matières organiques difficiles à biodégrader comme la lignine, et des matières organiques biodégradables qui n'ont pas été encore converties en biogaz. Ce produit de l'AD avec ces problématiques sera détaillé dans la partie I.4.

En conclusion, malgré les avantages de l'AD pour la valorisation de déchets organiques, ce procédé a des limites, principalement en ce qui concerne la faible disponibilité des substrats à fort potentiel bio-méthanogène en qualité et/ou en quantité (problématique des gisements de composés organiques), et en raison de l'étape d'hydrolyse limitée par la biodisponibilité des substrats pour les microorganismes. Ces limites conduisent au développement de prétraitements afin d'améliorer l'ensemble de l'AD.

I.2. Partie 2 : Prétraitements des substrats

Ces dernières années, la mise en œuvre de l'AD, notamment pour la production du biogaz comme source d'énergie verte, est de plus en plus utilisée. Avec le réchauffement climatique, qui a mis en évidence l'importance des énergies vertes, les demandes de ces énergies augmentent. Pour répondre à ces demandes, l'intensification de l'AD est nécessaire pour dépasser ses limites existantes telles que les types de substrats pouvant être utilisés et optimiser leur utilisation en maximisant leur production de méthane.

Dans cette partie, l'intérêt des prétraitements pour intensifier la production du biogaz sera illustré. Puis les prétraitements électriques, seront exposés avec leurs effets sur la production de biogaz.

I.2.1. Effets généraux des prétraitements sur la production du biogaz

Deux obstacles de l'AD sont généralement considérés. Le premier est l'hydrolyse des différents substrats difficiles ou lents à biodégrader en anaérobiose (Shin *et al.*, 2001). La faible disponibilité des matières à fort potentiel en CH₄ en qualité et en quantité induit le deuxième obstacle qui est l'augmentation du nombre des substrats pouvant être utilisé en méthanisation.

Le premier objectif des prétraitements est d'améliorer l'étape d'hydrolyse des substrats avec des traitements thermiques, chimiques, mécaniques, ou en utilisant des couplages entre ces prétraitements. En plus d'améliorer l'hydrolyse, les prétraitements servent à favoriser la solubilisation des matières organiques, réduire la taille des particules afin de les rendre accessibles aux enzymes, et provoquer la lyse cellulaire (Carlsson 2012).

La variation de potentiel méthanogène des différents substrats impose l'intérêt des prétraitements. La figure I.3 présente les deux effets souhaités des prétraitements sur les cinétiques de production du méthane pour un produit donné. Ces deux effets sont l'augmentation de la production du biogaz (Fig. I.3 B) et/ou l'amélioration de la vitesse de production (Fig. I.3 C). Les comparaisons des temps nécessaires pour obtenir les productions maximales de méthane (T1, T2, et T3) permettent également de mieux comprendre l'effet d'un prétraitement (Montgomery et Bochmann, 2014).

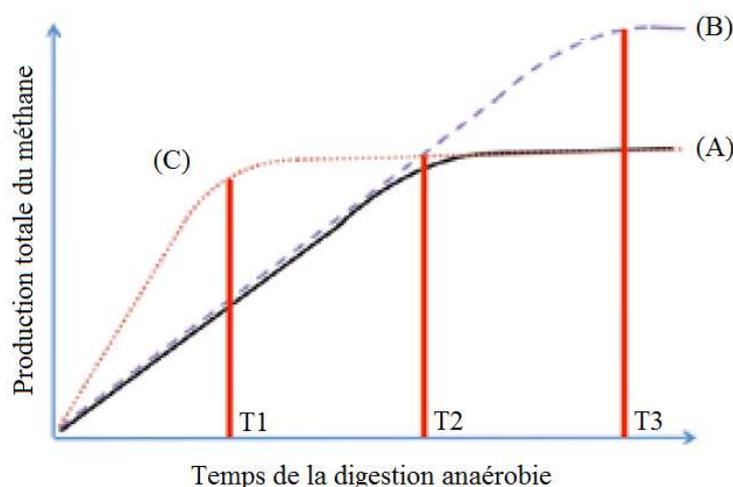


Figure I. 3 : Schéma des effets des prétraitements sur la production du méthane mesurée par les tests BMP
 (A) Production du méthane pour un substrat non traité
 (B) Augmentation de la production du méthane après un prétraitement
 (C) Accélération de la cinétique de production après un prétraitement (Montgomery et Bochmann 2014)

La figure I.4 représente les effets possibles sur les estimations du rendement potentiel en méthane (présenté dans la figure I.2) après quatre modifications principales qui peuvent être induites par les prétraitements (Carlsson 2015).

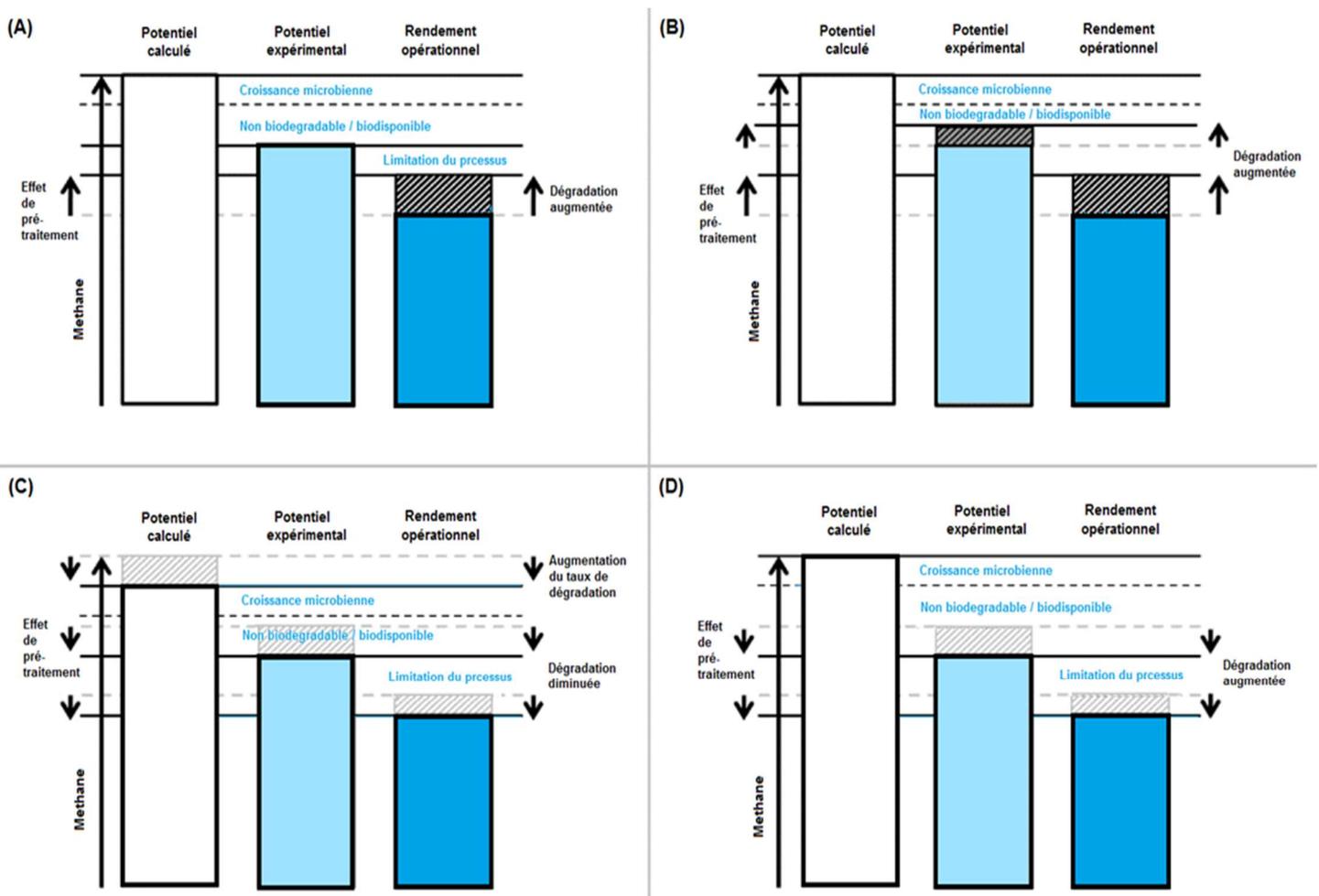


Figure I. 4 : Effets possibles sur les estimations du rendement potentiel en méthane induites par les prétraitements (Carlsson 2015) :

- A) Réduction de la taille des particules et la solubilisation des matières biodégradables / bio-disponibles
- B) Amélioration de la biodisponibilité des matières difficilement biodégradables
- C) Elimination des matières organiques
- D) Formation des inhibiteurs

Ces quatre modifications sont :

- 1- La réduction de la taille des particules et la solubilisation des matières biodégradables / bio-disponibles qui améliorent le rendement opérationnel (Fig. I.4 A).
- 2- L'amélioration de la biodisponibilité des matières difficiles à être biodégradées qui augmente les rendements du test BMP et du digesteur (Fig. I.4 B) ;
- 3- L'élimination des matières organiques qui affectent l'ensemble des estimations (Fig. I.4 C)
- 4- La formation d'inhibiteurs qui diminuent le rendement expérimental et opérationnel (Fig. I.4 D).

Des prétraitements non électriques (chimiques, biologiques) et des couplages de prétraitements (i.e. thermochimiques) ont été utilisés efficacement pour intensifier la production de biogaz (Tab. I.2).

Tableau I. 2 : Exemples de prétraitements non électriques ou partialement électriques et leurs effets sur la production de biogaz.

Prétraitements	Référence	Substrat	Production du biogaz
<i>Chimiques</i>			
Alcalin	Costa <i>et al.</i> , 2014	Bagasse de canne à sucre	+ 294%
Acide			+ 248%
<i>Biologiques</i>			
Enzymatique	Warthmann <i>et al.</i> , 2012	Déchets verts ensilés	+ 10%
Fongique	Wagner <i>et al.</i> , 2013	Fraction organique des déchets ménagers	+ 127%
Addition de compost mûré	Fdez.-Güelfo <i>et al.</i> , 2011	Fraction organique des déchets ménagers	+ 190%
<i>Combinés</i>			
Explosion à la vapeur	Vivekanand <i>et al.</i> , 2012	Paille de colza	+ 16%
Thermochimique	Rafique <i>et al.</i> , 2010	Fumier de porc	+ 78%
	Monlau <i>et al.</i> , 2012	Tiges de tournesol	+ 20%

I.2.2. Prétraitements thermiques

L'utilisation de la chaleur (température supérieure à 100°C) est l'un des premiers prétraitements appliqués et l'un des plus utilisés afin d'améliorer l'AD pour les boues des stations d'épuration essentiellement (Tabl. I.3). La désintégration cellulaire induite par ces prétraitements, liés aux différences de pression induites par l'augmentation de la température entre l'intérieur des cellules et du média, améliore la production de biogaz (Bougrier *et al.*, 2006).

Dans cette catégorie, l'hygiénisation à une température de 70 à 100°C pendant 1 h, est considérée ici comme un prétraitement thermique, et celui-ci est efficace pour les déchets issus des abattoirs (Luste *et al.*, 2009 ; Luste et Luostarinen, 2010) (Tab. I.3).

La désintégration cellulaire par la congélation/décongélation a également un effet positif sur la production de biogaz pour les boues et les fractions organiques des déchets municipaux (Tab. I.3).

Tableau I. 3: Exemples de différents prétraitements thermiques utilisés pour augmenter le rendement de biogaz.

Référence	Protocole	Substrat	Production du biogaz
<i>100°C <</i>			
Bougrier <i>et al.</i> , 2006	170°C – 30 min	Boues activées et boues de STEP	+ 51 à 76%
Donoso-Bravo <i>et al.</i> , 2010	175°C – 30 min	Boues secondaires	+ 80%
Qiao <i>et al.</i> , 2011	170°C – 1 h	Déchets (fruit et légumes)	+ 18%
		Fumier de porc	+ 7,8%
		Boues de STEP	+ 67,8%
Bolado-Rodríguez <i>et al.</i> , 2016	121°C – 1 h	Paille de blé	+ 50%
<i>Hygiénisation</i>			
Luste <i>et al.</i> , 2009	70°C – 1 h	Refus de tamisage 6 mm (Abattoir)	+ 50%
Luste <i>et al.</i> , 2009; Luste et Luostarinen, 2010	70°C – 1 h	Refus d'abattoir (porc/vaches)	+ 15 à 20%
Rafique <i>et al.</i> , 2010	100°C – 1 h	Fumier de porc	+ 31%
Beszédes <i>et al.</i> , 2011	95°C – 10 min	Boues de l'industrie laitière	+ 45%
		Boues de l'industrie des viandes	+ 23%
Grim <i>et al.</i> , 2015	70°C – 1 h	Fractions organiques de déchets ménagers	+ 5 à 9%
<i>Congélation / décongélation</i>			
Montusiewicz <i>et al.</i> , 2010	–25°C – 24 h	Boues primaires	+ 50%
	puis 20°C – 12 h	Boues secondaires	
Ma <i>et al.</i> , 2011	–80°C – 6 h	Fractions organiques de déchets ménagers	+ 56%
	puis 55 ± 2°C – 30 min		
	Préchauffage 120°C - 30 min puis à l'autoclave 120°C – 30 min		+ 24%

I.2.3. Autres prétraitements physiques

I.2.3.1. Broyage

Ce prétraitement vise à améliorer l'AD des substrats par diminution de la taille des particules. Ainsi la surface spécifique augmente améliorant les possibilités d'attaque enzymatique du milieu (Montgomery et Bochmann, 2014).

Un autre avantage de ce prétraitement est la diminution de la viscosité de la charge des digesteurs ce qui facilite l'agitation et améliore le mélange. Différentes techniques de broyage

ont été testées, surtout pour les fractions organiques des déchets municipaux et les déchets lignocellulosiques (Tab. I.4).

Tableau I. 4: Exemples des différents protocoles de broyage pour différents substrats et leurs effets sur la production de biogaz.

Référence	Substrat	Protocole	Production du biogaz
Hendriks et Zeeman, 2009	Déchets lignocellulosiques	Fraisage	+ 5 à 25%
Nizami <i>et al.</i> , 2009	Gazon et pelouse	Fraisage	+ 5 à 25%
Izumi <i>et al.</i> , 2010	Déchets alimentaires	Broyage à billes	+ 28%
Wett <i>et al.</i> , 2010	Boues activées	Broyage à boulets – 0,49 kWh·kg TSS ⁻¹	+ 41%
Bernstad <i>et al.</i> , 2013	Déchets solides municipaux	Déchetage / presse à vis – 44 kWh·ton ⁻¹	+ 2 à 45%
Mönch-Tegeder <i>et al.</i> , 2014	Fractions organiques de déchets ménagers	Moulin à écoulement transversal	+ 26,5%

I.2.3.2. Micro-ondes

Le traitement par micro-ondes a un effet essentiellement thermique. Cependant pour les protocoles faiblement énergétiques, en réglant les paramètres (fréquence et forme) du champ électrique alternatif des micro-ondes, et en limitant l'échauffement induit, un effet athermique peut-être obtenu. Ces deux effets conduisent à la désintégration cellulaire (Eskicioglu *et al.*, 2007 ; Park *et al.*, 2004 ; Tang *et al.*, 2010). Ce prétraitement est utilisé afin d'améliorer la production de biogaz, surtout pour les boues issues des industries agroalimentaires et des stations d'épuration (Tab. I.5).

Tableau I. 5 : Exemples des effets des micro-ondes sur la production de biogaz pour différents substrats.

Référence	Substrat	Consommation d'énergie	Production du biogaz
Marin <i>et al.</i> , 2010	Déchets alimentaires	—	+ 6%
Beszédes <i>et al.</i> , 2011	Boues de l'industrie laitière	15 kJ·mL ⁻¹	+ 269%
	Boues de l'industrie des viandes		+ 134%
Shahriari <i>et al.</i> , 2012	Fractions organiques de déchets ménagers	—	+ 4 à 7%
Appels <i>et al.</i> , 2013	Boues activées	336 kJ·kg ⁻¹	+ 50%

Jackowiak *et al.*, (2011) n'ont pas observé d'augmentation sur la production du CH₄ après le traitement de l'ensilage des cultures, mais un effet positif sur la cinétique de la production a été obtenu.

I.2.3.3. Ultrasons

Les ultrasons conduisent à la formation de bulles de cavitation dans la phase liquide. Leur effondrement par cavitation produit, localement, une production de chaleur, des hautes pressions à l'interface liquide-gaz, des turbulences et des phénomènes de cisaillement élevés dans la phase liquide (Cesaro *et al.*, 2012 ; Cesaro et Belgiorno, 2013). La consommation énergétique et la fréquence sont des éléments clés pour ce prétraitement (Ariunbaatar *et al.*, 2014). Le tableau I.6 est une liste des travaux menés pour tester l'effet des ultrasons sur la production de biogaz.

Tableau I. 6 : Effets des ultrasons sur la production de biogaz pour différents substrats.

Référence	Substrat	Consommation d'énergie	Production du biogaz
Bougrier <i>et al.</i> , 2006	Boues activées et boues de STEP	6 250 – 9 350 kJ·kg TS ⁻¹	+ 47 à 51%
Donoso-Bravo <i>et al.</i> , 2010	Boues secondaires	12 400 kJ·kg TS ⁻¹	+ 40%
Pilli <i>et al.</i> , 2011	Boues activées	14 500 kJ·kg TS ⁻¹	+ 60%
	Boues de STEP	0,52 W·mL ⁻¹	+ 102%
Cesaro <i>et al.</i> , 2012 Cesaro et Belgiorno, 2013	Fractions organiques des déchets ménagers	3,26 kJ·kg TS ⁻¹	+ 24%

* TS = solides totaux

I.2.3.4. Champs électriques pulsés (CEP)

Cette technologie est utilisée depuis quarante ans dans le domaine agroalimentaire afin d'améliorer l'extraction des liquides intracellulaires des produits alimentaires comme le jus de pomme et le sucre de betterave (Lebovka *et al.*, 2011).

Ce processus est basé sur le phénomène de formation de pores dit d'électroporation. L'électroporation est induite en appliquant un champ électrique pulsé sur un produit biologique placé entre deux électrodes. Des pores se forment localement, ils peuvent être réversibles ou irréversibles selon l'intensité du champ électrique appliqué (kV.cm⁻¹) et le temps d'application. Le choix de protocole de traitement par CEP est fortement lié à l'objectif du traitement et de la nature des matières à traiter (Vorobiev et Lebovka, 2009).

Depuis 2004, des équipes de recherche ont commencé à étudier l'effet irréversible de l'électroporation comme la lyse cellulaire sur l'AD. Cet effet est utilisé pour faciliter l'étape d'hydrolyse (Kopplow *et al.*, 2004). Le tableau I.7 illustre les travaux menés pour améliorer la production du biogaz après l'application des champs électriques pulsés.

Tableau I. 7 : Effets des champs électriques pulsés sur la production de biogaz avec les protocoles appliqués.

Référence	Substrat	Intensité (kV.cm ⁻¹)	Fréquence (Hz)	Consommation d'énergie	Production de biogaz
Kopplow <i>et al.</i> , 2004	Boues de STEP	15	—	41,7 kWh·m ⁻³	+ 19%
Choi <i>et al.</i> , 2006	Boues activées	63	150	—	+ 150%
Carlsson <i>et al.</i> , 2008	Déchets solides municipaux	24	12,5	0,07 kWh·kg TS ⁻¹	+ 20%
Salerno <i>et al.</i> , 2009	Boues activées	24,5	1000	9,88 kWh·m ⁻³	+ 80%
	Lisier de porc	19,7		10,5 kWh·m ⁻³	+ 100%
Zhang <i>et al.</i> , 2009	Boues de STEP	—	—	16 kWh·m ⁻³	+ 15 à 30%
Lee et Rittmann, 2011	Boues activées	—	1000	34 kWh·m ⁻³	+ 33%
Garoma et Shackelford, 2014	Biomasse algale	—	—	35 kWh·m ⁻³	+ 110%
Lindmark <i>et al.</i> , 2014	Ensilage des cultures	96	10	1 223 kWh·m ⁻³	+ 6 à 19%

* TS = solides totaux

En comparaison avec d'autres prétraitements électriques (micro-ondes, ultrasons) utilisés pour améliorer la production du biogaz, la technologie des champs électriques pulsés est très étudiée et, parmi les études qui ont été faites, plus de 80% ont été menées sur les boues (Carlsson *et al.*, 2012). Les avantages de cette technologie, qui ont été montrés dans le domaine agroalimentaire (Vorobiev et Lebovka, 2009), ont encouragé l'application des CEP sur des substrats de méthanisation (Garoma et Shackelford, 2014 ; Lindmark *et al.*, 2014 ; Salerno *et al.*, 2009). En conclusion, plusieurs prétraitements sont utilisés pour améliorer l'AD. La technologie des CEP, à laquelle s'intéresse plus particulièrement cette étude, sera détaillée dans la partie suivante.

I.3. Partie 3 : Technologie des champs électriques pulsés (CEP)

Le traitement par CEP est un traitement récent qui est utilisé comme prétraitement pour améliorer et intensifier les procédés dans différents domaines et sur une grande gamme de substrats. La très courte durée, la faible consommation énergétique, et l'efficacité de la désintégration cellulaire sont les principaux avantages de ce traitement.

Plusieurs chercheurs ont utilisé les CEP comme prétraitement pour perturber ou lyser la membrane cellulaire. Ces ruptures cellulaires conduisent à une meilleure disponibilité pour les micro-organismes des solides organiques complexes et des macromolécules des différents types des boues, de lisiers de porc, de biomasses algales, et d'ensilages de cultures (Tab. I.7 et I.8).

Le tableau I.8 montre que les CEP ont été utilisés pour d'autres objectifs que l'amélioration de la production du biogaz. Ces travaux menés sur les boues de STEP (primaires, activées, et excès) ont étudié l'effet des CEP sur l'amélioration de la dénitrification, l'inactivation microbienne (pour les salmonelles en particulier), et la solubilisation.

Tableau I. 8 : Études sur l'effet de traitement CEP sur les boues de STEP (hormis pour intensifier la production du CH₄).

Référence	Substrat	Objectif	Intensité (kV·cm ⁻¹)	Énergie
Koners <i>et al.</i> , 2007	Boues activées	Diminuer la quantité et la taille des floes et améliorer le séchage	7 – 19	70 – 250 kJ·kg ⁻¹
Keles <i>et al.</i> , 2010	Boues de station d'épuration	Inactiver les salmonelles	0,6 – 1.2	—
Lee <i>et al.</i> , 2010	Boues activées	Être un donneur supplémentaire d'électrons pour la dénitrification	—	28 kWh·m ⁻³
Ki <i>et al.</i> , 2015	Boues primaires	Produire des acides volatiles pour être un donneur d'électrons aux cellules d'électrolyse microbien	—	33 kWh·m ⁻³
Gao <i>et al.</i> , 2015	Boues excès	Améliorer la solubilisation	5,88 – 14,7	—
Lee et Rittmann, 2016	Boues activées	Éliminer les siloxanes	—	36 kWh·m ⁻³

Contrairement aux techniques classiques de désintégration tels que le traitement thermique, les ultrasons ou les traitements mécaniques, le traitement CEP entraîne une perméabilisation directe et efficace de la membrane cellulaire avec une application de courte durée. Une séparation améliorée des boues, et une réduction de 45% des matières en suspension dans les boues en excès, ont été montrées par Koners *et al.*, (2006), ce qui a permis de diminuer le temps de séjour des boues dans le bioréacteur.

Après un traitement avec un champ de $15 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (qui correspond à un apport d'énergie de 360 kJ L^{-1}) une augmentation allant jusqu'à 15% de la demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée. Les matières volatiles en suspension et la production de biogaz au cours de l'AD ont été améliorés de 8 et 19% après un apport d'énergie de $150 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ avec les CEP contre un apport de $445 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un traitement thermique (Kopplow *et al.*, 2004).

Après un traitement CEP en continu sur des boues activées ($56,6 - 63,3 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 110 – 150 Hz), Choi *et al.*, (2006) ont observé que le rapport entre la demande chimique en oxygène soluble et la demande chimique oxygène totale ($\text{DCO}_s/\text{DCO}_T$) a été augmenté par un facteur 4,5. Les polymères exocellulaires ont été aussi multipliés par un facteur 6,5 après le traitement. Ces polymères sont un paramètre qui indique l'état de solubilisation des boues (Choi *et al.*, 2006). Du fait de la désintégration cellulaire, la production du CH_4 a été 2,5 fois plus élevée que celle des boues non traitées (Choi *et al.*, 2006).

Salerno *et al.*, (2009) ont mis en évidence que la biodisponibilité des solides organiques a été considérablement améliorée par le traitement CEP de boues et de lisier de porc. Le traitement a solubilisé environ 10% de la DCO totale, et la DCO_s est passée d'environ $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à plus de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De plus, une grande partie des matières volatiles en suspension ont formé des colloïdes (entre 0,2 et $1,2 \mu\text{m}$) grâce au traitement. Les effets du traitement ont augmenté le potentiel méthanogène des échantillons de manière significative, de 80% pour le lisier de porc et de 100% pour les boues. Les rendements d'élimination de DCO totale ont augmenté linéairement avec le temps de séjour dans le digesteur.

Lee et Rittmann, (2011) ont prétraité des boues activées d'une station d'épuration à grande échelle. Les effets positifs du traitement CEP pour un temps de séjour compris entre 2 et 20 jours, ont été évalués. En particulier, les taux de production de CH_4 , le risque de lessivage des bactéries méthanogènes, et l'hydrolyse ont été comparés, avant et après le traitement. D'après leurs résultats, le traitement CEP améliore les cinétiques de l'AD en diminuant le temps de séjour sans encourir de risques excessifs de lessivage de biomasse.

Les siloxanes sont un sous-groupe de silicones qui contiennent des liens (Si-O) avec des groupes méthyl et éthyle liés à l'atome de silicium. Les siloxanes sont des impuretés existantes dans le biogaz produit par la digestion anaérobie des boues des stations d'épuration dû à l'existence de silices dans différents produits comme les déodorants et les solvants (Oshita *et al.*, 2010). Ces impuretés sont transformées en silicates et en dioxyde de silicium lors de la combustion du biogaz, ce qui affecte des échangeurs de chaleur et des moteurs. Lee

et Rittmann, (2016) ont obtenu une élimination efficace de 32% des siloxanes en les transformant biologiquement suite à un traitement par CEP.

Le traitement CEP avec des champs élevés ou modérés, a été proposé pour intensifier les procédés de séchage des produits agroalimentaires (Tab. I.9), en améliorant le transfert de masse par désintégration cellulaire (Vorobiev et Lebovka, 2009).

Ce traitement est aussi considéré comme un procédé non thermique prometteur qui offre des avantages pour l'amélioration du séchage des matières alimentaires sensibles à la chaleur (Lebovka *et al.*, 2011).

Le tableau I.9 est une compilation des travaux menés sur l'application des CEP pour améliorer différents processus dans le domaine des industries agroalimentaires.

Tableau I. 9 : Exemples de traitements CEP dans le domaine agroalimentaire avec les objectifs et les protocoles des traitements appliqués.

Référence	Substrat	Objectif	Intensité du champ $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	Nombre d'impulsions	Largeur d'impulsion μs	Temps CEP μs
Dunn et Pearlman, 1987	Aliment liquide	Inactivation microbienne	12 – 37	25 - 40	1 – 100	—
Angersbach <i>et al.</i> , 2000 Beveridge <i>et al.</i> , 2002 Zhang <i>et al.</i> , 1995	Eau et matières liquides	Inactivation microbienne	20 – 30	10 - 100	—	—
Rastogi <i>et al.</i> , 1999	Carotte	Séchage	0,22 – 1,6	—	—	—
Bouzzara, 2001 Bouzzara et Vorobiev, 2000	Betterave de sucre	Rendement en sucre	0,215 – 0,3 – 0,427	500	100	—
Dutruex <i>et al.</i> 2000	Lait écrémé	Inactivation <i>L. innocua</i>	41	63	2,5	157,5
Bouzzara, 2001	Carotte	Séchage	0,18 – 0,225 – 0,27 – 0,36	—	100	$5\cdot 10^6$
Lebovka <i>et al.</i> , 2001	Pomme	Rendement en jus	0,5	—	—	10^3

Fincan et Dejmek, 2002 Lebovka <i>et al.</i> , 2002	Matières végétales	Perméabilisat° non thermique pour endommager les tissus	0,5 – 1	—	—	100 – 10 000
Alvarez <i>et al.</i> , 2003 Toepfl <i>et al.</i> , 2007		Inactivation microbiologique	15 – 20	—	—	—
Lebovka <i>et al.</i> , 2003	Matières végétales	Rendement de jus et séchage	0,5	—	—	15·10 ³
Praporscic <i>et al.</i> , 2005, 2004	Betterave de sucre	Rendement en jus	0,1 / 0,25 / 0,3 / 0,35 / 0,5 / 1	300	100	—
			0,6	400		4·10 ⁴
El Belghiti et Vorobiev 2005	Betterave de sucre	Rendement en sucre	0,8 0,67	— 300	— 100	— 3·10 ⁴
Evrendilek et Zhang, 2005	Jus de pomme	Inactivation <i>E. coli</i>	29	43	4	172
El Zakhem, 2006	Levure	Inactivation <i>E. coli</i>	3 – 15	1 – 200	10	—
Lebovka <i>et al.</i> , 2007	Pomme de terre	Séchage	0,4	—	100	—
Vito <i>et al.</i> , 2008	Betterave de sucre et pomme	Rendement en sucre et en jus	0,3	—	1000	10 ⁷
Ben Ammar <i>et al.</i> , 2011, 2010	Pomme de terre	Procédés de congélation	0,4	2	1000	3·10 ⁵
Kumar <i>et al.</i> , 2011	Herbes sèches et Copeaux de bois	Perméabilisat° et hydrolyse de la cellulose	8 - 10	2000	100	—
Wiktor <i>et al.</i> , 2013	Pomme	Séchage	5 – 10	10 - 50	—	—
Amami <i>et al.</i> , 2014	Pomme	Déshydratation osmotique	0,9	750	100	75·10 ⁴
	Banane		0,3	500	100	5·10 ⁵
	carotte		0,6	500	100	5·10 ⁵
Barba <i>et al.</i> , 2015	Marc de raisin ensilé	Récupération des bio-composants	13,3	—	—	—
Almohammed <i>et al.</i> , 2016	Betterave de sucre	Production du bioéthanol	0,45	1 à 150	100	10 ⁴
Luengo <i>et al.</i> , 2016	Betterave rouge	Extraction de betanines	0,2 – 0,6 2 – 6	—	—	6·10 ⁴ 75 - 150

Le traitement CEP n'a pas seulement accéléré la cinétique de séchage, mais il a aussi amélioré le coefficient de diffusion effectif D_{eff} . L'augmentation de D_{eff} indique qu'il est possible de diminuer la température de séchage, selon la variation de D_{eff} entre les produits traités et non traités. Pour la pomme de terre, la température a pu être diminuée de 20 à 25°C (Lebovka *et al.* 2007). Ces observations ont été faites par différentes études et pour différents substrats (Barba *et al.* 2015), comme les racines de betterave rouge (Shynkaryk *et al.* 2008), la pomme de terre (Lebovka *et al.* 2007), et la pomme (Wiktor *et al.* 2013).

Ainsi, cette technique a été utilisée pour améliorer d'autres méthodes de séchage comme la déshydratation osmotique, et la lyophilisation (Tab. I.9). On notera également que l'application des CEP comme une opération de prétraitement avant le pressage ou comme une combinaison avec le pressage, a permis d'augmenter considérablement le rendement en jus et d'obtenir des produits de meilleure qualité (Tab. I.9).

I.3.1. Électroperméabilisation des membranes cellulaires induite par CEP

L'application d'un champ électrique pulsé, sur une structure biologique comme les cellules, induit une modification de la répartition des charges qui s'accumulent sur la surface membranaire. Cet effet entraîne l'augmentation du potentiel transmembranaire (U_m) de la membrane. Cette augmentation conduit à la formation des pores membranaires.

Ce phénomène qui est appelé électroperméabilisation ou électroporation, peut être réversible ou irréversible selon la stabilisation des pores formés, leurs diamètres, et l'intensité des champs appliqués. Deux théories, l'électro-compression et l'état métastable de la membrane, ont été proposées afin d'expliquer le mécanisme d'électroperméabilisation en se basant sur l'augmentation du potentiel transmembranaire (Ben Ammar, 2011 ; Shynkaryk, 2007).

I.3.1.1. Potentiel transmembranaire

Ce potentiel correspond à la différence entre le potentiel électrique négatif du milieu intracellulaire et le potentiel électrique positif du milieu extracellulaire. Ce potentiel est défini par l'équation [I.1] :

$$U_m = k \cdot d_c \cdot E \cdot \cos \theta \quad [I.1]$$

Où U_m est le potentiel transmembranaire (V) ; k est un facteur lié à la forme cellulaire ; d_c est le diamètre de cellule (cm) ; E est l'intensité du champ électrique appliqué ($V \cdot cm^{-1}$) ; θ est l'angle entre la direction du champ et celle du potentiel mesuré.

D'après cette équation, on notera que plus la cellule a un diamètre élevé, plus le potentiel transmembranaire est grand et donc plus l'effet des CEP est favorisé.

I.3.1.2. Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'électro-compression

Cette théorie se base sur l'influence de l'application du traitement par CEP sur le potentiel transmembranaire (U_m) (Zimmermann, 1986), en augmentant sa valeur jusqu'à ce qu'il dépasse un seuil (Barbosa-Canovas *et al.*, 1999). Ce seuil a été défini entre 0,7 et 2,2 V et il dépend du type de cellule : végétale ou animale (Knorr *et al.*, 1994). Au repos, la valeur du potentiel transmembranaire est de $\pm 0,1$ V.

La compression résultante sur la membrane peut former ou non des pores selon l'intensité du champ appliqué (El Zakhem, 2006). La figure I.5 illustre la formation des pores en se basant sur l'intensité du champ appliqué E et l'intensité du champ critique E_c qui varie avec la nature du produit à traiter.

Au moment de l'application d'un champ électrique, les charges de signes opposés, situés de chaque côté de la membrane (Fig. I.5 A), s'attirent et provoquent une contrainte électro-compressive sur la membrane qui s'oppose à la contrainte élastique des composants membranaires tels que les protéines (Saulis, 2010).

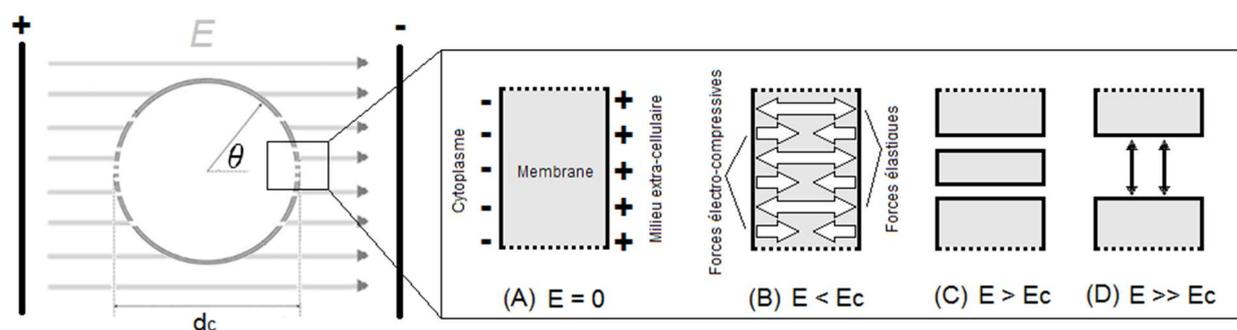


Figure I. 5 : Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'électro-compression

Quand l'intensité du champ dépasse la valeur critique, la contrainte électro-compressive devient supérieure à la contrainte élastique, ce qui conduit à la formation des pores, et élargit les pores existants dans la membrane (Fig. I.5 B). Lorsque $E > E_c$, la perméabilité induite peut être réversible (Fig. I.5 C). Lorsque cette augmentation devient plus importante, elle intensifie

la perméabilisation et peut conduire à un effet irréversible comme la lyse cellulaire (Fig. I.5 D).

I.3.1.3. Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'état métastable

Kotnik *et al.*, (2012) ont étudié le mécanisme de formation des pores proposé par Weaver et Chizmadzhev; (1996). Ce mécanisme est basé sur la théorie de l'état métastable des membranes. Cette théorie indique que la perméabilisation membranaire dépend de la densité et de la taille des pores formés. Ainsi, cette théorie considère que la perméabilisation induite est hétérogène et non uniforme. Ainsi les pores se développent séparément les uns des autres, en lien avec l'orientation de la cellule par rapport la direction du champ.

La figure I.6 illustre le mécanisme de formation des pores par la théorie de l'état métastable, dans la bicouche lipidique de la membrane, d'épaisseur (d_m). La figure I.6 A présente la bicouche lipidique avant l'application d'un champ électrique. Quand le champ est appliqué, les pores avec un diamètre ($D_p < d_m$) commencent à être formés (Fig. I.6 B).

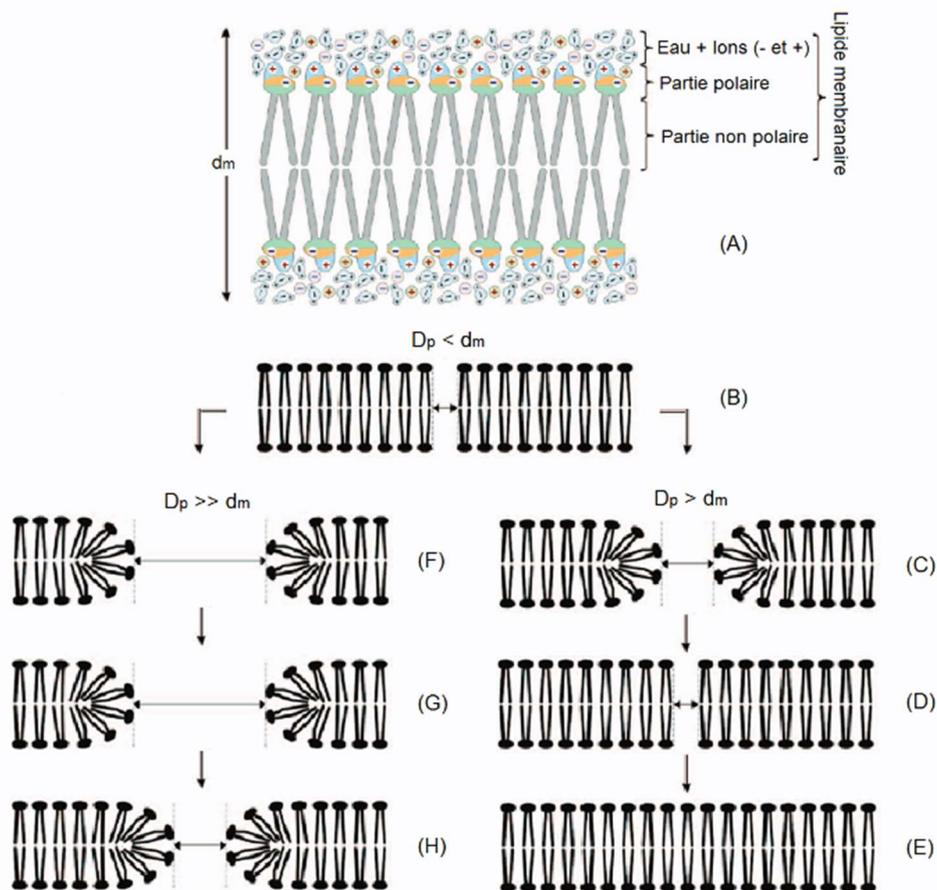


Figure I. 6 : Perméabilisation cellulaire selon la théorie de l'état métastable des membranes (adapté de Kotnik *et al.* 2012)

Ensuite, deux possibilités de perméabilisation peuvent être observées :

- 1- Une perméabilisation réversible, où le diamètre du pore (D_p) augmente modérément dans la limite ($D_p > d_m$) (Fig ; I.6 C), quand le traitement est arrêté, la membrane retrouve son état initial (Fig. I.6 D et E).
- 2- Une perméabilisation irréversible, où le diamètre du pore augmente significativement ($D_p \gg d_m$) (Fig. I.6 F), et après l'application du traitement, le pore reste ouvert ou se ferme partiellement (Fig. I.6 G et H).

I.3.1.4. Endommagement cellulaire induit et indice de la désintégration

Afin de quantifier l'effet de l'endommagement cellulaire induit après le traitement par CEP, l'indice de désintégration Z a été utilisé. Il est défini par le rapport du nombre de cellules désintégrées sur le nombre total de cellules existantes dans une structure biologique.

Différentes méthodes ont été proposées pour réaliser les mesures expérimentales de Z , telles que l'observation microscopique de la perméabilisation, l'évaluation par le coefficient de diffusion, les caractéristiques texturales, ou le suivi de la conductivité électrique (Jemai et Vorobiev, 2003 ; Lebovka *et al.*, 2011, 2000)

La mesure de la conductivité électrique du milieu est un des moyens les plus simple pour caractériser l'indice Z , car la perméabilisation cellulaire augmente la valeur de la conductivité.

Par exemple, Knorr et Angersbach, (1998) ont montré que la conductivité est amplifiée lorsque le nombre d'impulsions du traitement CEP augmente (Fig. I.7).

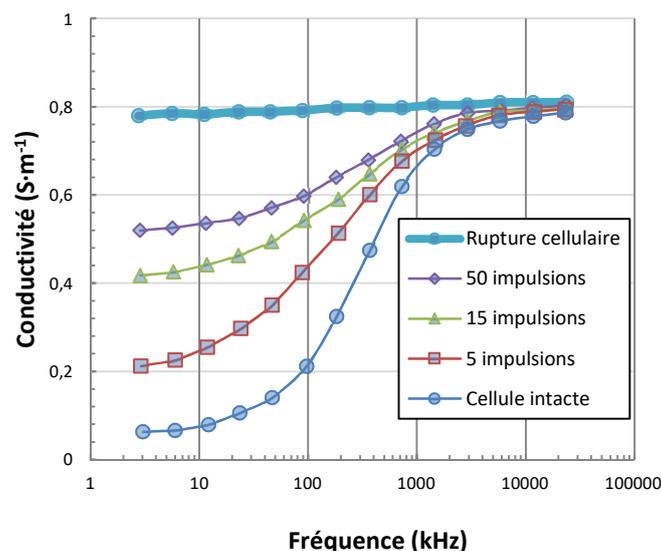


Figure I. 7 : Mesures de la conductivité en fonction de la fréquences du traitement CEP, pour différents nombres d'impulsions (adapté de Knorr et Angersbach 1998)

L'augmentation de la conductivité est liée à la diffusion du liquide intracellulaire vers le milieu extracellulaire, cette diffusion est provoquée par l'application d'un champ électrique pulsé (Ben Ammar, 2011). Du fait de ce phénomène, il est possible d'évaluer l'électroperméabilisation cellulaire au cours du traitement par CEP en utilisant un indice de désintégration Z qui a été défini par l'équation [I.2] (Rogov et Gorbatov, 1974 ; Lebovka *et al.*, 2002).

$$Z = \frac{\sigma_m - \sigma_i}{\sigma_d - \sigma_i} \quad [I.2]$$

Où σ est la conductivité électrique ($S \cdot m^{-1}$), σ_m est la conductivité électrique mesurée au cours du traitement ; σ_i est la conductivité électrique initiale ; σ_d la conductivité électrique d'un échantillon totalement désintégré. Généralement σ_d peut être obtenu après un traitement intensif obtenu par suite à plusieurs cycles de congélation/décongélation d'un échantillon frais.

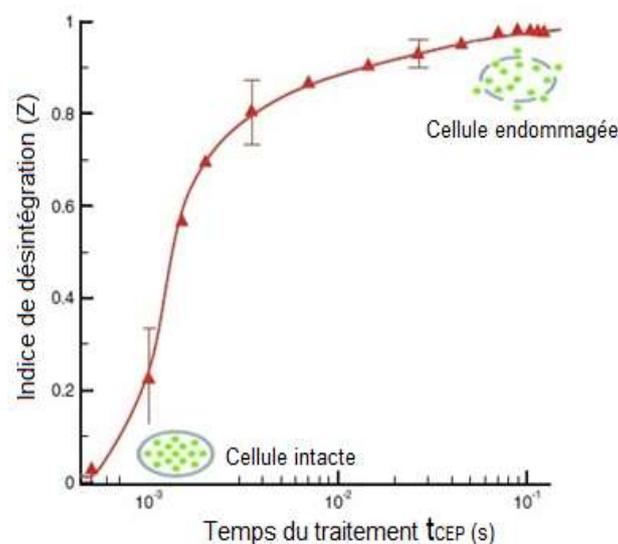


Figure I. 8 : Indice de désintégration au cours du temps de traitement par CEP (t_{cep})

Cet indice varie entre 0 et 1. Z est égal à 0 pour un échantillon frais / non traité, Z est égal à 1 pour un échantillon complètement désintégré (Fig. I.8). Selon la nature de l'échantillon traité et des conditions de traitement, la valeur de $Z_{0,5}$ a été utilisé afin de représenter un niveau de 50% de désintégration.

Pour Z , les mesures de la conductivité ont été réalisées à de faibles fréquences car l'effet du traitement CEP caractérisé par la différence de conductivité entre une cellule intacte et totalement désintégrée est plus prononcé en diminuant la fréquence de mesure de la conductivité (Knorr et Angersbach 1998).

I.3.2. Paramètres de traitement CEP

En plus de la conductivité électrique des produits à traiter, plusieurs facteurs influencent le potentiel transmembranaire, le traitement par CEP et l'endommagement induit. Hamilton et Sale, (1967) ont conclu que pour le traitement par CEP, il existe deux paramètres principaux qui déterminent l'efficacité de l'endommagement induit : l'intensité de champ électrique (E) et le temps spécifique de traitement (t_{CEP}). Des études ont montré l'effet des paramètres d'impulsion, comme l'intensité, la forme, la durée, la fréquence de répétition, et le temps de repos, sur l'efficacité de traitement (Canatella *et al.*, 2004, 2001).

Un protocole typique de traitement CEP en utilisant des impulsions monopolaires quasi rectangulaires est présenté dans la figure I.9. Ce protocole est constitué d'un nombre de trains (N), chaque train regroupe un nombre spécifique d'impulsions (n) de durée (t_i). Un temps de repos (Δt) (pause inter-trains) les sépare afin de limiter l'élévation de température induite par le traitement.

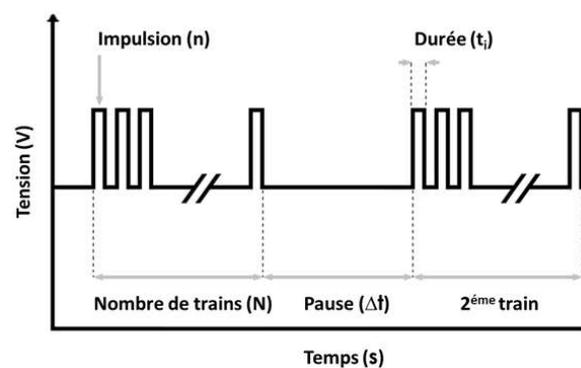


Figure I. 9 : Protocole de traitement CEP avec impulsions monopolaires quasi rectangulaires

I.3.2.1. Intensité du champ électrique

Typiquement, une intensité de champ électrique élevée permet d'avoir un endommagement plus efficace (Praporscic, 2005 ; Shynkaryk, 2007 ; Toepfl, 2006). Selon la théorie de l'électro-compression, l'intensité du champ électrique appliquée doit atteindre une valeur critique afin d'obtenir la désintégration cellulaire (Fig. I.10).

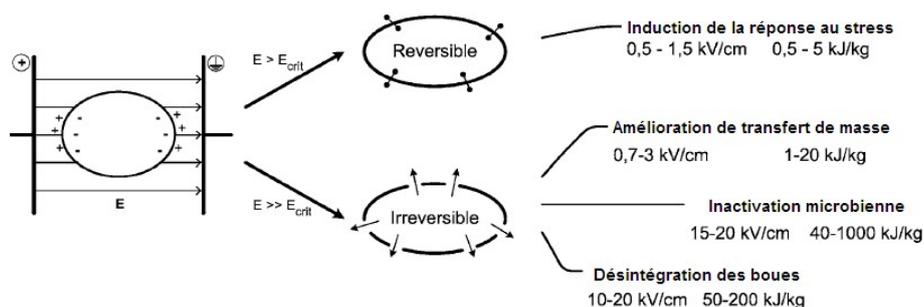


Figure I. 10 : Applications des CEP sur des tissus biologiques avec l'intensité du champ électrique nécessaire et l'apport d'énergie correspondante (Toepfl 2006)

Plusieurs études ont montré que l'augmentation de l'intensité de champ améliore et accélère la perméabilisation cellulaire (Bazhal *et al.*, 2003; Bazhal et Vorobiev, 2000; Lebovka *et al.*, 2000).

Lebovka *et al.* (2002) ont montré l'effet de l'augmentation de l'intensité de champ sur l'indice de désintégration Z pour la pomme de terre (Fig. I.11). En fonction de la nature du produit à traiter par CEP, et pour que les pertes énergétiques soient minimales, il existe une gamme d'intensité optimale pour l'électroporation. La gamme entre 200 et 1100 $V \cdot cm^{-1}$ pour les tissus biologiques a été identifiée par (Bazhal et Vorobiev, 2000).

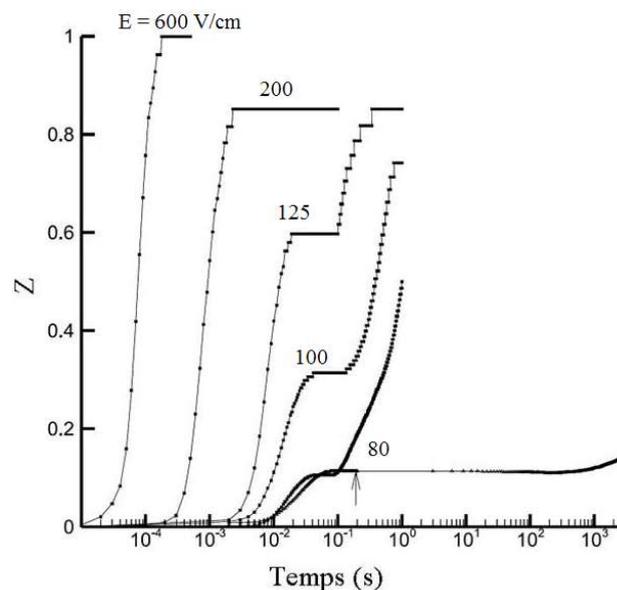


Figure I. 11 : Influence de l'intensité de traitement CEP sur l'indice de désintégration Z (Lebovka *et al.* 2002)

Lindmark *et al.* (2014) ont testé deux intensités de champ (48 et 96 $kV \cdot cm^{-1}$) avec deux fréquences (5 et 10 Hz) pour prétraiter l'ensilage de cultures avant leur digestion anaérobie. Selon leurs expériences, seul le champ le plus élevé (96 $kV \cdot cm^{-1}$) a permis d'augmenter la production du biogaz de 16% et la vitesse de la production de 17% pour une durée de 75 jours et de 16% pour 356 jours.

Gao *et al.* (2015) ont observé l'effet de l'augmentation de l'intensité du champ appliqué sur la demande chimique en oxygène soluble (DCOS), pour les boues en excès d'usine de traitement. Gao *et al.* (2015) ont utilisé un paramètre ΔS qui représente la différence entre DCOS pour les boues non traitées et traitées. Selon leur étude, ΔS a été de 6,22 $mg \cdot L^{-1}$ après l'application d'un champ de 5,88 $kV \cdot cm^{-1}$. Le ΔS a augmenté jusqu'à 30,11 et 226,57 $mg \cdot L^{-1}$ pour des intensités de 11,76 et 14,7 $kV \cdot cm^{-1}$.

I.3.2.2. Temps de traitement

Le temps de traitement t_{CEP} ou le temps spécifique de traitement CEP comme il est dénommé dans plusieurs études, est le paramètre qui quantifie le traitement CEP. Ce temps peut être calculé selon l'équation [I.3] :

$$t_{CEP} = n \cdot N \cdot t_i \quad [I.3]$$

Où n est le nombre d'impulsion par train ; N est le nombre de trains d'impulsions ; t_i est la durée d'impulsion (s).

Selon de nombreuses études (Bazhal et Vorobiev, 2000; Fincan *et al.*, 2004; Lebovka *et al.*, 2002, 2000), la prolongation de l'application de traitement CEP augmente son efficacité. En ce qui concerne l'effet des CEP sur la cinétique de séchage, Ade-Omowaye *et al.*, (2003) et Wiktor *et al.*, (2013) ont observé que l'augmentation du nombre d'impulsions ne conduit pas systématiquement à l'augmentation du coefficient de diffusion effectif D_{eff} .

I.3.2.3. Fréquence d'impulsions

L'augmentation de la fréquence d'impulsions (f) a un effet négatif selon l'étude de Gao *et al.* (2015) qui ont observé que le traitement par CEP avec une fréquence de 1 Hz est deux fois plus efficace sur le paramètre ΔS qu'à une fréquence de 100 Hz.

Cet effet négatif de l'augmentation de la fréquence a aussi été noté par Lindmark *et al.* (2014). Après comparaison entre deux fréquences (5 et 10 Hz) avec une intensité de $96 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, ils ont montré que la production de biogaz a été augmenté de 9% pour ($f = 10 \text{ Hz}$) à 16% pour ($f = 5 \text{ Hz}$). Lindmark *et al.* (2014) ont émis l'hypothèse que ces variations sont liées à l'hétérogénéité du substrat qui entraîne un traitement inégal par CEP.

I.3.2.4. Durée d'impulsion

Les expériences ont montré qu'une impulsion de longue durée (t_i) peut améliorer l'efficacité de traitement CEP pour le raisin, la pomme, et la pomme de terre (Grimi *et al.*, 2010; Vito *et al.*, 2008). Vito *et al.* (2008) ont noté que les impulsions longues sont plus efficaces, et leur effet a été observé pour les expériences à température ambiante et des intensités de champ modérées ($E = 100 - 300 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$).

En ce qui concerne la production de biogaz, Garoma *et al.* (2014) ont examiné trois durées d'impulsions différentes : 5, 10, et 20 μs . Ils ont trouvé que la durée d'impulsion n'avait pas

d'effet significatif sur la différence de DCO_s (ΔS) pour la biomasse algale non traitée et traitée par CEP.

I.3.2.5. Énergie injectée

L'énergie spécifique injectée W_{CEP} est la somme des énergies appliquées pour chaque train d'impulsion divisée par la masse de produit à traiter :

$$W_{CEP} = \sum_0^n \frac{U I t_{CEP}}{m} \quad [I.4]$$

Où W_{CEP} est calculée en (kWh·kg⁻¹) ; U est la tension appliquée (V) ; I est l'intensité du courant (A) ; t_{CEP} est le temps spécifique du traitement CEP (s) ; m est la masse de produit à traité (kg).

L'intensité de traitement IT (équation [I.5]) est une autre méthode pour calculer l'énergie consommée durant le traitement CEP, en batch ou en continu. Elle a été utilisée pour le traitement des boues activées (Lee et Rittmann, 2011 ; Rittmann *et al.*, 2008 ; Salerno *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010, 2009) et le traitement de biomasse algale (Garoma et Shackelford, 2014) :

$$\text{Intensité de traitement (IT)} = K \cdot \frac{U^2 \cdot t_i \cdot f \cdot \sigma \cdot HRT}{L^2} \quad [I.5]$$

Où IT est calculé en (kWh·m⁻³) ; U est la tension appliqué (V = J·C⁻¹ = kg·m²·C⁻¹·s⁻²) ; t_i est la durée d'impulsion (s) ; f est la fréquence (s⁻¹) ; σ est la conductivité (S·m⁻¹ = s·C²·kg⁻¹·m⁻³) ; L est la distance entre les électrodes (m) ; HRT est le temps de résidence dans la chambre de traitement CEP (s) ; K est une constante (1/3 600 000).

Salerno *et al.* (2009) ont évalué l'impact de l'intensité de traitement (IT) sur la conversion de la DCO en CH₄. Ils ont appliqué trois intensités de traitement : 4, 9,88, et 19,8 kWh·m⁻³ sur les boues activées. Ils ont observé pour les trois intensités une augmentation de production de biogaz (+ de 80% pour le champ 9,88 kWh·m⁻³). Toutefois, la différence de production de biogaz entre les intensités de traitement de traitement 9,88 et 19,8 kWh·m⁻³ était négligeable. Les auteurs supposent l'existence d'un seuil à 10 kWh·m⁻³ au-delà duquel il n'y a plus d'amélioration de la production de biogaz.

Salerno *et al.* (2009) ont également réalisé des essais sur le lisier porc en utilisant des intensités de traitement comprises entre 7 et 10,5 kWh·m⁻³. Pour le lisier de porc, une intensité

de traitement de $7 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ n'a pas d'effet au niveau de la production de biogaz. Par contre, une augmentation de plus de 100% de production de biogaz a été obtenue pour une intensité de $10,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$.

Pour la biomasse algale, Garoma *et al.* (2014) ont testé l'effet de plusieurs intensités de traitement sur la production de biogaz. La production cumulée de biogaz a été augmenté de $27,6 \pm 7\%$, $63,4 \pm 1,4\%$, et $97,2 \pm 2,5\%$ pour les intensités de 5,4, 10,8, et $16,1 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. Garoma *et al.* (2014) ont aussi montré que l'effet de l'intensité de traitement au-delà de $16,1 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ est négligeable. Ce constat a été fait après les essais avec 26,9 et $35,0 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ d'intensité de traitement.

Garoma *et al.* (2014) ont émis la même hypothèse de Salerno *et al.* (2009) c'est à dire qu'au-delà d'un seuil d'intensité de traitement, ils n'observent plus d'amélioration de production de biogaz, cela serait lié à la perte d'énergie dû au chauffage ohmique. Garoma *et al.* (2014) n'ont pas indiqué s'ils ont observé une augmentation de la température lors du traitement CEP en continu.

I.3.2.6. *Forme d'impulsion*

Les formes d'impulsion les plus utilisées sont exponentielles, triangulaires ou rectangulaires (Miklavcic et Towhidi, 2010). Les impulsions peuvent également être monopolaires ou bipolaires. Néanmoins, les générateurs d'impulsions rectangulaires bien que plus efficaces sont plus chers car ils ont besoin de composants plus complexes et plus coûteux en comparaison des générateurs d'impulsions de type exponentielles. L'utilisation des impulsions rectangulaires est plus efficace sur l'inactivation microbienne et la performance énergétique que les impulsions exponentielles (Zhang *et al.*, 1994).

Les impulsions rectangulaires sont plus avantageuses que les impulsions exponentielles en raison de l'uniformité du champ électrique et de l'énergie électrique délivrée à la tension maximale durant la quasi-totalité de chaque impulsion (Barbosa-Cánovas et Altunakar, 2006). Par ailleurs, les impulsions exponentielles nécessitent un temps relativement long de retour à zéro (Zhang *et al.*, 1995).

I.3.2.7. *Temps de repos*

Le temps de repos (Δt) est considéré comme un paramètre influençant significativement l'efficacité de l'électroporation induite par CEP. Ce temps permet la régulation de l'indice de

désintégration Z sans augmentation notable de la température lors du traitement par CEP (Lebovka *et al.* 2011).

L'élévation de la température induite par l'application des CEP est liée au phénomène de chauffage ohmique. Le passage du courant électrique dans un produit ou un milieu conducteur réchauffe le produit ou le milieu. Cet échauffement est dû à l'agitation moléculaire des ions dans le produit.

L'augmentation de la température du produit ΔT est proportionnelle au temps t et à la densité de courant (σE) à travers le produit à traité :

$$\Delta T = \frac{\sigma E^2 t}{\rho C} \quad [I.6]$$

Où σ , ρ , C sont la conductivité électrique ($S \cdot m^{-1}$), la masse volumique ($kg \cdot m^{-3}$), la chaleur spécifique ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), E est le champ électrique appliqué ($V \cdot cm^{-1}$).

I.3.3. Effet de la température sur le traitement CEP

La plupart des études effectuées sur la désintégration cellulaire par CEP ont été faites à température ambiante afin de bien distinguer les effets du traitement de ceux d'un traitement thermique.

Lebovka *et al.*, (2004) ont montré qu'un chauffage modéré à 45 - 50°C conduisait à l'assouplissement du tissu végétal et influençait les propriétés texturales des différents aliments (pommes, carottes, pommes de terre). Les mêmes auteurs ont étudié l'effet de la température des produits végétaux sur l'efficacité du traitement CEP, en utilisant le rapport (σ/σ_0) qui représente l'état de relaxation des tissus.

σ étant la conductivité électrique mesurée au cours du traitement CEP et σ_0 la conductivité initiale. Les comparaisons entre les produits traités par CEP sans et avec prétraitement thermique, ont montré l'effet assouplissant additionnel induit en couplant un préchauffage modéré avec le traitement CEP.

L'effet de température a également été observé aussi par Gao *et al.* (2015) en mesurant ΔS pour les boues activées traitées à 14,7 $kV \cdot cm^{-1}$. En augmentant la température, ΔS a augmenté de 3,93 $mg \cdot L^{-1}$ (à 20°C) à 41,9 et 222 $mg \cdot L^{-1}$ pour des températures de 40 et 60°C.

I.3.4. Génération des champs électriques pulsés

Le système de modulation d'impulsions transforme l'énergie électrique d'une basse tension à une haute intensité de champs électriques pulsés. Cette installation est constituée d'un générateur à haute tension et à courant continu, d'un ou de plusieurs condensateurs, d'un commutateur et d'une chambre de traitement avec des électrodes. Des schémas simplifiés des circuits utilisés pour générer des impulsions exponentielles et des impulsions rectangulaires sont présentés par la figure I.12.

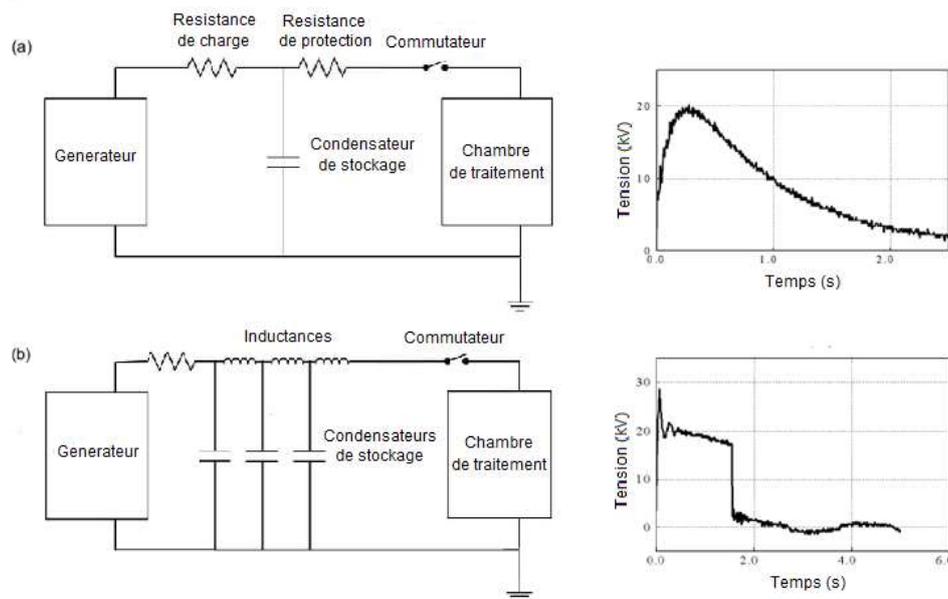


Figure I. 12 : Schéma des circuits électriques permettant la génération d'impulsions monopolaires exponentielles (a) et quasi-rectangulaires (b) (Zhang et al. 1995)

Dans le premier circuit, un dispositif de stockage d'énergie (condensateurs) est chargé à travers une résistance de charge. Dans le deuxième circuit, cette énergie est déchargée aux bornes des électrodes par le commutateur. Ce dernier doit supporter la tension appliquée aux électrodes qui sont le plus souvent en acier inoxydable. Le commutateur choisi doit supporter le courant maximal dépendant de la conductivité électrique du produit à traiter qui est placé entre les deux électrodes. Le type de commutateur déterminera la fréquence (Hz) de répétition maximale, l'estimation du courant maximal et de la tension maximale qui peuvent être utilisés (Toephel, 2006).

Pour générer des impulsions d'intensité de champ électrique suffisantes, une tension de charge U est requise et est fortement dépendante de la distance entre les électrodes, par exemple, pour une chambre de traitement avec des électrodes en parallèle, l'intensité de champ électrique E est donnée par l'équation [I.7] :

$$E = U / L \quad [I.7]$$

Où U est la tension (V) et L (cm) est la distance entre les électrodes.

I.3.5. Rentabilité énergétique

L'intensité du champ électrique et la fréquence d'impulsion sont les deux paramètres du traitement CEP qui affectent le plus les coûts d'investissement, tels que le prix du générateur haute tension et du modulateur. Comme il a été mentionnée, l'intensité de champ appliqué est liée à l'objectif du traitement et au produit à traiter. Ainsi, une comparaison a été faite par Toepfl (2006) en termes d'intensité de champs et d'apport d'énergie ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) en faisant le lien avec les coûts d'investissement et les coûts d'exploitation pour différents objectifs de traitement (Fig. I.13).

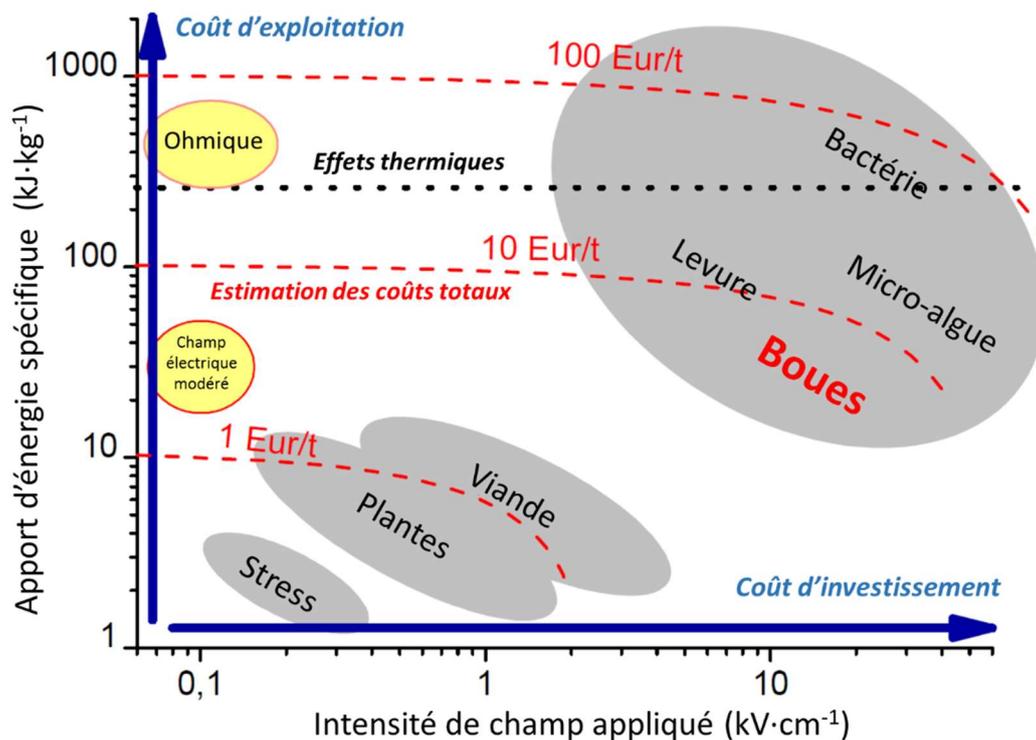


Figure I. 13 : Relation entre les intensités de traitement nécessaires pour différentes applications et les coûts énergétiques induits (10 centimes d'euros par kWh) (Toepfl 2006)

Pour bien comparer les différentes applications en terme de quantité d'énergie injectée, il faut prendre en compte l'objectif de chaque application. Celui-ci dépend du niveau de la perméabilisation cellulaire souhaitée qui peut varier pour l'amélioration du transfert de masse dans le tissu végétal et l'inactivation pour une décontamination microbienne. Le choix de ce niveau détermine la quantité d'énergie injectée afin de réaliser le niveau de désintégration désiré selon le nombre de trains appliqués.

Les paramètres de traitement CEP optimaux doivent être identifiés à température ambiante, lorsque l'effet du chauffage ohmique est négligeable. Dans le cas du traitement CEP pour l'inactivation microbienne, un apport supérieur d'énergie électrique est nécessaire pour obtenir une inactivation suffisante, ce qui peut entraîner des coûts additionnels de refroidissement du produit après traitement. L'élévation de la température de produit est due à l'utilisation des intensités plus élevées pour atteindre l'inactivation souhaitée. Un apport d'énergie entre 200 et 250 kJ·kg⁻¹ est typiquement considéré comme la limite au-delà de laquelle les effets thermiques deviennent dominants dans le cas où la température initiale est comprise entre 10 et 20°C et sans refroidissement (Toepfl 2006).

La typologie et les composants d'un modulateur d'impulsions, les fournisseurs ainsi que le traitement et les produits à traités, conduisent à un large éventail de coûts d'investissement. Les besoins énergétiques peuvent être estimés dans la gamme de 1 à 3 kWh·tonne⁻¹ pour la désintégration cellulaire, et dans la gamme de 30 à 50 kWh·tonne⁻¹ pour la conservation des aliments liquides (Fig. I.14) (Toepfl 2006).

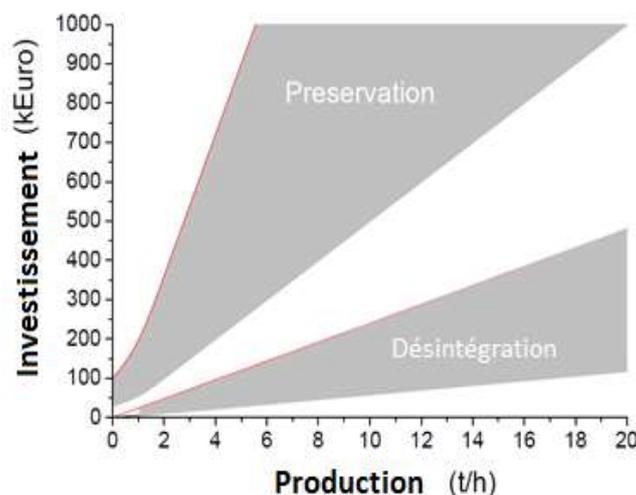


Figure I. 14 : Estimation des coûts d'investissement pour l'application des CEP comme technique de désintégration cellulaire et préservation en fonction de la production de jus de fruit (Toepfl 2006)

L'investissement requis pour un générateur d'impulsions de 30 kW qui peut fournir des impulsions bipolaires rectangulaires avec une tension de crête de 30 kV, un taux de répétition jusqu'à 1000 Hz, et un débit de 10 tonne·h⁻¹ est estimé à environ 125 keuros en 2006 (Toepfl 2006). L'utilisation de plus en plus large des CEP a permis le développement d'un marché concurrentiel (fournisseurs : Pulse master – Samtech – Elea – Effitech) ce qui a conduit à une diminution du prix d'achat des générateurs.

D'un autre côté, pour établir un bilan énergétique correct, il faut prendre en compte tous les effets induits par CEP sur le procédé que l'on vise à améliorer. Ainsi l'impact énergétique de

la réduction des temps de séjour, l'augmentation du rendement des procédés d'extraction (jus, sucre, huile, ...), ou l'augmentation de la production de biogaz, doit être pris en compte (Banaszak *et al.*, 2010 ; Jaeger *et al.*, 2009 ; Salerno *et al.*, 2009 ; Toepfl, 2006 ; Toepfl *et al.*, 2007).

En conclusion, l'intérêt d'utiliser la technologie des CEP comme un prétraitement pour améliorer la production de biogaz a été observé et relaté. L'efficacité de traitement par CEP pour améliorer le séchage des produits alimentaires a aussi été mis en évidence.

En plus de l'amélioration de la production de biogaz, des études s'intéressent à la valorisation du deuxième produit issu de l'AD qu'est le digestat. Dans la partie suivante, l'utilité du séchage et son mécanisme seront développés et les électrotechnologies utilisés pour ce processus seront abordés.

I.4. Partie 4 : Séchage du digestat issu de la digestion anaérobie

Le deuxième produit de la méthanisation est le digestat (§ I.1.6). Ce produit contient des matières organiques comme la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Tab. I.10), des minéraux comme l'azote (N) le potassium (K) et le phosphore (P) (Tab. I.11) et surtout de l'eau. En général, la masse du digestat représente entre 85 et 95% de la masse des intrants du digesteur (Chambers 2011).

En terme de valeur fertilisante du digestat, la méthanisation conserve les teneurs (N, P, et K) et transforme l'azote en forme organique en ammoniac plus facile à assimiler par les plantes. Marcato *et al.* (2008) ont trouvé que l'azote représente 0,28% de la masse totale du digestat (lisier de porc) dont 0,21% est l'ammoniac. De plus, une teneur en ammoniac de 20 g $\text{NH}_4^+ \cdot \text{kg MS}^{-1}$ a été aussi déterminée par Pantelopoulos *et al.*, (2016) (Tab. I. 11).

Tableau I. 10 : Composition organique de différents types de digestat

Origine du digestat	Total solids % TS	Cellulose % TS	Hemicellulose % TS	Lignine % TS	Alcalinité, mg CaCO_3/L	Références
Fumier	28,1	33,9	15,9	21,1	740	Teater <i>et al.</i> (2011)
Paille	92,7	41,6	28,3	12,5	-	Jaffar <i>et al.</i> , (2016)
Mélange	6,2	9,1	6,6	20,6	-	Schievano <i>et al.</i> (2008)
Mélange	3,5	6,8	4,2	28	10090	Pognani <i>et al.</i> (2009)
Mélange	3,6	7,9	5,4	24,3	12492	Pognani <i>et al.</i> (2009)

TS : Solides totaux

Tableau I. 11 : Composition de nitrogène et de carbone de différents types de digestat

Origine du digestat	Total solides % TS	TOC g·kg TS ⁻¹	TKN g·kg TS ⁻¹	N-organique g·kg TS ⁻¹	N-NH₃ % TKN	Références
Lisier + bio déchets	69 - 76	-	50 - 60	19 - 27	52 - 62	Paavola <i>et al.</i> , (2008)
Cultures énergétiques + lisier + déchets agroalimentaires + fraction organique des ordures ménagers	75	404	65	32	51	Tambone <i>et al.</i> , (2009)
Fraction organique des ordures ménagers + lisier de porc	68 - 71	378 - 397	135 - 151	48-53	63 - 68	Tambone <i>et al.</i> , (2010)
Lisier de porc + lactosérum + ensilage de maïs	70	367 - 383	83 - 103	38 - 41	54 - 61	Tambone <i>et al.</i> (2010)
Lisier de porc + ensilage de maïs + sang	67 - 74	387 - 421	85 - 92	31 - 34	61 - 67	Tambone <i>et al.</i> (2010)

TS : Solides totaux / TOC : carbone organique total / TKN : azote total kjeldahl

Selon les tableaux I.10 et I.11, il peut être observé que la composition du digestat varie en fonction de son origine. Afin de diminuer la quantité d'eau dans le digestat, des traitements basés sur la séparation du digestat en deux phases, liquide et solide, suivi d'une étape de déshydratation ou de séchage peuvent être appliqués. Ces traitements sont nécessaires pour réduire significativement la teneur en eau du digestat afin d'assurer une réduction des coûts pour son compostage et son transport (Arlabosse *et al.*, 2012; Pantelopoulos *et al.*, 2016).

I.4.1. Problématiques du digestat

En général, le digestat produit est épandu sur des terres agricoles comme engrais, soit dans sa totalité ou uniquement sa partie fibreuse (Fuchs *et al.*, 2010). Même si cet emploi est considéré comme une bonne utilisation des éléments nutritifs du digestat, la valeur commerciale du digestat est faible pour ses producteurs. Une fois les frais de transport pris en compte, la valeur du digestat peut être proche de zéro ou même entraîne un coût d'élimination pour le producteur.

L'application d'azote issu des matières organiques sur les terres agricoles est réglementée par la directive européenne sur les nitrates (91/676/CEE) (Fuchs *et al.* 2010). En conséquence, l'épandage du digestat est contrôlé, en se basant sur la teneur en azote, et en fonction de l'emplacement du type de cultures et de la période de l'année (Fig. I.15).

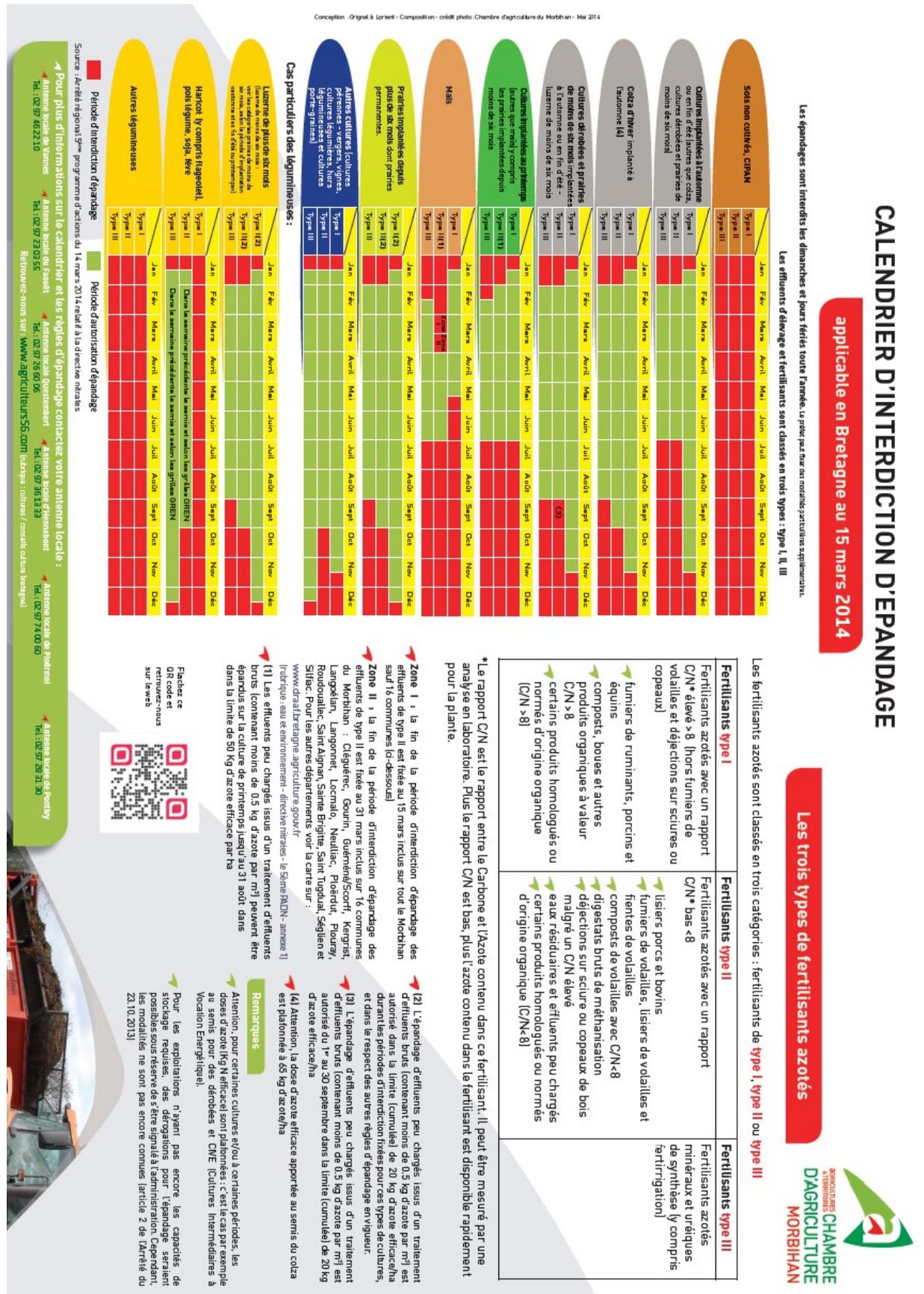


Figure I. 15 : Calendrier d'épandage en fonction du type de culture, de la période de l'année et du type de fertilisant. Les digestats bruts de méthanisation sont de type II (source : Chambre d'Agriculture de Bretagne)

Cette réglementation peut entraîner un transport de digestat sur de grandes distances afin de trouver des marchés appropriés pour éviter une application excessive dans les territoires de

production intensive de digestat (comme, par exemple, la Bretagne) ; ce qui augmente les coûts de transport et les coûts opérationnels.

En outre, l'épandage n'est autorisé que de façon saisonnière, ce qui peut imposer son stockage pendant plusieurs mois. Le stockage ou le transport du digestat conduisent à la réalisation d'une opération de séchage soit, pour diminuer l'emprise au sol des zones de stockage, soit pour réduire les coûts de transport (estimée à 39 € / tonne par Gebrezgabher *et al.*, 2010).

I.4.2. Déshydratation et séchage du digestat

Le séchage vise à éliminer par évaporation l'eau qui constitue de plus de 90% du digestat. Cette quantité d'eau est présente sous trois formes :

- L'eau dite « libre » qui n'est pas absorbée fortement par le digestat, et qui peut être éliminée facilement par des techniques de déshydratation mécanique.
- L'eau dite « liée » qui est physiquement et/ou chimiquement en contact étroit avec les matières solides du digestat. Pour ce type d'eau, un procédé de séchage avec un apport significatif d'énergie est nécessaire.
- La vapeur d'eau.

Selon le type d'eau et pour limiter les besoins énergétiques, l'application du séchage en deux étapes est préférable. Une étape d'épaississement / déshydratation physique, et une étape de séchage thermique. Les étapes d'épaississement / déshydratation sont généralement considérées comme un prétraitement pour le séchage.

I.4.2.1. Épaississement

Ce terme est utilisé afin de décrire l'étape de séparation partielle des fractions solides/liquides du digestat. Les produits de cette étape sont un digestat contenant environ 10% de MS. L'épaississement est considéré comme un prétraitement initial afin d'augmenter la concentration en matières solides. Cette augmentation sert à réduire le volume du digestat, améliorer les capacités et diminuer les consommations énergétiques.

Pour l'épaississement, des polymères (cationiques ou anioniques) sont fréquemment utilisés afin d'améliorer la séparation des phases (Evans, 2008).

I.4.2.2. Déshydratation

La déshydratation est considérée comme un épaissement intense pour obtenir un digestat fibreux avec plus de 18% de MS. Dans ce processus, la totalité du digestat est déshydratée et jusqu'à 80% de la masse d'eau peut être éliminée (Fuchs *et al.* 2010).

Comme l'épaississement, la déshydratation est souvent appliquée comme première étape de traitement du digestat pour minimiser les coûts énergétiques et opérationnels des étapes suivantes. Ce processus sert aussi à améliorer l'état du digestat avant son stockage.

Comme pour l'épaississement, des polymères (cationiques ou anioniques) sont souvent utilisés afin d'améliorer l'efficacité de la déshydratation (Evans, 2008).

I.4.2.3. Séchage

Le séchage thermique est appliqué afin d'éliminer l'eau restante dans le digestat après les étapes d'épaississement et de déshydratation partielle mentionnées ci-dessus. Le produit issu de ce processus est un digestat sec avec un taux de matière sèche (MS) pouvant atteindre 98%.

L'apport d'énergie du séchage est en première approximation « proportionnel » à l'humidité de l'intrant. Ce lien entre l'humidité et l'énergie impose la nécessité d'une déshydratation pour prétraiter le digestat avant le séchage. Selon la technologie du séchage, le transfert thermique peut être réalisé de trois manières : conduction, rayonnement, et convection.

I.4.2.3.1. Le séchage par conduction

L'énergie thermique est apportée par un contact avec des parois chauffées. Les vapeurs résultantes dégagées durant le séchage sont entraînées ou aspirées par l'agent de séchage (généralement de l'air) qui est utilisé comme un gaz de balayage.

I.4.2.3.2. Séchage par rayonnement

Les technologies radiantes (infrarouge) sont souvent utilisées pour ce type de séchage. Ces techniques prometteuses permettent d'appliquer un séchage de très bonne qualité concernant le taux de MS atteint (Rugani, 2010). La longueur des ondes de radiation dépend de la nature et de la température de la source (Mujumdar, 2014). Lorsqu'un produit est exposé à une

radiation thermique, ce produit peut absorber cette radiation et transformer son énergie en chaleur transmise par le produit (Mujumdar, 2014; Umesh Hebbar et Rastogi, 2001).

Dans la littérature, le séchage par infrarouge a été testé et appliqué industriellement sur les produits alimentaires afin de préserver la qualité des produit après le séchage (Mujumdar, 2014; Toğrul, 2006), comme la carotte, les crevettes, l'oignon, et la pomme de terre. Par contre, il a rarement été utilisé pour le séchage de boues (Mujumdar, 2014).

I.4.2.3.3. Séchage par convection

Lors du séchage par convection, l'air chaud crée, par contact avec le digestat, un gradient de température et de pression partielle de vapeur d'eau entre le milieu extérieur et la surface du produit entraînant l'évaporation de l'eau. Le principe est donc celui d'un transfert couplé de masse et de chaleur. Cette méthode est la plus utilisée pour le séchage des boues et de digestat (Rugani, 2010). La figure I.16 illustre les processus de transferts de chaleur et de matière lors d'un séchage par convection.

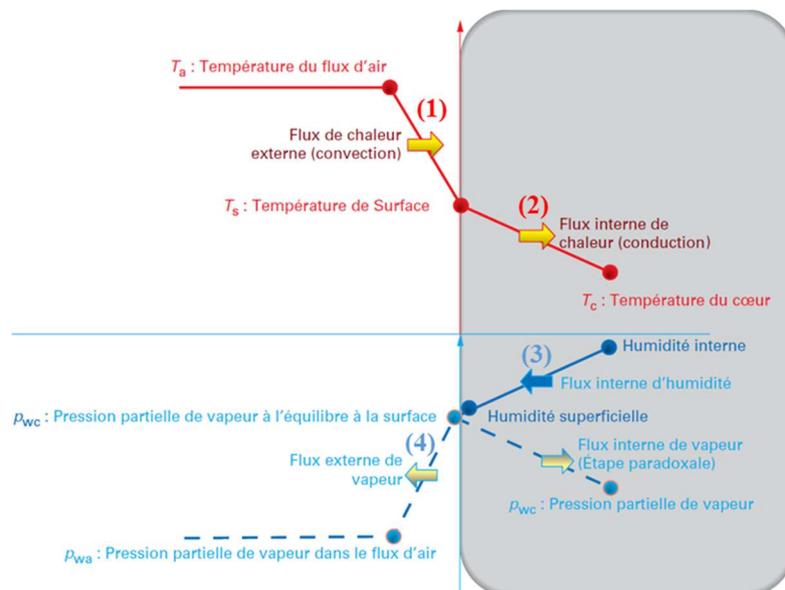


Figure I. 16 : Schéma représentatif des flux de chaleur et de matière lors d'un séchage par convection (Allaf et al. 2012)

Lors d'un séchage par convection quatre processus de transferts de chaleur et de matière ont lieu (Fig. I.16) :

- 1- Un transfert par convection de chaleur externe vers la surface d'échange.
- 2- Un transfert par conduction de chaleur à l'intérieur du produit.
- 3- Un transfert d'eau liquide de l'intérieur du produit vers sa surface.
- 4- Un transfert de vapeur d'eau vers l'extérieur.

Pendant le processus de séchage, la quantité de vapeur d'eau augmente provoquant un autre type de transfert de vapeur vers l'intérieur, ce transfert de type « front progressif » est connu sous le nom d'étape paradoxale (Allaf *et al.*, 2012). Afin de comprendre les différents effets de séchage et le comportement des substrats lors de ce processus, la cinétique de séchage est généralement choisie comme une méthode caractéristique du comportement d'un produit lors du séchage.

I.4.3. Cinétique de séchage

Les mesures expérimentales de la cinétique de séchage pour un produit à sécher sont le meilleur moyen de caractériser le comportement de ce produit lors du séchage. Cette mesure est généralement faite en enregistrant l'évolution de la masse au cours de temps de séchage. Cette évolution peut être présentée sous forme d'une courbe donnant la teneur en eau réduite du produit (ω) en fonction du temps (t). Cette teneur en eau est défini par l'équation (Shynkaryk, 2007; Shynkaryk *et al.*, 2008) :

$$\omega = \frac{m(t) - m_e}{m_i - m_e} \quad [I.8]$$

Où $m(t)$ est la masse de produit humide pendant le séchage (g) ; m_i est la masse initiale de produit (g) ; et m_e est la masse de produit à l'équilibre. Cette masse est mesurée après la stabilisation à la température appliquée pour le séchage. La figure I.17 présente une allure caractéristique de l'évolution de la teneur en eau du produit lors du séchage.

Cette courbe peut être divisée en trois périodes successives afin de décrire l'état d'élimination de l'eau du produit. La première période (A) représente l'étape de mise en régime, où le produit se réchauffe jusqu'à atteindre la température d'équilibre. Cette période est généralement courte et ignorée lors de l'analyse des courbes de séchage.

Ensuite, une deuxième période (B) est observée. Elle se caractérise par une vitesse de séchage constante. Cette période correspond à l'élimination de l'eau « libre ». Tant qu'un équilibre entre l'évaporation de l'eau à la surface et sa diffusion dans le produit est maintenu, cette période se poursuit. Le séchage et sa vitesse ne dépendent que de l'humidité, de la température, et de la vitesse de l'air c'est-à-dire des conditions externes au produit.

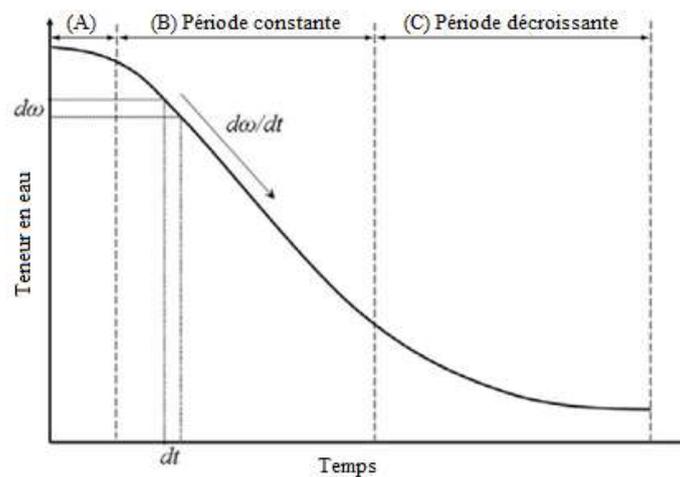


Figure I. 17 : Schéma représentatif de la courbe d'évolution de la teneur en eau lors du séchage

Enfin, quand l'équilibre entre l'évaporation et la diffusion de l'eau dans le produit cesse, une diminution de la vitesse de séchage est observée au cours de cette période (C) qualifiée de période décroissante (Shynkaryk, 2007). La vitesse de séchage est alors limitée par les phénomènes internes donc par les flux d'humidité (liquide et vapeur) à l'intérieur du produit.

I.4.4. Théorie de la diffusion

Cette théorie est largement utilisée pour l'étude des courbes expérimentales de séchage (Celma *et al.*, 2012). Elle est basée sur les gradients de concentration qui régissent la diffusion de l'eau dans le produit.

Le coefficient de diffusion intervient dans la première loi de Fick. Cette loi, dans le cas d'une plaque infinie, est exprimée par l'équation :

$$J = -D_{eff} \frac{d\omega}{dx} \quad [I.9]$$

Où J est le flux de matière ($m \cdot s^{-1}$) dans la direction x (m) ; D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif ou coefficient de diffusion apparent ($m^2 \cdot s^{-1}$). Pour le séchage d'un produit poreux, et comme il existe un nombre important de phénomènes et mécanismes de transfert interne de masse (diffusion de surface, thermo-diffusion, écoulement capillaire, etc.) qui peuvent intervenir, le coefficient de diffusion est généralement remplacé par le coefficient de diffusion effectif (Efremov et Kudra, 2004).

L'équation de continuité est donnée par :

$$\frac{d\omega}{dt} + \frac{dJ}{dx} = 0 \quad [I.10]$$

En remplaçant J dans l'équation [I.10] par son expression dans la première loi de Fick [I.9] et en considérant D_{eff} comme constant, la deuxième loi de Fick est obtenue :

$$\frac{d\omega}{dt} = D_{eff} \frac{d^2\omega}{dx^2} \quad [I.11]$$

Comme le transfert thermique est plus rapide que le transfert de l'humidité, le gradient de température dans la plaque peut être négligeable, alors le transfert d'humidité peut être assimilé à un procédé de diffusion unidimensionnel vertical partant de la face inférieure vers la face supérieure du produit (Celma *et al.*, 2012).

D'autres hypothèses ont été prises en compte pour l'analyse de diffusion. Parmi ces hypothèses, le produit à sécher est uniforme au niveau de sa teneur en eau initiale, et le rétrécissement est négligeable (c'est une hypothèse forte pour le digestat qui a tendance à se craqueler en fin de séchage).

Par conséquent, pour une plaque d'épaisseur L , la solution analytique de l'équation [I.11] peut être exprimée par (Crank, 1979) :

$$\omega = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{1}{(2n'+1)} e^{\left(\frac{-(2n'+1)^2\pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right)} \quad [I.12]$$

Afin de calculer le coefficient de diffusion effectif D_{eff} , il est nécessaire de représenter les résultats expérimentaux sous forme de $\ln \omega$ en fonction du temps t .

$$\ln \omega = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \quad [I.13]$$

La valeur de D_{eff} est ainsi donnée par la pente de la partie linéaire (Barbosa-Cánovas et Vega-Mercado, 1996). Le tableau I.10 présente des valeurs de D_{eff} pour différents produits.

$$Pente = \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \quad [I.14]$$

On peut noter que ces courbes sont peu présentées dans la littérature scientifique. Quand elles le sont, elles sont rarement linéaires (par exemple, pour le travail de Celma *et al.*, 2012). La principale raison invoquée est que D_{eff} est dépendant de la teneur en eau, en particulier, pour les matériaux fortement poreux (Hamdami *et al.*, 2004 ; Sakin *et al.*, 2007 ; Thuwapanichayanan *et al.*, 2008). L'hypothèse du coefficient D_{eff} constant, pour l'écriture de l'équation I.11 est donc remise en cause. Comme il n'existe pas d'information concernant le coefficient de diffusion effectif du digestat, le tableau I.12 présente des valeurs de D_{eff} pour différents produits.

Tableau I. 12 : Exemples de coefficients de diffusion effective

Référence	Produit	T (°C)	D_{eff} (m ² ·s ⁻¹)
Luyben <i>et al.</i> , 1980	Pomme	30 à 70	1,0·10 ⁻¹¹ à 3,3·10 ⁻¹¹
Mulet <i>et al.</i> , 1987	Carotte	30 à 70	8,0·10 ⁻¹⁰ à 2,5·10 ⁻⁹
Kiranoudis <i>et al.</i> , 1995	Pomme de terre	60 à 100	2,8·10 ⁻¹⁰ à 5,3·10 ⁻⁹
Celma <i>et al.</i> , 2012	Boues	30 à 50	6,1·10 ⁻¹⁰ à 1,3·10 ⁻⁹

Le processus du séchage est lié à la pression partielle de vapeur d'eau entre la surface du produit et l'extérieur. Cette pression dépend, quand l'air est le fluide de séchage, des caractéristiques de l'air comme la vitesse, la température et l'humidité, ce qui signifie que ces caractéristiques peuvent influencer la cinétique de séchage (Allaf *et al.*, 2012).

I.4.5. Facteurs influençant la cinétique de séchage

En général, le facteur, qui a l'effet le plus important, est la température de séchage. L'augmentation de la température modifie l'activité de l'eau. Elle a aussi une influence sur l'enthalpie d'évaporation et sur le coefficient de diffusion effectif. Plusieurs études ont montré l'effet de l'augmentation de la température de séchage sur l'accélération de la cinétique (Arlabosse *et al.*, 2012 ; Mujumdar, 2014 ; Pantelopoulos *et al.*, 2016). La loi d'Arrhenius peut décrire la relation entre le coefficient de diffusion effectif D_{eff} et la température de séchage (Barbosa-Canovas et Vega-Mercado 1996) :

$$D_{eff} = D_{\infty} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [I.15]$$

Où T est la température de séchage (K) ; D_{∞} est la constante équivalente à la diffusivité à température infinie (m²·s⁻¹) ; R est la constante des gaz parfaits (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹) ; E_a est l'énergie d'activation (J·mol⁻¹).

L'énergie d'activation est généralement estimée par l'équation [I.9]. En traçant le logarithme népérien de D_{eff} en fonction de $(1/RT)$, la pente donne la valeur de l'énergie de l'activation (équation [I.10]). Ruiz Celma *et al.* (2012) ont ainsi calculé la valeur de E_a pour les boues issues de traitement des eaux usées de l'industrie de transformation de tomates ($E_a = 30,15 - 36,7$ kJ·mol⁻¹).

$$\ln D_{eff} = \ln D_{\infty} - \frac{1}{RT} E_a \quad [I.16]$$

Différentes techniques sont utilisées afin d'effectuer l'épaississement, la déshydratation et le séchage, celles-ci vont être décrites dans la partie suivante.

I.4.6. Électrotechnologies pour la déshydratation et le séchage du digestat

Les techniques appliquées pour le digestat sont des adaptations des techniques habituellement utilisées dans les stations d'épuration. Le tableau I.13 est une illustration des technologies les plus utilisées, pour la déshydratation et le séchage, dans l'étape post-digestion.

Tableau I. 13 : Techniques pour le séchage pour le séchage du digestat, leurs effets, et leurs conditions opératoires.

Processus	Technique	Conditions opératoires			
		Intrant (% MS)	Température	Sortant (% MS)	
Épaississement	Bandes	0,5 <	Ambiante	5 – 7	
	Centrifugeuse	1 <	< 80°C	5 – 7 18 – 20	
Déshydratation	Presse à bandes	0,5 <	Ambiante	18 – 25	
	Presse à vis	1 <	Ambiante	50	
Séchage	Direct	Sécheur à bandes	< 60°C	70 – 95	
		Sécheur rotatif			
	Indirect	Sécheur à tambour rotatif	15 – 25	< 150°C*	90 – 98
		Sécheur à palette			

* Température du fluide caloporteur (huile thermique ou vapeur surchauffée).

Les technologies mentionnées sont détaillées dans les paragraphes ci-après.

I.4.6.1. Techniques de déshydratation

Ces techniques sont généralement physiques (Tab. I.13). Les différentes techniques dans cette catégorie sont classés selon le taux de MS obtenues en sortie (Rugani, 2010 ; Sapienza, 2005).

I.4.6.1.1. Bandes

Dans ce système, le digestat est distribué uniformément sur une ceinture en tissu poreux qui se déplace grâce à une série de rouleaux. L'eau est éliminée par gravité, et la bande porte le digestat vers la décharge. L'élimination de l'eau est améliorée par une série de lames tout au long de la courroie. Ces lames plient le digestat ce qui permet de drainer l'eau libérée par la courroie. Le digestat épaissi est retiré de la courroie par un système de raclage, et la bande subit ensuite un cycle de lavage.

I.4.6.1.2. Centrifugeuse

Ce processus mécanique utilise la force centrifuge, liée à la rotation rapide d'un bol cylindrique, pour atteindre la séparation solide - liquide. Le digestat est amené en continu dans le bol tournant de la centrifugeuse. Les particules solides sont forcées vers la paroi du bol par la force centrifuge, où elles sont déplacées par une spirale interne vers la décharge.

I.4.6.1.3. Presse à bandes

Cette technologie utilise les forces de cisaillement et de pression mécanique générées entre deux bandes. Ces bandes sont opposées et en tissu poreux pour assécher le digestat. Le processus comporte généralement trois étapes : gravité, basse pression et haute pression. Le digestat est introduit en continu dans la première étape, où l'eau est évacuée par gravité. Une basse pression est ensuite appliquée par deux courroies en tissu poreux et enfin l'alimentation est soumise à une haute pression et des forces de cisaillement. La dernière étape est atteinte quand les courroies passent à travers une série de rouleaux. Le produit final "gâteau" est retiré des bandes par des lames de raclage.

I.4.6.1.4. Presse à vis

Cette technique est un système de cylindre-piston hydraulique. Le cylindre de pression est rempli par une entrée centrale. Le digestat est comprimé par le piston forçant la fraction liquide à travers les tissus filtrants. Le piston se rétracte tandis que le cylindre tourne pour desserrer le gâteau. Ce processus est répété jusqu'à atteindre la teneur souhaitée en solides.

I.4.6.2. Sécheurs directs

Dans ces sécheurs, l'air chaud entre en contact direct avec le produit afin d'effectuer un séchage par convection (Sapienza, 2005). Ce type de séchage est le plus simple à mettre en œuvre ce qui est un point fort au niveau la limitation des coûts d'investissement.

I.4.6.2.1. Sécheur à bandes

Ce sécheur est une adaptation de ceux utilisés pour le séchage du lisier. Dans ce système, le digestat est introduit sur un tapis roulant perforé. L'air chaud circule perpendiculairement ou parallèlement aux tapis (Fig. I.18).

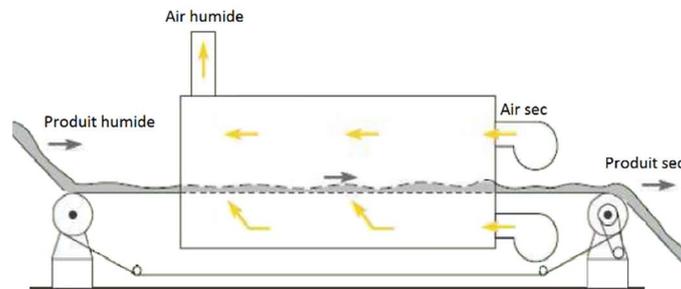


Figure I. 18 : Sécheur à bandes

Deux exemples de sécheurs de boues ont combiné le système de séchage à bandes avec l'infrarouge (IR). Le premier sécheur est un sécheur à bandes en boucle fermée. L'air passe au début à travers les réchauffeurs IR, et il ensuite est dérivé directement vers les boues (Fig. I.19). Le deuxième exemple est un système de bandes avec des chambres de stockage chauffées par IR (Fig. I.20).

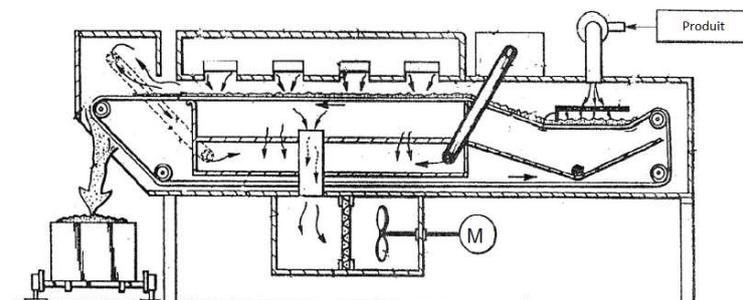


Figure I. 19 : Sécheur à bandes en boucle fermée avec un chauffage IR (Mujumdar 2014)

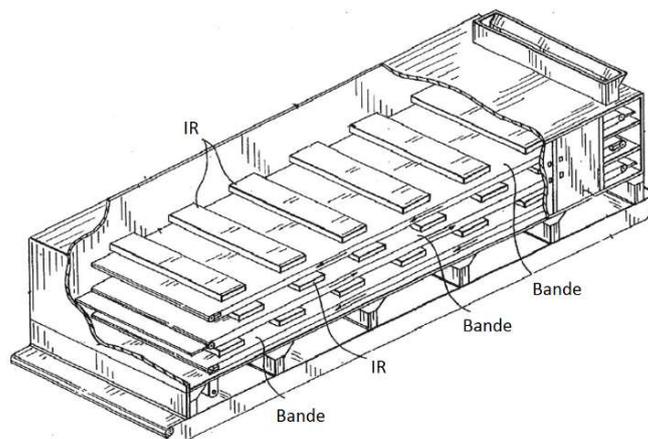


Figure I. 20 : Sécheur multipasse à bandes mobiles avec un chauffage IR (adapté de Nugent, J.E., US Patent 5,634281, 1997) (Mujumdar 2014)

I.4.6.2.2. Sécheur rotatif

Ce sécheur est constitué d'un cylindre rotatif. Le déplacement de produit est réalisé par une légère inclinaison du cylindre (Fig. I.21).

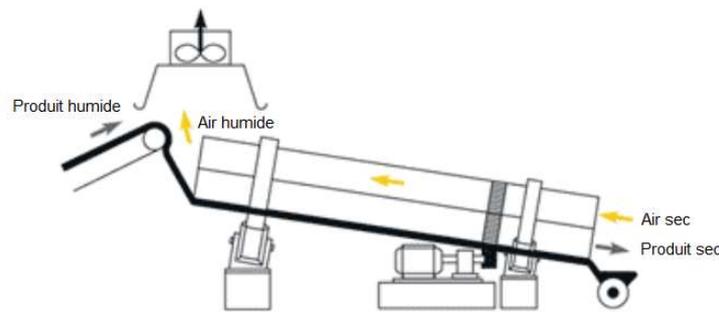


Figure I. 21 : Sécheur rotatif

Le préchauffage d'air de la boucle thermique est atteint dans la chambre de combustion (cylindre). Une circulation d'air chaud est effectuée au-dessus du produit pour assurer le séchage, cette circulation peut être à co-courant ou à contre-courant du produit.

I.4.6.3. Sécheurs indirects

Le concept du séchage pour ce type de technologies est basé sur le séchage par conduction ou par rayonnement. Un brassage mécanique de produit est appliqué afin d'améliorer et d'assurer le contact entre le produit et les parois chauffées par un fluide caloporteur. Ce système de brassage sert aussi à étaler le produit sur la surface d'échange où l'épaisseur de digestat ne dépasse pas quelques millimètres (Levasseur *et al.*, 2010 ; Rugani, 2010).

I.4.6.3.1. Sécheur à tambour rotatifs

Ce sécheur est constitué d'une double enveloppe cylindrique chauffée par de la vapeur sous pression ou de l'huile chaude. Cette enveloppe tourne lentement afin de garantir le contact entre la totalité du produit et la surface chauffée (Fig. I.22).

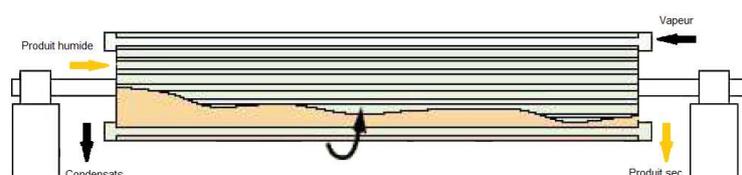


Figure I. 22 : Sécheur à tambour rotatifs

I.4.6.3.2. Sécheur à palette

Cette technique demande un digestat pré-concentré (environ 15% MS). Le digestat est introduit par le haut du sécheur qui est généralement incliné pour favoriser l'écoulement. L'homogénéisation du digestat à déshydrater est favorisée par des pales qui tournent. Le séchage s'effectue par conduction par la vapeur d'eau à 188°C ou par une huile thermique à 210°C. Ces fluides circulent dans les pales et les parois du sécheur optimisant la surface d'échange avec le digestat. Le taux de MS du produit sortant est supérieur à 70% (Rugani *et al.* 2010). Les buées sont évacuées naturellement et aucun flux d'air supplémentaire n'est nécessaire (Fig. I.23).

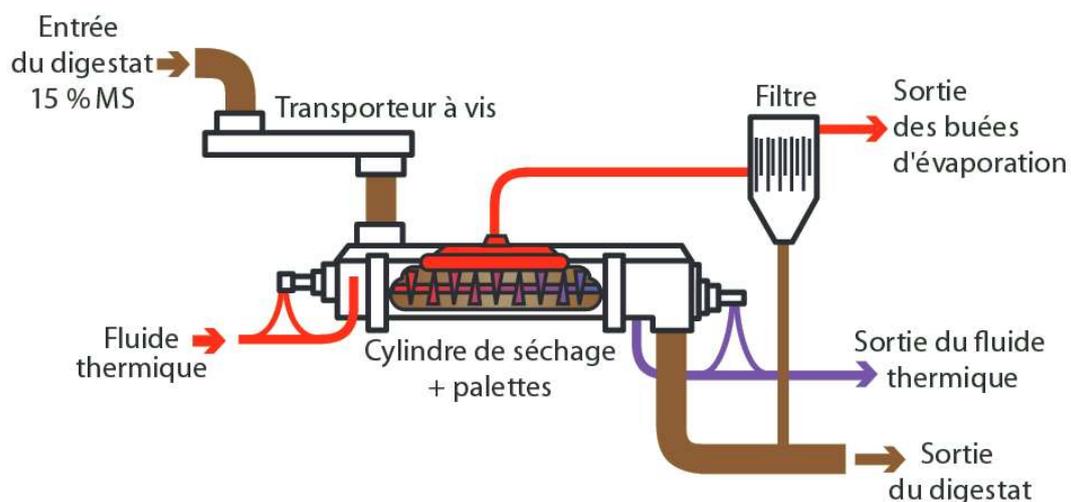


Figure I. 23 : Sécheur à palette (Rugani *et al.*, 2010)

En conclusion, il peut être observé qu'il n'existe pas de techniques utilisant des prétraitements pour le séchage du digestat préalablement épaissi. Toutes les études réalisées ont concerné l'amélioration des techniques de séchage en elles-mêmes, en diminuant leurs consommations énergétiques et en gardant ou augmentant leurs performances au niveau du taux de MS du produit final.

L'efficacité de traitement par CEP pour améliorer le séchage des produits alimentaires, a été montré (§ I.3). Il est donc judicieux de tester l'effet de ce traitement sur le séchage du digestat afin d'essayer d'améliorer la rentabilité énergétique de l'ensemble de l'AD.

I.5. Conclusion de l'étude bibliographique

Il ressort de l'étude bibliographique que l'AD, malgré ses avantages pour la valorisation des sous-produits des industries agroalimentaires et des déchets organiques de différentes origines, est limité par les caractéristiques des substrats utilisés. Ainsi l'hydrolyse, étape limitante de l'AD, est affectée par le potentiel méthanogène, le niveau de biodégradabilité, et la nature de substrats utilisés.

Plusieurs types de prétraitements électrotechnologiques ont été testés afin de surmonter les problématiques mentionnées. Les recherches sont toujours en cours pour trouver un prétraitement efficace avec un bilan énergétique rentable. L'utilisation d'une électrotechnologie innovante qui a prouvé son efficacité dans le domaine agroalimentaire, commence à être étudiée dans le domaine de la méthanisation.

Les champs électriques pulsés (CEP) ont été appliqués pour intensifier la production de biogaz avec des intensités supérieures à $15 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. À l'heure actuelle, les CEP ont été testés sur une gamme limitée de substrats.

D'après les résultats décrits dans la littérature, les CEP apparaissent comme un prétraitement prometteur pour améliorer l'AD, permettant ainsi d'augmenter la gamme de substrats possibles. Les effets induits par CEP comme l'électroporation sont encore peu étudiés, notamment pour les traitements en batch. Il est donc judicieux d'étudier l'influence des CEP avec des intensités modérées ($< 5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) sur la désintégration cellulaire des substrats et la production de biogaz.

En ce qui concerne le digestat, toutes les techniques appliquées pour le déshydrater et le sécher sont des adaptations de celles utilisées pour les boues des stations d'épuration. Toutes les études réalisées ont visé l'amélioration de techniques existantes.

L'application d'un traitement avant le séchage du digestat n'est pas encore étudié. Il est donc intéressant d'explorer la faisabilité et l'efficacité de l'application des CEP modérés sur le séchage du digestat.

Tous les auteurs constatent que l'intensité du champ électrique et le temps spécifique du traitement sont les paramètres les plus importants concernant l'efficacité de la désintégration cellulaire induite. Ce sont donc les deux paramètres à étudier prioritairement.

Ainsi de cette étude bibliographique, les objectifs suivants ont été définis pour l'orientation du travail de cette thèse :

- 1- Évaluer l'effet du traitement par des CEP avec des intensités modérées (moins de $5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) sur la désintégration d'une gamme de substrats utilisés dans l'AD.
- 2- Évaluer l'effet de ce traitement sur le potentiel méthanogène des substrats et quantifier les gains énergétiques dans les cas d'amélioration de la production de biogaz.
- 3- Évaluer l'effet de ce traitement sur les cinétiques de séchage du digestat issu des centres de méthanisation agricole.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

Sommaire

II. Chapitre II : Matériels et méthodes	90
II.1. Matrice des substrats	90
II.1.1. Produits frais	90
II.1.2. Déchets organiques	91
II.1.3. Caractérisations physico-chimiques.....	92
II.1.4. Préparation des échantillons	94
II.2. Prétraitement par les champs électriques pulsés (CEP).....	96
II.2.1. Chambre de traitement en batch	98
II.2.2. Estimation de l'indice de désintégration (Z).....	98
II.2.3. Protocole du traitement CEP.....	100
II.2.4. Estimation de la consommation énergétique par CEP	102
II.3. Effets du traitement sur le potentiel méthanogène	103
II.3.1. Mesure de potentiel bio-méthanogène	103
II.3.2. Plans d'expériences.....	107
II.3.3. Modélisation des courbes de production du biogaz.....	109
II.3.4. Analyse des variances des plans d'expériences	110
II.3.5. Estimation de la rentabilité énergétique.....	110
II.4. Étude des effets des traitements électriques sur le séchage des digestats	110
II.4.1. Digestats.....	110
II.4.2. Séchage par convection naturelle.....	112
II.4.3. Séchage par rayonnement	113
II.4.4. Séchage par convection.....	114
II.4.5. Méthodologie de séchage par convection d'air.....	115
II.4.6. Prétraitements	116
II.4.7. Modélisation mathématique des courbes de séchage.....	117

II. Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, on présente les substrats choisis selon leur origine (végétale ou animale), leur catégorie (produit frais ou déchet), et les modes de préparation appliqués. Ensuite, on décrit le système de traitement et son réglage, ainsi que la méthodologie d'application du traitement. Puis, on détaille l'équipement utilisé afin d'évaluer les effets du traitement sur la production de biogaz, la méthodologie et les plans d'expériences conçus. Enfin, pour le séchage des digestats, on présente les digestats choisis, les systèmes de séchage, les prétraitements appliqués, ainsi que l'étape de modélisation.

II.1. Matrice des substrats

Plusieurs substrats ont été sélectionnés afin de réaliser les expérimentations de méthanisation. Ces substrats sont de deux types : des produits frais et des déchets organiques. Pour l'étude du séchage, deux digestats issus de la méthanisation agricole ont été choisis.

II.1.1. Produits frais

Il y a trois intérêts majeurs à l'utilisation de produits frais :

- 1- Les produits frais sont les plus susceptibles de réagir « positivement » au traitement CEP car l'intégrité cellulaire des tissus n'a pas été endommagée. Ce n'est pas le cas, par exemple, de produits ayant subi une fermentation, un séchage ou même un simple stockage dans des conditions mal contrôlées.
- 2- Les effets du traitement sur l'électroporation cellulaire ayant déjà été mis en évidence pour ces matériaux, il est alors possible de se placer dans les plages de traitement (intensité, durée, ...). Puis de tester l'éventuel impact sur la méthanisation.
- 3- Le recours aux produits frais permet de réaliser au laboratoire des études sur les prétraitements tels que la découpe ou le broyage, l'hygiénisation pour les substrats d'origine animale, l'influence des temps ou des températures de stockage ou encore de sélectionner différentes origines cellulaires des substrats (dans le règne végétal ou animal) indépendamment des intrants réellement mis en œuvre dans les installations actuelles de méthanisation.

À l'issue de l'étude bibliographique et après quelques essais préliminaires, les produits végétaux frais choisis sont la carotte (qui est une racine), les haricots verts (fruits), et la pomme de terre, variété Agata, (stolons transformés en tubercules). Ces produits ont été

achetés au supermarché local (Intermarché, Pontivy, France). Les produits sont conservés à $5 \pm 1^\circ\text{C}$ et le stock est renouvelé fréquemment pour éviter la dégradation des échantillons. Avant les essais, les échantillons sont placés à température ambiante.

Un produit frais d'origine animale a été choisi pour représenter les déchets d'abattoir. Ce produit est le foie de porc qui a été acheté chez un charcutier local (Le Lavandier, Pontivy, France). Les foies ont été achetés le jour même des essais.

II.1.2. Déchets organiques

Les déchets organiques choisis (Fig. II.1) sont des matériaux utilisés dans la digestion anaérobie et surtout dans les centres de méthanisation territoriales. Les déchets choisis sont considérés comme des produits difficilement biodégradables et peuvent avoir besoin d'une étape de prétraitement. Ces matériaux sont :

- Un ensilage de maïs qui a été collecté juste après récolte d'un champ local (EPL Le Gros Chêne, Pontivy, France)
- Du refus de tamisage d'abattoir de porc qui a été collecté dans un abattoir (Abattoir Bernard, Locminé, France) au niveau d'un tamis de mailles 1 mm
- Du gazon récolté à proximité immédiate du laboratoire (allée des pommiers, Pontivy, France). Afin d'avoir un produit frais, le gazon a été prélevé le jour même des essais
- Un marc de raisin de cépage Chenin blanc (récolte 2015) a été obtenu auprès d'un viticulteur (Domaine des acacias, Layon, France).

L'ensilage de maïs et le refus de tamisage ont été stockés à 4°C dans un réfrigérateur ménager.

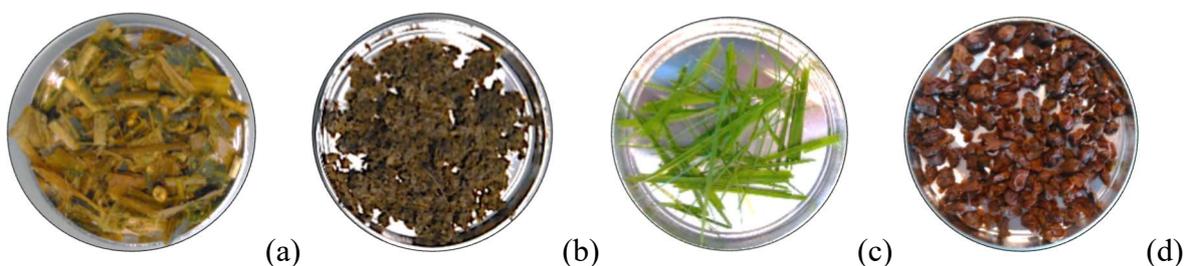


Figure II. 1 : Déchets organiques choisis, (a) ensilage de maïs, (b) refus de tamisage d'abattoir de porc, (c) gazon, et (d) marc de raisin

II.1.3. Caractérisations physico-chimiques

Les produits étudiés ont été caractérisés par trois analyses physico-chimiques classiques : matière sèche, matière volatile et demande chimique en oxygène.

II.1.3.1. Matière sèche (MS) et matière volatile (MV)

La teneur de matière sèche (MS) des produits étudiés a été déterminée en évaporant l'eau présente dans l'échantillon. Cette teneur peut être calculée par l'équation :

$$MS (\%) = 100 \cdot \frac{M_2}{M_1} \quad [II.1]$$

La masse M_1 (g) est la masse initiale d'échantillon pesée dans un bécher ou dans une coupelle, selon le substrat. L'échantillon est ensuite placé dans une étuve à $105 \pm 2^\circ\text{C}$ (Modèle 600 – Memmert - Schwabach - Allemagne) jusqu'à atteindre une masse constante selon la norme NF ISO 11465. Après refroidissement effectué dans un dessiccateur, M_2 est obtenu en pesant l'échantillon.

La teneur en matière volatile MV est quantifiée après une étape de calcination du résidu obtenu après détermination de la MS. La calcination est faite dans un four à moufle à 550°C (Controller B170 - Nabertherm – Lilienthal - Allemagne) pendant 4 heures, selon la norme NT U 44-160. Cette teneur s'exprime en pourcentage de la MS, et elle peut être calculée par l'équation [II.2] où M_3 est la masse obtenue après la calcination de la masse M_2 à (550°C).

$$MV (\%_{MS}) = 100 \cdot \frac{M_2 - M_3}{M_2} \quad [II.2]$$

II.1.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO représente la consommation d'oxygène nécessaire pour oxyder complètement la matière organique du substrat. Elle est exprimée en gramme d'oxygène par gramme de matière brute (MB). La première étape consiste à broyer une quantité précise du substrat le plus finement possible avec un mixeur plongeant (Ultra compact 450 W – SEB - Écully - France). Dans le cas où une quantité d'eau est ajoutée pour faciliter le broyage, cette quantité d'eau est prise en compte lors de la préparation d'une solution diluée du substrat broyé.

1 mL de la solution correctement diluée est pipetée et placée dans des tubes de test DCO commerciaux (Spectroquant 500, $10000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Merck, Darmstadt, Allemagne) qui

contiennent du dichromate de potassium. Ensuite, les tubes sont placés dans un four (Spectroquant TR 320, Merck, Darmstadt, Allemagne) à 150°C pendant 2 heures. La DCO est finalement déterminée, en $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, grâce à un spectromètre (Spectroquant Nova 60 Photometer, Merck, Allemagne). Le tableau II.1 est une synthèse des résultats des analyses physicochimiques (MS, MV et DCO) pour les substrats choisis.

Tableau II. 1 : Valeurs des teneurs en matière sèche (MS), en matière volatile (MV) et de demande chimique en oxygène (DCO) pour les substrats utilisés.

Substrat	MS (%)	MV (%)	DCO ($\text{gO}_2 \cdot \text{gMB}^{-1}$)
Carotte	10,32 ± 0,05	83,38 ± 0,43	0,18 ± 0,01
Haricot vert	12,94 ± 0,13	87,23 ± 0,98	0,17 ± 0,01
Pomme de terre	16,01 ± 0,35	93,31 ± 0,37	0,21 ± 0,01
Foie de porc	30,36 ± 0,53	89,19 ± 0,73	0,75 ± 0,02
Ensilage de maïs	26,91 ± 1,43	95,93 ± 0,31	0,25 ± 0,03
Gazon	18,18 ± 0,01	87,94 ± 0,69	0,33 ± 0,02
Refus de tamisage	32,96 ± 0,39	92,38 ± 1,68	0,32 ± 0,03
Marc de raisin	45,42 ± 0,31	82,12 ± 0,31	0,61 ± 0,02

Lorsque l'on classe les différents substrats selon la demande chimique en oxygène croissante (Fig. II.2), il peut être observé que le foie de porc est classé en premier, puis les autres substrats peuvent être divisé selon leur catégorie en deux groupes ; les déchets ensuite les produits frais. Les DCO des produits frais ont été proches d'elles-mêmes, par contre, pour celles des déchets, une variation peut être observé, ce qui peut être lié à leur nature et à la difficulté de broyage.

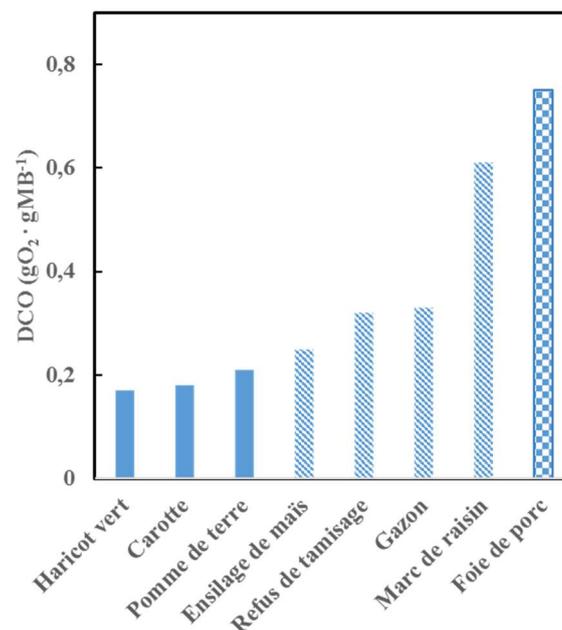


Figure II. 2 : Demande chimique en oxygène des substrats

II.1.4. Préparation des échantillons

Les effets de la température et de la taille de particules des substrats ont été intégrés afin de valider l'effet du traitement CEP sur la digestion anaérobie par des prétraitements standards (chauffage et broyage). Ces effets ont été considérés comme des prétraitements et ils ont été appliqués comme des étapes de préparation de substrats avant le traitement CEP, sauf pour les haricots verts pour lesquels, différents niveaux de broyage ont été appliqués après le traitement CEP.

II.1.4.1. Traitement thermique et hygiénisation

En ce qui concerne l'effet de la température sur l'efficacité du traitement CEP, des échantillons de pomme de terre et de carotte, en forme de cylindre (diamètre 2,7 cm, hauteur 3 cm) (Fig. II.2), préparés à l'aide d'une emporte-pièce, ont été placés dans des sacs plastiques hermétiques (sac de congélation). Ces sacs ont ensuite été placés dans un bain marie à 55°C pendant une demi-heure. Ensuite, les cylindres ont été placés dans la cellule pour le traitement CEP. La forme cylindrique est souvent utilisée pour le traitement CEP de ce type de substrats (Angersbach *et al.*, 1999; Lebovka *et al.*, 2007).

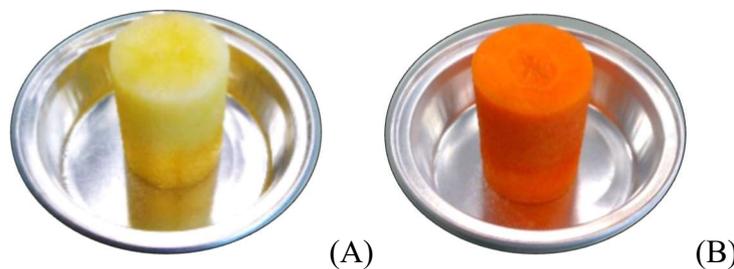


Figure II. 3 : Forme des échantillons de pomme de terre (A) et de carotte (B) prétraités à 55°C

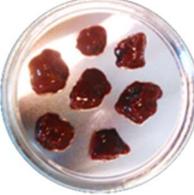
Le foie de porc doit subir une étape d'hygiénisation (règlement européen n° 1774/2002) avant de pouvoir être utilisé dans la méthanisation. Le foie de porc placé dans un sac plastique hermétique, a été hygiénisé à 70°C pendant 1 heure, conformément à la réglementation.

II.1.4.2. Taille des particules

Ce prétraitement a été appliqué sur les produits frais. Trois niveaux de taille de particules ont été choisis selon la nature du substrat. Ces différents niveaux sont présentés dans le Tab. II.2. Les équipements utilisés sont : un hachoir (HV8 1600W, Moulinex, Écully, France) pour les carottes râpées et le niveau 3 des haricots verts, un mixeur (400W mixer, Waring Laboratory,

Connecticut, États unis) pour le niveau 2 des haricots verts et un mixeur plongeant (Ultra compact 450 W – SEB - Écully - France) pour le foie de porc haché. Pour les autres niveaux, ils ont été préparés manuellement.

Tableau II. 2 : Niveaux de la taille de particules pour les trois produits frais (carotte, haricots verts, foie de porc)

Substrat	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Carotte	 Cubes de 1,2 cm	 Cubes de 0,6 cm	 Râpé $W_{br} = 133,44 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$
Haricot vert	 Morceaux de $1,1 \pm 0,1$ cm	 Broyé ($0,5 \pm 0,1$ cm) $W_{br} = 33,36 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$	 Haché ($0,25 \pm 0,05$ cm) $W_{br} = 133,44 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$
Foie de porc	 Morceaux de $1,9 \pm 0,1$ cm	 Morceaux de $0,9 \pm 0,1$ cm	 Haché $W_{br} = 37,53 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$

On a calculé l'énergie consommée par le broyage (W_{br}) pour certains niveaux ou un équipement électrique a été utilisé (Tab. II.2). L'équation utilisée est la suivante :

$$W_{br} = \frac{P_{elec} \times t_{br}}{m} \quad [II.3]$$

où :

P_{elec} est La puissance spécifique de l'équipement utilisé pour le broyage (W).

t_{br} est le temps de broyage (30 s).

m est la masse broyée (100 g).

Cinq protocoles de préparation (Fig. II.4) ont été réalisés sur les produits frais. Pour la carotte et les haricots verts, du jus a été récupéré en tamisant (250 μm) de substrat broyé. L'ajout de jus dans la cellule de traitement CEP permet d'améliorer le contact avec les électrodes de la chambre de traitement CEP, d'uniformiser la conductivité électrique de l'échantillon et donc le traitement (absence d'air dans les interstices), permet de ralentir la dégradation du substrat (peu d'oxygène) et limite l'élévation de température. Ce « jutage » est recommandé pour la réalisation d'essais au laboratoire. Dans un contexte de traitement industriel des produits, il est à éviter car il conduit à l'augmentation de la consommation électrique et de la puissance des générateurs installés.

La figure II.4 illustre la hiérarchie des étapes de préparation des produits frais avant le traitement CEP. Dans le cas des essais avec les haricots verts, le traitement CEP a été appliqué sur le niveau 1 de la taille des particules. Les niveaux 2 et 3 ont été obtenus après le traitement CEP.

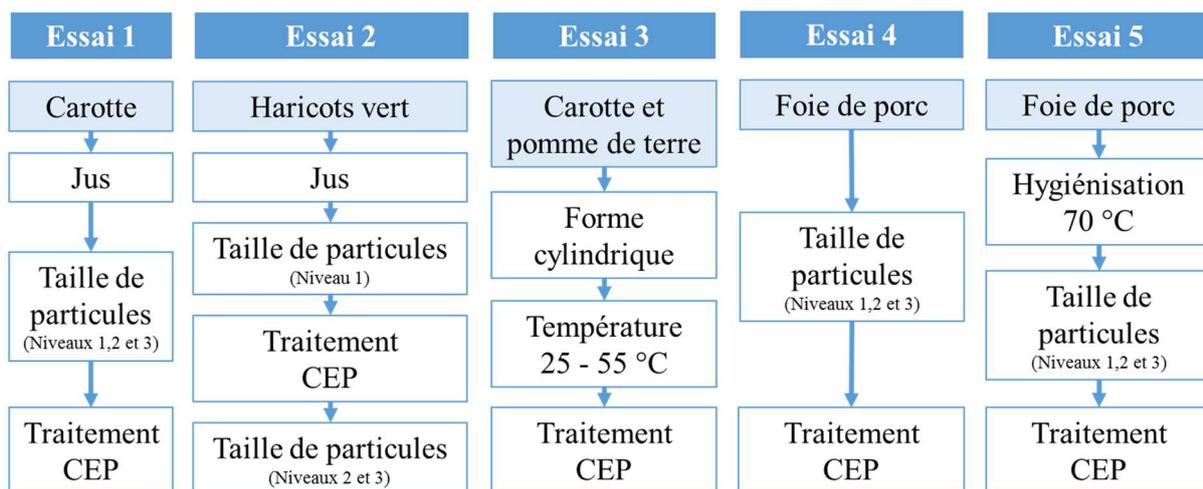


Figure II. 4 : Étapes de préparation pour chaque essai sur les produits frais

II.2. Prétraitement par les champs électriques pulsés (CEP)

Le traitement par CEP a été réalisé en utilisant le système présenté dans la figure (II.5). Ce système est constitué d' :

- Une alimentation haute tension continu (SR2.5-P-600 - TECHNIX® - Créteil - France) (Fig. II.5 A)
- Un générateur d'impulsion (TGP110, TTi®, Huntingdon, Royaume-Uni) (Fig. II.5 B), relié à un oscilloscope (OX 8022 20MHz différentiel, Metrix, Paris, France)
- Un modulateur de tension (AHTPM2.5, Effitech, Pau, France) (Fig. II.5 C)

- Une boîte de mise à la terre (Fig. II.5 D)
- Une chambre de traitement (Fig. II.5 E)
- Un impédance-mètre (U1733C, Agilent Technologies, Californie, États-Unis) (Fig. II.5 F).

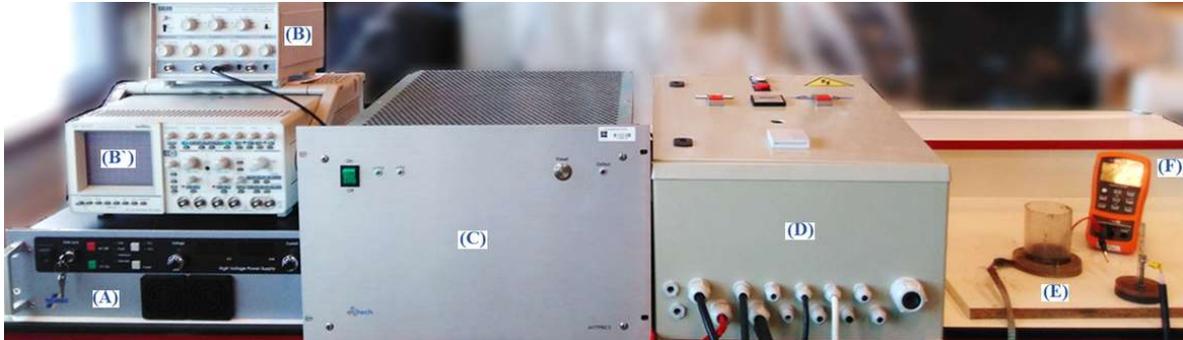


Figure II. 5 : Système complet de traitement CEP, générateur haute tension (A), générateur d'impulsions (B), oscilloscope (B'), modulateur (C), boîte de mis à la terre (D), chambre de traitement (E) et impédance-mètre (F)

Ce système est destiné à envoyer un train d'impulsions monopolaires et quasi-rectangulaires de tension sur une charge résistive non inductive (Fig. II.6). Les principales caractéristiques de ce système sont les suivantes :

- Une tension de sortie réglable entre 0 et 2500 V
- Un courant moyen réglable entre 0 et 0,24 A
- Une puissance générée maximale de 600 W
- Un courant crête maximum de 100 A, ce qui correspond à une impédance de charge supérieure à 25 Ohm pour une utilisation à pleine tension
- Une durée de l'impulsion réglable entre 10 et 100 μs
- Une fréquence de répétition réglable entre 24 et 240 Hz
- Le système est protégé contre les court-circuit et se met en état de défaut en cas de détection d'un courant crête supérieur à 100 A.

L'oscilloscope, couplé au générateur d'impulsions, permet un ajustement précis de la durée d'impulsion (t_i) et de la fréquence d'impulsion (f). Par sécurité, une boîte de mise à la terre a été mise entre le modulateur et la chambre de traitement afin de décharger le circuit avant toute intervention sur les cellules de traitement CEP.

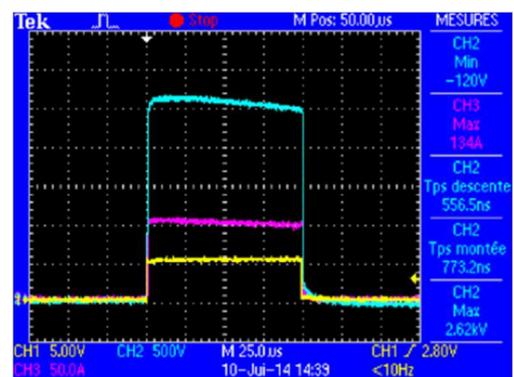


Figure II. 6 : Forme d'une impulsion de 100 μs

II.2.1. Chambre de traitement en batch

La chambre de traitement en batch (Fig. II.7) est une cellule cylindrique en plexiglass. Cette cellule contient deux électrodes en acier inoxydable. Une électrode mobile est reliée à la borne positive du modulateur de tension, et la seconde électrode fixée au fond de la cellule est reliée à la mise à la terre. Le diamètre des électrodes et de la cellule est de 6,5 cm. La hauteur de la cellule est de 7 cm ce qui permet d'avoir une distance maximale de 6 cm entre les deux électrodes.



Figure II. 7 :Chambre de traitement en batch

II.2.2. Estimation de l'indice de désintégration (Z)

Lors du traitement d'un matériau biologique par CEP, l'électroporation augmente la conductivité électrique, donc la résistance électrique du matériau diminue. La mesure de cette résistance permet ainsi d'évaluer l'efficacité de l'électroporation et du traitement CEP.

Pour rappel l'indice de désintégration (Z) au cours du traitement a été calculé par l'équation déjà présentée p 61 :

$$Z = \frac{\sigma_m - \sigma_i}{\sigma_d - \sigma_i} \quad [II.4]$$

Où σ est la conductivité électrique ($S \cdot m^{-1}$), σ_m est la conductivité électrique mesurée au cours du traitement CEP ; σ_i est la conductivité électrique initiale ; σ_d la conductivité électrique d'un échantillon totalement désintégré.

σ_d est obtenu après trois cycles de congélation/décongélation d'un échantillon frais suivis d'un traitement microondes à 800 W pendant 2 minutes (Microwave ME82V, 800 W / 2450 MHz,

Samsung, Malaisie). Ainsi, $Z = 0$ correspond à un produit intact (frais) et $Z = 1$ correspond à un produit totalement désintégré.

II.2.2.1. Impédance-mètre

Afin d'estimer la désintégration cellulaire induite par le traitement CEP, la mesure de la conductivité électrique a été choisie. Ici, afin de quantifier l'effet des CEP sur un produit, les valeurs de la conductivité électrique sont calculées à partir de la résistance électrique R en (Ω) de l'échantillon en utilisant l'équation suivante :

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{L}{A} \quad [II.5]$$

Où L est l'épaisseur de l'échantillon (m), A est sa section (m^2) en contact avec les électrodes et σ est la conductivité électrique en ($S \cdot m^{-1}$).

La résistance est mesurée avant et après application du traitement, toujours entre les mêmes points fixes de la cellule. La mesure de résistance peut être réalisée à cinq fréquences (100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). Après une série d'essais préliminaires, la fréquence de 100 kHz a été choisie car la mesure obtenue est stable ($\pm 2\%$). La fréquence de mesure dépend de l'équipement. Lebovka *et al.* (2004 ; 2007) ont réalisé leurs mesures à la fréquence de 1000 Hz.

La modélisation des courbes de l'indice de désintégration a été faite selon le modèle :

$$Z_t = Z_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{N}{\tau}\right)^k} \right) \quad [II.6]$$

Où :

Z_t est l'indice de désintégration expérimentale.

Z_∞ est l'indice de désintégration à l'infini.

N est le nombre de trains.

τ est constant de temps.

k est un facteur empirique.

II.2.3. Protocole du traitement CEP

Le protocole de traitement CEP se divise en deux phases : une phase de réglage des paramètres du système et une phase de traitement de l'échantillon.

II.2.3.1. Réglage du système

Avant le traitement plusieurs étapes sont nécessaires pour ajuster différents paramètres :

- 1- On place l'échantillon à température ambiante entre les deux électrodes de la chambre de traitement en réglant la hauteur (h) de l'échantillon.
- 2- On mesure la résistance électrique de l'échantillon par l'impédance-mètre. Cette résistance doit être supérieure à 25 Ω (Ohm) avec une marge de sécurité suffisante pour prendre en compte la diminution de la résistance lors du traitement.
- 3- Dans les cas où la résistance est faible (inférieur à 50 Ω), il est préférable, soit d'augmenter la hauteur de l'échantillon, soit de diminuer la section de contact entre l'échantillon et les électrodes afin d'augmenter la résistance.
- 4- Quand la résistance de l'échantillon est suffisante (supérieur à 100 Ω), on note la masse de l'échantillon et la distance entre les électrodes.
- 5- Pour choisir le protocole d'impulsion, on calcule le courant moyen I_{moyen} du générateur. Ce courant moyen doit être inférieur à 0,24 A (courant moyen maximal) pour respecter le courant crête maximum supporté par le générateur (100 A). La valeur du courant moyen peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$I_{moyen} = I_{crête} \cdot t_i \cdot f \quad [II.7]$$

Où t_i est la durée d'impulsion en (s) et f est la fréquence d'impulsions en (Hz). Selon cette équation, comme les valeurs du courant de crête et du courant moyen sont fixées, t_i et f sont limités entre 10 et 100 μ s et entre 24 et 240 Hz.

- 6- Quand le protocole d'impulsion est choisi, on règle la durée d'impulsion du générateur à l'aide de l'oscilloscope dans la gamme (10-100 μ s). Pour régler la fréquence, la période (T') peut être fixée par le générateur d'impulsion et la fréquence est ensuite défini par la formule $T' = 1/f$.

7- Enfin, on règle la tension U (V) et le courant moyen (I_{moyen}) du générateur haute tension. Selon la tension U , l'intensité de champ à appliquer E ($V \cdot cm^{-1}$) peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$E = \frac{U}{L} \quad [II.8]$$

II.2.3.2. Application du traitement

Comme mentionné précédemment, le protocole du traitement (Fig. II.8) consiste en un nombre de trains (N), chaque train regroupe un nombre (n) d'impulsions d'une durée (t_i). Ces trains sont séparés par un temps de pause (Δt).

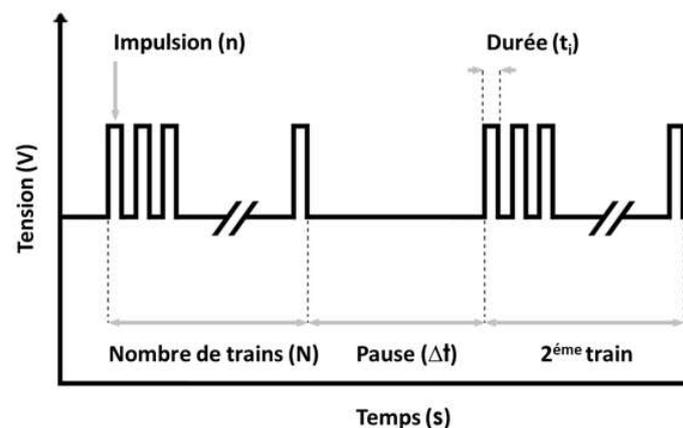


Figure II. 8 : Protocole de traitement CEP

Deux durées d'impulsion (t_i) ont été choisies (50 et 100 μs). En fixant le temps d'un train t_{train} à 10 s et la fréquence d'impulsions à 24 ou 144 Hz selon le produit à traiter, on obtient 240 ou 1440 impulsions par train.

Le temps de pause (Δt) entre les trains est obtenu en faisant des essais préliminaires de traitement CEP sur chaque produit. Le temps est déterminé de façon à ce que l'élévation de température du produit au cours du traitement ne dépasse pas plus de 10 à 15°C. Ce temps est de 5, 10 ou 15 minutes selon la quantité de produit à traiter.

Le protocole de traitement CEP d'un substrat suit les étapes suivantes :

- 1- On place dans la chambre de traitement la quantité d'échantillon identifiée à partir des essais préliminaires.
- 2- On mesure la résistance électrique avec l'impédance-mètre, cette mesure nous donne la conductivité électrique initiale (σ_i).

- 3- On met en marche successivement le modulateur, le générateur d'impulsions (le protocole désiré ayant été déterminé préalablement) et enfin le générateur haute tension.
- 4- On déclenche le premier train (10 s).
- 5- On relève la valeur du courant moyen à la fin du train.
- 6- On éteint le système et on décharge le circuit.
- 7- On mesure la résistance électrique deux fois, une fois directement après le déchargement du système et une fois après le temps de pause (Δt). Cette mesure nous donne la première valeur de la conductivité électrique à l'issue du traitement (σ_m).

On répète ce protocole jusqu'à stabilisation de la résistance électrique, on obtient ainsi le nombre de trains nécessaires pour atteindre la désintégration maximale avec le protocole appliqué.

La figure II.9 représente l'application d'un train au niveau de la chambre de traitement.

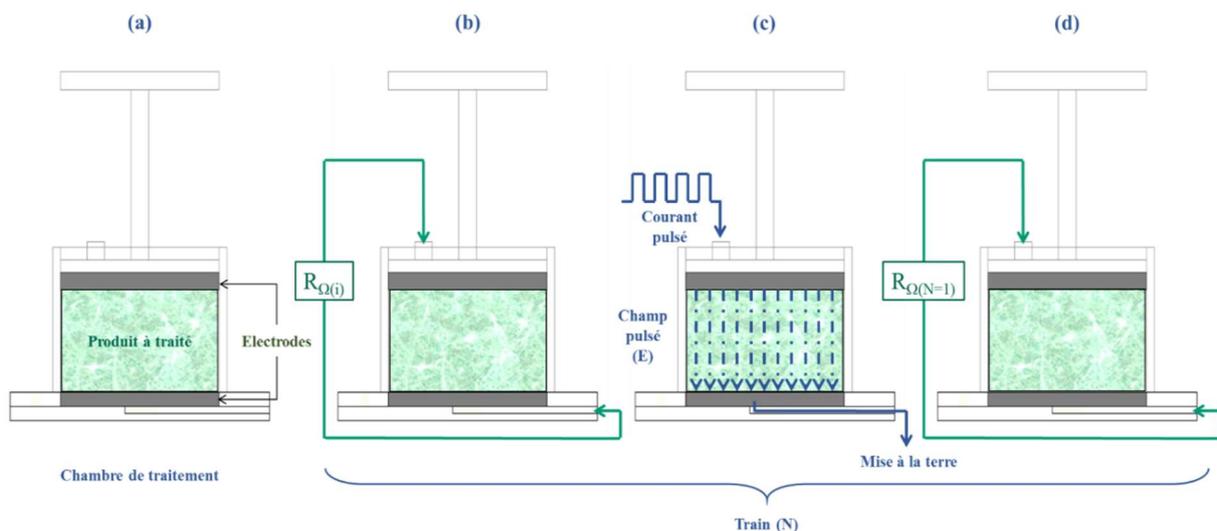


Figure II. 9 : Étapes d'application d'un train d'impulsion au niveau de la chambre de traitement

II.2.4. Estimation de la consommation énergétique par CEP

La consommation énergétique du traitement CEP (W_{CEP}) peut être représentée par la somme des énergies injectées pour chaque train d'impulsion (équation [II.9]).

W_{CEP} est exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ de matière brute (ou en kWh/tonne).

$$W_{CEP} = \sum_1^N \frac{U \cdot I_{moyen} \cdot t_{train}}{m} \quad [II.9]$$

Où U est la tension appliquée (V), I_{moyen} est le courant moyen (A), t_{train} est le temps d'un train (s) et m est la masse d'échantillon dans la chambre de traitement (kg).

Après le traitement CEP, et selon l'objectif visé, les substrats traités sont testés afin d'examiner les effets du traitement CEP sur la production du biogaz et sur le séchage du digestat.

II.3. Effets du traitement sur le potentiel méthanogène

L'évaluation des effets du traitement CEP sur la production de biogaz a été réalisée grâce au test de mesure du potentiel bio-méthanogène (BMP).

II.3.1. Mesure du potentiel bio-méthanogène

Le système de mesure du potentiel méthanogène utilisé est l'AMPTS-II (Automatic Methane Potentiel Test System, Bioprocess Control, Lund, Suède) (Fig. II.10). Ce système mesure au cours du temps la production de méthane obtenue pour différents substrats. En comparant la production de substrats organiques traités ou non par CEP, il est possible d'estimer l'impact du prétraitement sur les potentiels méthanogènes.

- Ce système enregistre automatiquement les données pendant toute la durée du test qui peut varier entre 15 et 45 jours selon le substrat. Le test est considéré comme terminé lorsque la production de biogaz devient très faible (< 5 mL par bouteille et par jour).

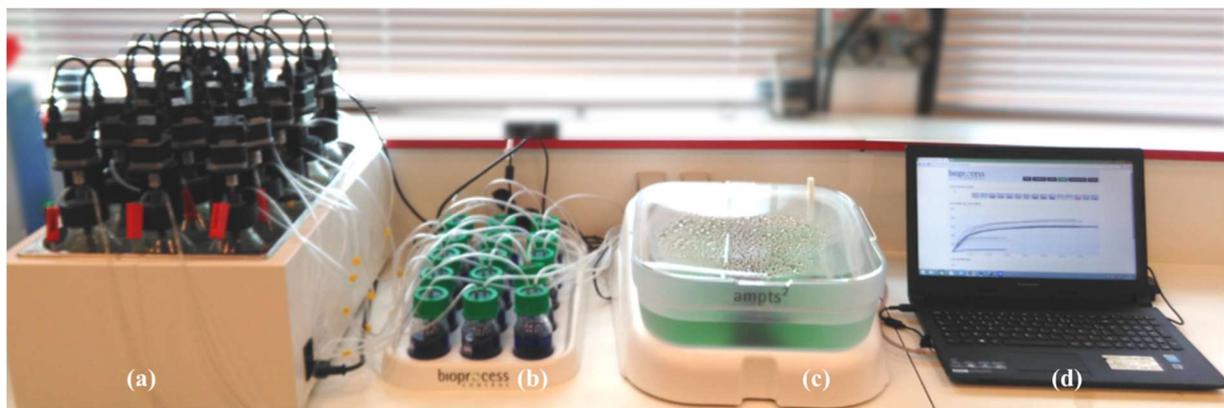


Figure II. 10 : Système AMPTS II : unité d'incubation pouvant contenir jusqu'à 15 réacteurs batch agités (a), unité de fixation du CO_2 (b), unité de mesure du volume de CH_4 (c) et système de contrôle et acquisition (d)

Le système est consisté de trois unités principales :

- 1- L'unité d'incubation (Fig. II.9 a) est un bain marie thermostaté ($37^\circ C$) qui peut contenir jusqu'à 15 bioréacteurs de 0,5 L. Chaque bioréacteur est équipé d'un agitateur rotatif mis en marche de façon séquentielle et destiné à assurer un mélange

suffisant du média (substrat/inoculum) en contrecarrant les phénomènes de décantation / flottation. Le biogaz produit dans chaque bioréacteur passe par un tube reliant l'unité d'incubation à l'unité de fixation du CO₂.

- 2- L'unité de fixation du CO₂ (Fig. II.9 b) est constituée de bouteilles contenant une solution alcaline (80 mL de NaOH 3 M). Le CO₂ présent dans le biogaz est retenu par interaction chimique avec l'hydroxyde de sodium. Seul le méthane (et quelques autres gaz présents à l'état de traces) va donc parvenir dans l'unité de mesure du volume. Un indicateur de pH (thymolphthaléine) est ajouté dans les bouteilles pour contrôler visuellement la capacité de fixation du CO₂.
- 3- L'unité de mesure du volume de méthane produit (Fig. II.9 c et d) : le CH₄ libéré de l'unité précédente est mesuré par un appareil de mesure du volume de gaz (Fig. II.9 c). Cet appareil est un bassin rempli d'eau qui contient 15 clapets immergés. Chaque clapet reçoit le CH₄ en provenance d'un bioréacteur. Le méthane s'accumule sous les clapets, les clapets se soulèvent quand un volume donné est accumulé et une impulsion électrique est alors enregistrée par le système d'acquisition. Le logiciel d'acquisition permet de représenter graphiquement le volume de méthane produit et ainsi de suivre l'évolution de la production cumulée de méthane en temps réel (Fig. II.9 d).

La pression et la température sont également mesurées afin de présenter des résultats en conditions normalisées.

II.3.1.1. *Calculs normalisation du volume de gaz produit dans l'AMPTS-II*

Les valeurs obtenues dans le rapport généré par l'AMPTS-II sont normalisées aux conditions standards : température de 0°C, pression de 1 atm. L'humidité contenue dans le méthane est retranchée à la production de gaz grâce à une relation dérivée de la loi d'Antoine. La normalisation a été faite en appliquant l'équation :

$$V_0 = f_{T,P} \times f_w \times V_{bulle} \quad [II.10]$$

Où V_0 est le volume normalisé, $f_{T,P}$ est le facteur considérant la température et la pression de gaz, f_w est le facteur considérant la teneur en eau dans le gaz, et V_{bulle} est le volume enregistré pour une ouverture de clapet.

Le facteur considérant la température et la pression $f_{T,P}$ a été calculé en utilisant la loi des gaz parfaits afin de décrire les caractéristiques physiques du gaz dans les gammes de température

et de pression utilisées dans le test de digestion anaérobie. $f_{T,P}$ est calculé en appliquant l'équation [II.11] :

$$f_{T,P} = \frac{T_0}{T_{gaz}} \times \frac{p_{gaz}}{p_0} = \frac{273,15}{t_{gaz} + 273,15} \times \frac{(p_{gaz} + 0,6)}{101,32} \quad [II.11]$$

Où T_0 et p_0 sont la température standard (273,15 K ou 0°C) et la pression standard (101,32 kPa ou 1 atm) ; T_{gaz} , t_{gaz} , et p_{gaz} , représentent la température en K, ou °C et la pression de gaz générée dans le réacteur en conditions ambiantes.

Ces valeurs ont été obtenues par les capteurs internes de température et de pression de l'AMPTS II et ils sont mis à jour par chaque soulèvement de clapet. La pression du gaz est la somme de la pression mesurée (exprimée en kPa) et d'un facteur constant de 0,6 correspondant à la pression exercée par la colonne d'eau d'environ 6 cm située au-dessus des clapets (Fig. II.11).



Figure II. 11 : Unité de mesure du volume de CH_4 du système AMPTS II lors de l'ouverture d'un clapet (situé en haut à droite)

Le facteur considérant la teneur en eau dans le gaz f_w a été calculé en utilisant l'équation d'Antoine qui permet une bonne approximation de la pression de vapeur d'eau autour la pression atmosphérique et dans l'intervalle de température de 0 à 100°C. f_w est calculé selon l'équation [II.12] :

$$f_w = 1 - \frac{p_{vap}}{p_{gaz}} = 1 - \frac{10^{8,1962 \frac{1730,63}{233,426 + t_{gaz}}}}{10 \times (p_{gaz} + 0,6)} \quad [II.12]$$

Dans l'équation ci-dessus, la pression de vapeur est supposée proportionnelle au volume de gaz (selon la loi des gaz parfaits). La fraction volumique d'eau est donc équivalente à la

fraction de pression obtenue par le rapport de la pression de vapeur d'eau sur la pression totale. La fraction de gaz sec peut donc être calculée en éliminant la fraction d'eau du gaz humide

En conclusion, la production de gaz est sauvegardée et normalisée en continu par l'AMPTS II avec la compensation de température et de pression en temps réel, selon l'équation [II.12] :

$$V_{0,i} = \frac{273,15}{t_{gaz,i} + 273,15} \times \frac{(p_{gaz,i} + 0,6)}{101,32} \times \left(1 - \frac{10^{8,1962 - \frac{1730,63}{233,426 + t_{gaz,i}}}}{10 \times (p_{gaz,i} + 0,6)} \right) \times V_{bulle} \quad [II.13]$$

Le volume accumulé reporté par l'AMPTS II est calculé en additionnant le volume de gaz pour chaque soulèvement de clapet. Chaque volume ajouté est ajusté pour la pression, la température, et la vapeur d'eau selon l'équation [II.13] :

$$V_{acc,i} = V_{acc,i-1} + \frac{273,15}{t_{gaz,i} + 273,15} \times \frac{(p_{gaz,i} + 0,6)}{101,32} \times \left(1 - \frac{10^{8,1962 - \frac{1730,63}{233,426 + t_{gaz,i}}}}{10 \times (p_{gaz,i} + 0,6)} \right) \times V_{bulle} \quad [II.14]$$

II.3.1.2. *Inoculum*

L'échantillonnage de l'inoculum se fait deux jours avant de lancer le système AMPTS-II pour éviter un stockage de longue durée. L'inoculum utilisé provient de la STEP de Saint Briec. L'installation de digestion anaérobie traite les différentes boues et graisses de la STEP. Elle est constituée de deux digesteurs (primaire et secondaire) en séries.

Le prélèvement de l'inoculum a été fait à la sortie du digesteur primaire. Cette installation de digestion reçoit approximativement $150 \text{ m}^3 \cdot \text{jour}^{-1}$ d'un mélange de boues (primaire, biologique et graisse).

L'inoculum récupéré a été tamisé à $250 \mu\text{m}$ afin d'éliminer les particules qui pouvant bloquer les tubulures du système AMPTS-II. La DCO de l'inoculum a été mesurée et elle est de $0,055 \pm 0,005 \text{ g O}_2 \cdot \text{g inoculum}^{-1}$.

II.3.1.3. *Ratio substrat/inoculum*

Pour le fonctionnement des tests AMPTS-II et pour ne pas masquer la production de biogaz du substrat par celle d'inoculum, il est nécessaire de respecter un certain rapport de DCO

(g DCO substrat / g DCO inoculum). Deux rapports ont été appliqués, un pour les produits frais végétaux (carotte, haricot vert et pomme de terre) et un pour les déchets organiques et le foie de porc.

Les rapports utilisés dans la littérature varie entre 1/1, 1/2 et 1/3 (Carlsson and Schnürer, 2011; Raposo *et al.*, 2012), notre choix du a été fait dans le but de mieux capter l'effet du prétraitement sur la production de biogaz. En diminuant la quantité du substrat par rapport la quantité de l'inoculum, on minimise le risque de masquer l'effet du prétraitement par une grande production de CH₄. Le rapport 1/3 permet également de diminuer la durée des tests BMP.

Pour les produits frais, des essais préliminaires ont été réalisés avec ce rapport 1/3. Lors de ces essais, le système a débordé en raison de la présence de mousse liée à une production de méthane initiale trop intense. D'autres essais ont donc été réalisés et ont permis de retenir le rapport de 1/5,71. Pour les autres substrats, le rapport 1/3 a été choisi.

II.3.2. Plans d'expériences

Afin d'optimiser les essais, des plans d'expériences ont été réalisés. Ceux-ci prennent en compte le nombre de bioréacteurs disponibles.

II.3.2.1. Modèle 5¹

Ce modèle a été construit pour étudier un facteur qui est le traitement CEP. Ce modèle est constitué de cinq niveaux (0, 0,25, 0,5, 0,75 et 1) pour un facteur étudié qui est l'indice de désintégration Z. Trois bioréacteurs de l'AMPTS II ont été mobilisés pour chaque niveau, ce qui occupe l'ensemble des 15 bioréacteurs. La production de l'inoculum seul a été mesuré séparément dans un bioréacteur thermostaté (37°C). Ce modèle a été appliqué pour deux substrats : le marc de raisin, et l'ensilage de maïs.

II.3.2.2. Modèle 3²

Ce modèle a été construit pour étudier deux facteurs, le traitement CEP et la taille de particules. Ce modèle est constitué de trois niveaux pour chaque facteur (0, 0,5, et 1). Les figures II.10 et II.11 représentent la répartition des points dans l'espace expérimental où chaque axe représente un facteur. Les conditions extrêmes des facteurs (points rouges) ont été dupliquées. Ainsi pour réaliser ce plan d'expériences, 13 bioréacteurs ont été utilisés. Deux

bioréacteurs ont aussi été utilisés comme témoins : un pour mesurer la production de l'inoculum seul et l'autre pour mesurer la production du jus des échantillons.

Quatre autres essais ont utilisé ce modèle afin d'étudier les facteurs « traitement CEP » et « Broyage » (Fig. II.12) : 1) Haricots verts avec jus, 2) Carotte avec jus, 3) Foie de porc, et 4) Foie de porc après hygiénisation.

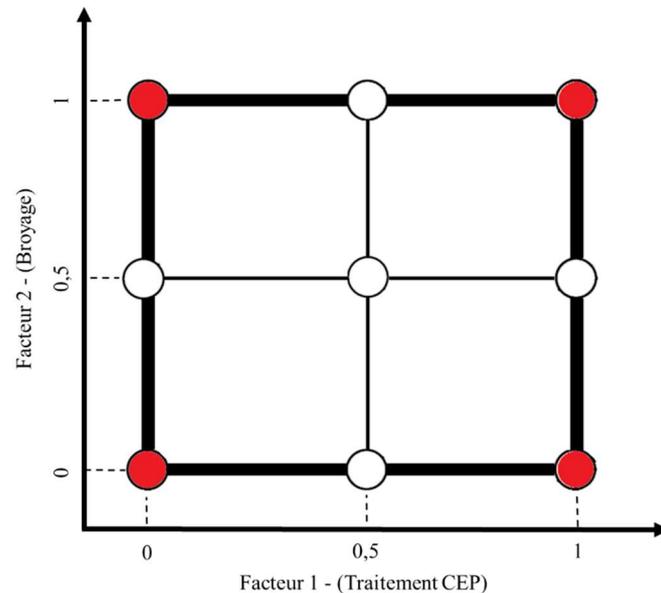


Figure II. 12 : Représentation des points expérimentaux selon le plan du modèle 3^2 pour les facteurs (Traitement CEP / Broyage) (les points rouges sont les points dupliqués)

Ce modèle a également été utilisé afin d'étudier l'effet du substrat en remplaçant le facteur « broyage » par le facteur « substrat ». Pour cet essai, trois substrats ont été étudiés : le gazon (tonte de pelouse), l'ensilage de maïs et le refus de tamisage d'abattoir de porcs (Fig. II.13).

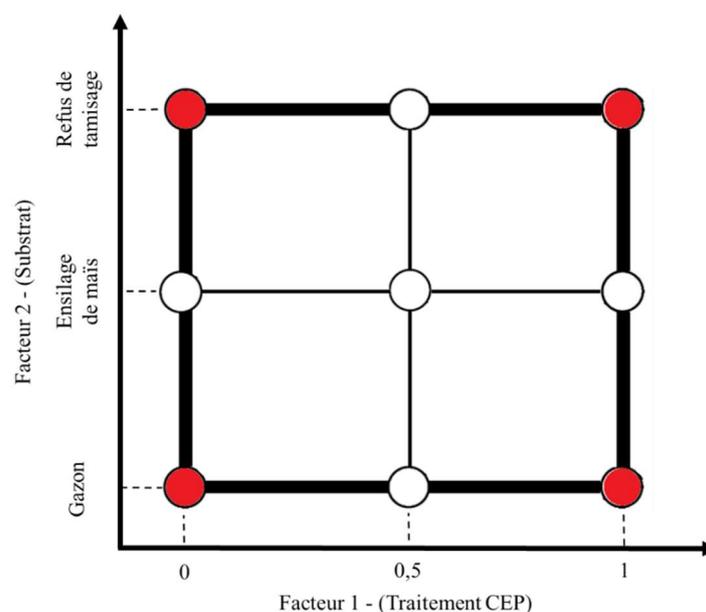


Figure II. 13 : Représentation des points expérimentaux selon le plan du modèle 3^2 pour les facteurs (traitement CEP / Substrat) (les points rouges sont les points dupliqués)

II.3.2.3. *Modèle 2³*

Ce modèle a été construit pour étudier trois facteurs, le traitement CEP, la température du traitement d'échantillon et le type de substrat. Ce modèle est constitué de deux niveaux pour chaque facteur (0 et 1). La figure II.14 représente la répartition des points dans l'espace expérimental où chaque axe représente un facteur.

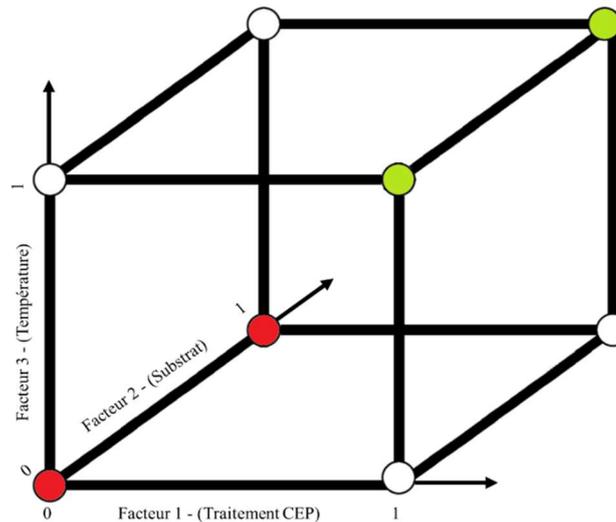


Figure II. 14 : Représentation des points expérimentaux selon le plan du modèle 2³ pour les facteurs (traitement CEP / Substrat / température), les points rouges ont été dupliqués et les verts tripliqués

Parmi les huit points principaux produits par ce modèle, deux points ont été dupliqués afin de se focaliser sur les conditions extrêmes des facteurs appliqués (points rouges), et deux points ont été tripliqués pour examiner l'effet de la température de traitement sur l'effet du traitement CEP (points verts). Les points principaux et les répliqués occupent 14 bioréacteurs ce qui laisse un bioréacteur pour mesurer la production de l'inoculum.

II.3.3. *Modélisation des courbes de production du biogaz*

Les résultats obtenus par le système AMPTS-II peuvent être utilisés pour estimer la constante globale d'hydrolyse k_h et La production maximale de méthane BMP_0 par un modèle du premier ordre représenté par l'équation :

$$BMP_t = BMP_0 \cdot (1 - e^{(-k_h \cdot t)}) \quad [II.15]$$

où :

BMP_t est la production du méthane à l'instant t ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ kg DCO}^{-1}$) ou ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ kg MV}^{-1}$).

BMP_0 est la production maximale du modèle ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ kg DCO}^{-1}$) ou ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ kg MV}^{-1}$).

k_h est le facteur d'hydrolyse ou constante d'hydrolyse (jour^{-1}).

t est le temps (jour).

II.3.4. Analyse des variances des plans d'expériences

Les résultats modélisés du potentiel méthanogène sont ensuite traités statistiquement par analyse de variance (ANOVA). Ces analyses ont été faites à l'aide d'un logiciel (Statgraphics 5.1 plus, Statpoint technologies Inc., Warrenton, États-Unis).

II.3.5. Estimation de la rentabilité énergétique

La rentabilité énergétique du traitement CEP a été estimée par le rapport entre l'énergie consommée par le traitement (W_{CEP}) et l'énergie pouvant être générée par le méthane supplémentaire produit grâce au traitement (W_{CH4+}). W_{CH4+} est calculé en prenant en compte le pouvoir calorifique inférieur du méthane PCI = 9,94 kWh·Nm⁻³. Le calcul du rapport de rentabilité énergétique est présenté sous la forme :

$$\text{Rapport de rentabilité énergétique} = \frac{W_{CH4+}}{W_{CEP}} \quad [II.16]$$

Le traitement CEP est considéré énergétiquement rentable lorsque le rapport est supérieur à 2,5.

Dans le cas où un équipement électrique est utilisé lors la préparation de l'échantillon, l'énergie consommée par le broyage (W_{br}) a été prise en compte et l'équation [II.16] devient la suivante :

$$\text{Rapport de rentabilité énergétique} = \frac{W_{CH4+}}{W_{CEP} + W_{br}} \quad [II.17]$$

II.4. Étude des effets des traitements électriques sur le séchage des digestats

En complément du traitement CEP, l'effet d'un traitement par micro-ondes et par congélation-décongélation sur le séchage des digestats a été évalué. Trois méthodes de séchage ont été utilisées : l'étuve, le séchage par rayonnement et le séchage par convection.

II.4.1. Digestats

Pour notre étude, deux digestats ont été utilisés. Le premier digestat (FH) est d'origine agricole et provient d'une fosse d'hydrolyse d'un centre de méthanisation (Gaec des moulins

de Kerollet, Arzal, France). Cette fosse se situe avant le digesteur, les intrants de cette station à la ferme sont un mélange de fumier, de lisier et d'un sous-produit de l'industrie agroalimentaire (le lactosérum), ainsi qu'une quantité de marc de pomme et de l'ensilage de maïs récoltés à la ferme. Le deuxième digestat (SD) est d'origine territoriale et provient de la sortie du digesteur d'un centre de méthanisation (IDEX - Geotexia, Saint-Gilles du Mené, France). Les intrants sont des lisiers de porcs provenant de différentes exploitations et de co-produits issues d'entreprises agroalimentaires locales (abattoirs ...).

Le choix des digestats a été fait afin d'examiner l'influence de différents niveaux de digestion anaérobie sur l'efficacité des prétraitements lors du séchage de ces digestats : un produit partiellement digéré (digestat FH) et un autre totalement digéré (digestat SD).

Les deux digestats ont été centrifugés avant l'étape de séchage à l'aide d'une centrifugeuse (Multifuge 1s, Heraeus, Hanau, Allemagne) pendant 20 minutes à 4000 tours/min (3363 g). Après cette étape, la fraction chargée en particules solides (culot) a été récupérée et homogénéisée avant prélèvement des échantillons (Fig. II.15).

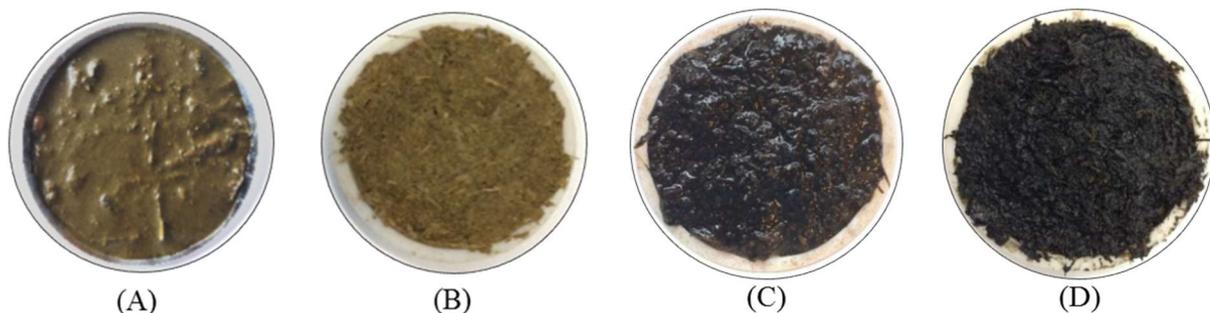


Figure II. 15 : (A) Digestat FH non centrifugé, (B) digestat FH centrifugé, (C) digestat SD non centrifugé et (D) digestat SD centrifugé

Du fait de la structure pâteuse du digestat et afin d'avoir des dimensions identiques pour chaque essai, nous avons conçu et fabriqué des coupelles en polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Fig. II.14). Ces coupelles ont été utilisées pour garantir une géométrie identique des échantillons. Leur diamètre extérieur est de 50 mm, le diamètre intérieur est de 45 mm, et la profondeur est de 5 mm. La masse d'échantillon centrifugé contenue dans une coupelle est de $10,5 \pm 0,08$ g.

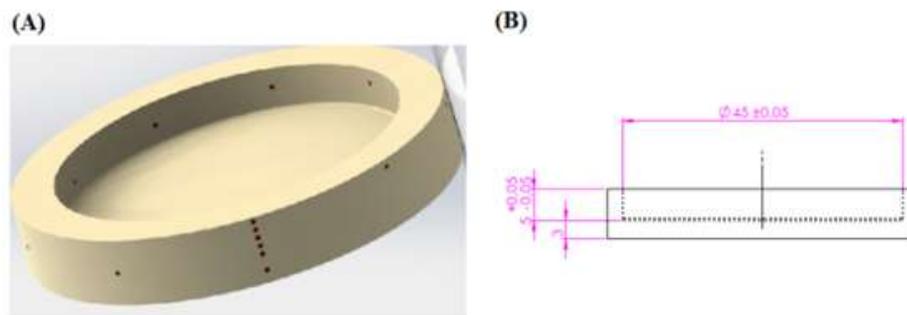


Figure II. 16 : (A) Coupelle utilisée pour la mise en forme d'échantillon, (B) Dimensions de la coupelle

L'humidité en base sèche (M) en ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{gMS}^{-1}$) est calculée selon l'équation :

$$M = \frac{m_{(t)} - m_s}{m_s} \quad [II. 18]$$

Où $m_{(t)}$ est la masse de l'échantillon (g) mesurée au cours du temps et m_s est la masse de matière sèche (MS) (g) obtenue après passage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures selon la norme NF ISO 11465.

Pour représenter les cinétiques de séchage et afin de calculer les paramètres du modèle utilisé, une teneur en eau adimensionnelle (ω) est obtenue à partir de l'équation :

$$\omega = \frac{M_{(t)} - M_e}{M_i - M_e} \quad [II. 19]$$

Où $M_{(t)}$ est l'humidité en base sèche pendant le séchage ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{gMS}^{-1}$) ; M_i est l'humidité initiale de produit ; M_e est l'humidité à l'équilibre. Pour le calcul de M_e , les échantillons ont été placés à l'étuve à la température de séchage choisie (40 à 70°C), dans un dessiccateur contenant de l'hydroxyde de silicium $\text{Si}(\text{OH})_4$ (produit fortement hygroscopique communément appelé « silica gel »).

II.4.2. Séchage par convection naturelle

Avec la méthode traditionnelle à l'étuve, l'échantillon est séché par convection naturelle. L'étuve (Modèle 600, Memmert, Schwabach, Allemagne) réglée à la température de séchage souhaitée (précision $\pm 2^\circ\text{C}$) a été utilisée pour déterminer les cinétiques de séchage des digestats. La masse de l'échantillon a été mesurée de façon discontinue en utilisant une balance de précision (Acculab, ALC-110.4, précision $\pm 1\cdot 10^{-4}$ g, Sartorius, Göttingen, Allemagne). Afin d'obtenir un maximum de précision au début des cinétiques de séchage, les échantillons ont été pesés toutes les 10 min pendant les deux premières heures, puis toutes les 30 min pendant 4 heures, et enfin, toutes les heures jusqu'au la stabilisation de la perte de masse. Les essais ont été quadruplés.

II.4.3. Séchage par rayonnement

L'analyseur d'humidité MA45 (Sartorius, Göttingen, Allemagne) est, selon le constructeur, destiné à déterminer de manière rapide, simple, et fiable le taux d'humidité de produits liquides, pâteux et solides selon le principe de la thermogravimétrie et le séchage par rayonnement (Fig. II.17).

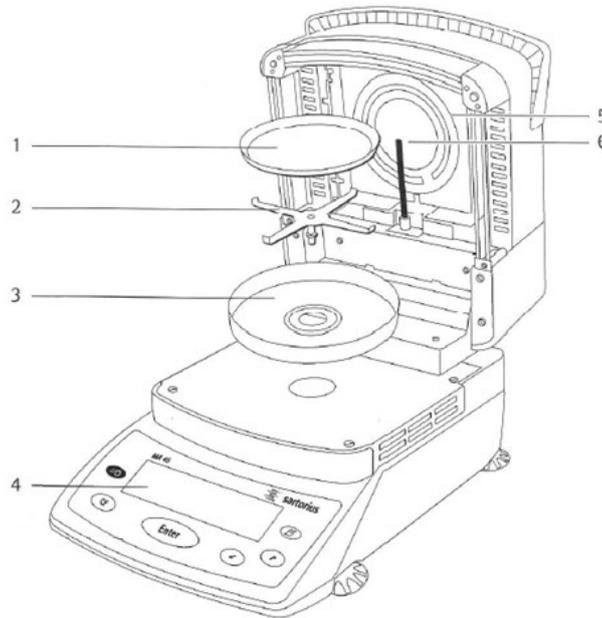


Figure II. 17 : Balance infrarouge MA45 et sa composition, (1) coupelle métallique, (2) support de coupelle, (3) Anneau de protection anti-vent, (4) afficheur, (5) unité céramique chauffante, et (6) sonde de température

Les rayons infrarouges pénètrent en grande partie à l'intérieur de l'échantillon où ils se transforment en énergie calorifique (Fig. II.18). Bien entendu, des phénomènes de convection naturelle prennent place au voisinage de l'échantillon et contribuent au séchage.

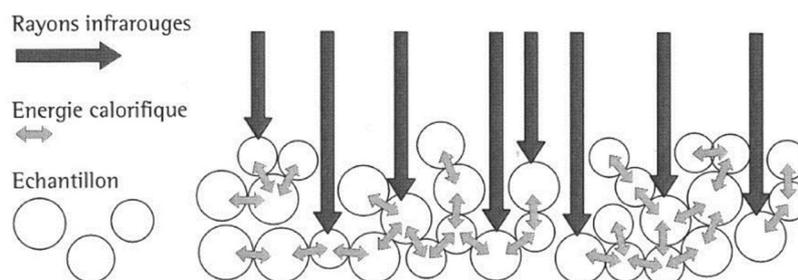


Figure II. 18 : Principe du séchage de la balance infrarouge

Les paramètres qui ont été réglés sur la thermo-balance sont :

- Température de chauffage : de 40 à 60°C
- Programme de chauffage : dessiccation standard
- Fin de l'analyse : durée de 99 min par cycle – (11 heures au total pour chaque essai)

- Démarrage de l'analyse : après fermeture de la chambre
- Température de veille (température maintenue en fin de cycle) : identique à la température de chauffage choisie.

La figure II.19 représente le système de séchage par rayonnement utilisant la balance infrarouge MA45 relié à un système d'acquisition afin d'enregistrer les données de perte de masse au cours du séchage (10 points par minute).

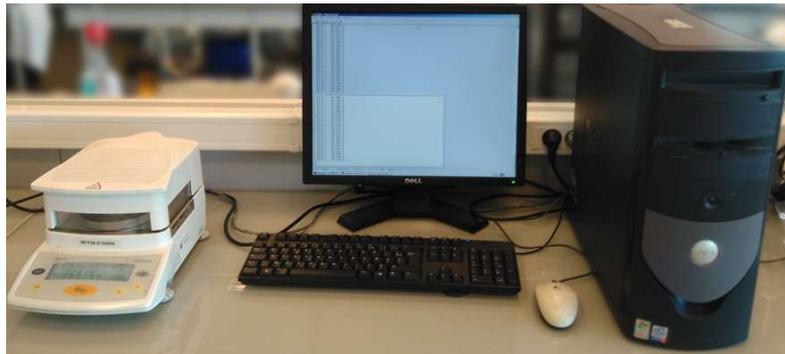


Figure II. 19 : Système de séchage par rayonnement avec la balance infrarouge MA45 et un système d'acquisition

II.4.4. Séchage par convection

Un prototype de sécheur type jet d'air impactant (CIMS groupe, Sablé sur Sarthe, France) a été utilisé. Neuf coupelles sont placées simultanément sur le tapis de séchage. La longueur des buses à fentes rectangulaires utilisées est de 127 mm et leur largeur est de 3,3 mm (Fig. II.20).

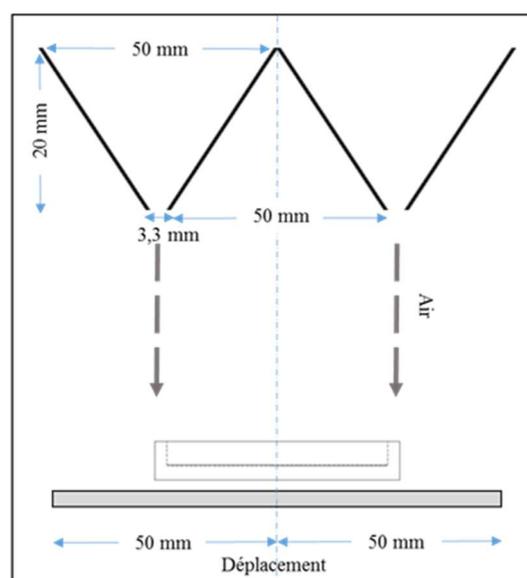


Figure II. 20 : Dimensions et formes des buses et du tapis de séchage du prototype de sécheur type jet d'air impactant utilisé (CIMS groupe, Sablé sur Sarthe, France)

Le séchage a été réalisé à la température modérée 40°C en utilisant six vitesses d'air (25, 60, 80, 100, 135 et 180 m·s⁻¹). Les vitesses d'air indiquées sont des vitesses obtenues par calcul à partir du débit d'air global et de la surface totale ouverte des fentes des buses.

Un système de jet d'air impactant avec une zone de transition de jet libre perpendiculaire à la surface (Fig. II.21) induit une variation spatiale importante des vitesses d'air locales au voisinage des échantillons impactés. Dans notre cas, le tapis de support des coupelles est en mouvement ce qui provoque également, pour une coupelle donnée, une variation cyclique de la position des coupelles sous les buses.

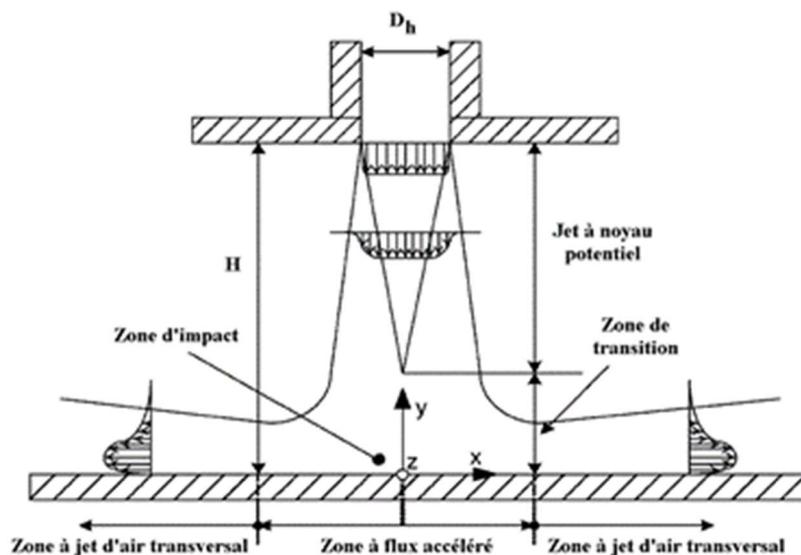


Figure II. 21 : Représentation schématique des vitesses d'air en sortie d'une buse. H : distance entre le tapis et l'ouverture de la buse ; D_h largeur de la buse (Lanoiselle et al., 2004)

II.4.5. Méthodologie de séchage par convection d'air

Le sécheur a été mis en route 30 minutes avant le démarrage des essais afin d'obtenir des conditions (température de séchage et vitesse d'air) stables. La température ambiante ($21 \pm 2^\circ\text{C}$) et l'humidité relative de l'air ambiant ($57 \pm 3\%$) dans le laboratoire ont été mesurées.

Neuf coupelles sont placées successivement sur le tapis du sécheur avec un décalage de temps d'une minute. La masse totale de chaque échantillon a été mesurée de façon discontinue en utilisant la même balance que pour le séchage à l'étuve (§ II.4.2).

La durée du séchage du digestat est comprise entre 5 et 12 heures selon la vitesse d'air appliquée. La masse des échantillons a été mesurée comme pour le séchage à l'étuve, à savoir, toutes les 10 min pendant les deux premières heures, puis toutes les 30 min pendant 4 heures,

et enfin, toutes les heures jusqu'à la fin du séchage. La teneur en eau ω a été calculée par l'équation [II.19].

II.4.6. Prétraitements

Pour le traitement CEP, les digestats centrifugés ont été placés dans un cylindre plastique afin de maintenir les dimensions de l'échantillon lors du traitement CEP. Les dimensions de ce cylindre sont de 2,2 cm de diamètre et de 3 cm de hauteur (Fig. II.22).



Figure II. 22 : Cylindre plastique pour la mise en forme de l'échantillon

Le protocole du traitement appliqué est le suivant : une intensité de champ $E = 833,3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, une durée d'impulsions $t_i = 50 \mu\text{s}$, une fréquence de répétition $f = 30 \text{ Hz}$, la durée d'un train de 10 s, un nombre de train $N = 5$, et un temps de repos de 5 min, ce qui donne un temps efficace de traitement $t_{CEP} = 0,075 \text{ s}$ et une énergie injectée située dans la gamme de $450 - 480 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Selon ce protocole, la température de l'échantillon à la fin du traitement n'a pas dépassé 40°C , ce qui représente une élévation totale de température d'environ 15°C . Cette température est mesurée avec un thermocouple (CA 863 KAT thermomètre, Chauvin Arnoux, Paris, France).

L'effet du chauffage ohmique (CO) sur la cinétique de séchage a également été évalué. Ce chauffage a été induit en appliquant un protocole de traitement CEP identique mais en éliminant le temps de repos, ce qui s'est traduit par une température de l'échantillon à la fin du traitement de $75 \pm 2^\circ\text{C}$ (pas d'isolation thermique du cylindre contenant l'échantillon).

Après l'étape de mise en forme des échantillons dans les coupelles, les coupelles ont été emballés dans un film étirable (Film étirable 3 en 1 spécial micro-ondes, Sphère France, Paris, France) afin de réduire au maximum les pertes de masse par évaporation d'eau lors du traitement par micro-ondes (Microwave ME82V – 800 W / 2450 MHz - Samsung - Malaisie).

Pour évaluer l'augmentation de la température lors du traitement par micro-ondes, différentes énergies ont été appliqués sur les deux digestats et sur l'eau en utilisant la puissance de 100 W (Fig. II.23 a) et 300 W (Fig. II.23 b).

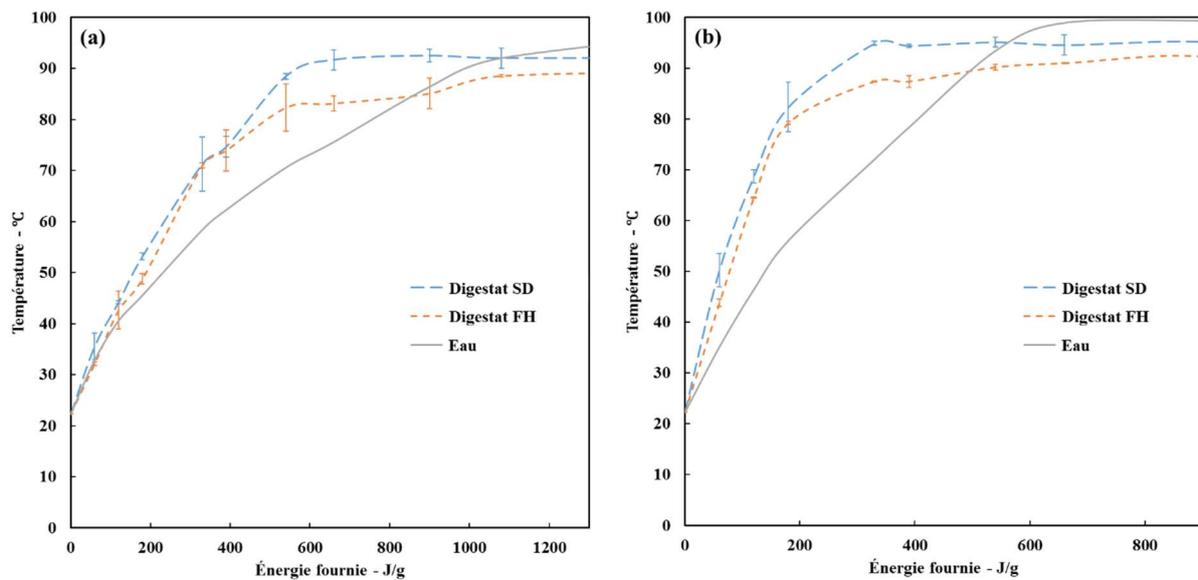


Figure II. 23 : Évolution de la température de l'échantillon lors du traitement par microondes en fonction de l'énergie injectée pour l'eau, le digestat primaire de fosse d'hydrolyse (FH) et le digestat final de sortie de digesteur (SD) - (a) 100 W et (b) 300 W

D'après la figure II.23, dans le cas de l'eau, notre référence, plus la puissance appliquée est importante, plus la température augmente rapidement en fonction de l'énergie fournie. Par rapport à l'eau, la température des deux digestats (SD, FH) augmente plus rapidement quel que soit l'énergie fournie (Fig. II.23 a et b). Cette évaluation sert à calibrer le traitement par microondes et l'augmentation de température induite.

La puissance du four micro-ondes étant fixée à 100 W, l'énergie injectée est réglée par le temps du traitement. Après le traitement, la température des échantillons est de $70 \pm 5^\circ\text{C}$. Avant de procéder au séchage, les échantillons sont refroidis à température ambiante (pendant environ 1 heure).

Pour la congélation-décongélation, les digestats centrifugés ont subi trois cycles successifs de congélation à -18°C et décongélation à température ambiante. Avant le séchage, les échantillons décongelés ont été bien homogénéisés.

Afin d'évaluer la significativité des différences entre les échantillons non traités et traités par les différents prétraitements, le test HSD de Tukey (*Tukey's Honest Significant Difference test*) a été réalisé en utilisant le logiciel SPSS (IBM corporation, New York, États unis).

II.4.7. Modélisation mathématique des courbes de séchage

La seconde loi de Fick (équation II.20) permet de décrire la diffusion de l'eau à l'intérieur d'un matériau en fonction du temps (t) et des dimensions caractéristiques (x) de l'échantillon :

$$\frac{d\omega}{dt} = D_{eff} \frac{d^2\omega}{dx^2} \quad [II. 20]$$

D_{eff} est la diffusivité effective ($m^2 \cdot s^{-1}$) et caractérise, la diffusion de l'eau pour un matériau donné. La solution analytique (équation II.21) proposée par (Crank, 1979) permet d'identifier D_{eff} et ainsi, dans notre cas, de modéliser la cinétique de séchage du digestat sous l'influence de différentes vitesses d'air à 40°C.

$$\omega = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{1}{(2n'+1)} e^{\left(\frac{-(2n'+1)^2\pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right)} \quad [II. 21]$$

Dans cette solution analytique, ω apparaît comme une fonction d'une série d'exponentielles avec un seul paramètre D_{eff} . L représente l'épaisseur des échantillons lors du séchage et n est le nombre de termes que l'on prend en compte pour l'identification de D_{eff} . Dans de nombreux cas, on se limite à une seule exponentielle ($n = 0$). La représentation graphique de $\ln \omega$ en fonction du temps conduit alors à une droite. En prenant quelques précautions pour les points expérimentaux obtenus en début et en fin de séchage, le calcul de la pente de cette droite permet de déterminer D_{eff} .

Dans notre cas, les courbes de ω en fonction du temps ont été ajustées en utilisant le module de régression non-linéaire du logiciel MATLAB (Mathworks, Meudon, France) pour $n = 0, 1$ et 2. Les paramètres opératoires pour démarrer le calcul sont les suivants : valeur initiale de D_{eff} égale à $1 \cdot 10^{-9} m \cdot s^{-1}$, le nombre maximal d'itération est fixé à 400 et le critère de convergence est pris égal à $1 \cdot 10^{-9}$.

Dans ces conditions, l'influence du nombre d'exponentielles sur le calcul de D_{eff} a ainsi pu être observé. Bien entendu, nous considérons ici que D_{eff} est constant durant l'ensemble du traitement et nous négligeons les phénomènes de contraction et de fracturations de l'échantillon (observés visuellement en fin de séchage). La qualité du modèle a été évaluée en calculant différents paramètres statistiques comme le biais (RSS), la valeur moyenne quadratique ($RMSE$), la valeur du chi^2 (χ^2) en plus du coefficient de régression linéaire (R^2) classiquement utilisé. Ces paramètres ont été calculés de la manière suivante (équations II.22 à 25) :

$$RSS = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2 \quad [II. 22]$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2} \quad [II. 23]$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2}{N - p} \quad [II. 24] \quad R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (f(x_i) - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad [II. 25]$$

où N est le nombre de mesures, y_i la valeur mesurée, $f(x_i)$ la valeur prédite, \bar{y}_i la moyenne des valeurs mesurées et p le degré de liberté ($p = 1$).

Chapitre III :

Désintégration cellulaire par les champs électriques pulsés CEP

Sommaire

III. Chapitre III : Désintégration cellulaire par CEP	122
III.1. Désintégration cellulaire des produits frais.....	122
III.1.1. Effet de l'intensité du champ sur la désintégration cellulaire.....	122
III.1.2. Effet de la taille de particules.....	126
III.1.3. Effet d'une étape de préchauffage	131
III.1.4. Consommation énergétique du traitement des produits frais.....	133
III.2. Désintégration cellulaire de différents types de déchets organiques	138
III.2.1. Consommation énergétique du traitement des déchets organiques par CEP	141
III.3 Conclusion	142

III. Chapitre III : Désintégration cellulaire par CEP

Depuis les travaux initiaux de Hülshager *et al.* (1983), la technologie des CEP et le phénomène de désintégration cellulaire ont été largement étudiés dans le domaine agro-industriels. L'efficacité de cette technologie pour améliorer de nombreux procédés tels que le pressage et le séchage des produits agroalimentaires a été montrée par plusieurs études (Barba *et al.*, 2015; Lebovka *et al.*, 2011). Ce chapitre est consacré à l'évaluation de l'effet du traitement CEP sur différents substrats biodégradables en anaérobiose et présumés sensibles au champ électrique. Dans cet objectif, le suivi de l'électroporation et des modifications des substrats sera fait par mesure de la conductivité électrique au cours du traitement (§ I.3.1.4).

En effet, les pores formés dans la membrane cellulaire libèrent des matières intracellulaires (qui sont composées d'éléments conducteurs) vers le milieu extracellulaire. Une conductivité électrique plus élevée est alors attendue lors de la désintégration cellulaire (Ben Ammar, 2011; Lebovka *et al.*, 2002; Rogov et Gorbatov, 1974). D'autre part, deux autres paramètres, la taille des particules et la température, seront étudiés sur les produits frais dans le but d'examiner leurs effets sur la désintégration cellulaire et l'efficacité du traitement CEP.

Enfin, une évaluation de la consommation énergétique du traitement CEP, selon le type et l'état du substrat, sera menée. En effet, les substrats sont destinés à être digérés en anaérobiose pour produire du méthane et, *in fine*, de l'énergie. Dans le cadre d'un bilan énergétique, cette donnée doit donc être évaluée pour définir les conditions de traitement CEP.

III.1. Désintégration cellulaire des produits frais

Comme présenté dans le chapitre matériel et méthodes, différents produits frais ont été traités par CEP. Ces produits frais sont trois produits végétaux (carotte, haricots verts, et pomme de terre), et un produit d'origine animale, le foie de porc. Ces produits sont des intrants « classiques » des méthaniseurs industriels qui collectent des substrats auprès des industries agro-alimentaires. Sur ces produits, les effets de l'intensité de champ appliqué ($V \cdot cm^{-1}$), de la taille des particules et des traitements thermiques sur la désintégration cellulaire ont été étudiés.

III.1.1. Effet de l'intensité du champ sur la désintégration cellulaire

Pour les produits végétaux, la gamme d'intensité de champ appliqué n'a pas dépassé les $500 V \cdot cm^{-1}$. Le choix de cette gamme s'est fait en se basant principalement sur plusieurs

études réalisées sur des produits de même type (Bazhal et Vorobiev, 2000; Lebovka *et al.*, 2011). Nous avons, bien entendu, également pris en compte les caractéristiques de notre système de traitement CEP (§ II.2) qui imposent certaines limitations. Ces études ont mis en évidence qu'il existait une intensité optimale de désintégration des produits qui correspond à des pertes énergétiques minimales en limitant, en particulier, les pertes dues au chauffage ohmique (Bazhal et Vorobiev 2000).

Pour les produits végétaux, l'intensité optimale du champ varie entre 200 et 1100 $V \cdot cm^{-1}$ en fonction de la nature du produit à traiter (Bazhal et Vorobiev 2000). Pour la carotte et la pomme de terre, Lebovka *et al.* (2002) ont déterminé que l'intensité optimale se situe autour de 400 $V \cdot cm^{-1}$. Ben Ammar (2011) a appliqué l'intensité de 500 $V \cdot cm^{-1}$ pour le traitement des haricots verts.

Dans notre étude et afin d'évaluer l'effet de l'augmentation de l'intensité du champ appliqué, quatre intensités de champ ont été testées (100, 300, 400, et 500 $V \cdot cm^{-1}$) sur les haricots verts coupés en pièces de $1,1 \pm 0,1$ cm (niveau G_0) en ajoutant du jus préparé à partir du même produit. La figure III.1 représente l'évolution de l'indice de désintégration Z au cours du traitement CEP en fonction du nombre de trains appliqués pour les 4 intensités choisies avec une durée d'impulsion (t_i) de 50 μs et une fréquence de répétition (f) de 24 Hz (rappelons que chaque train à une durée de 10 s).

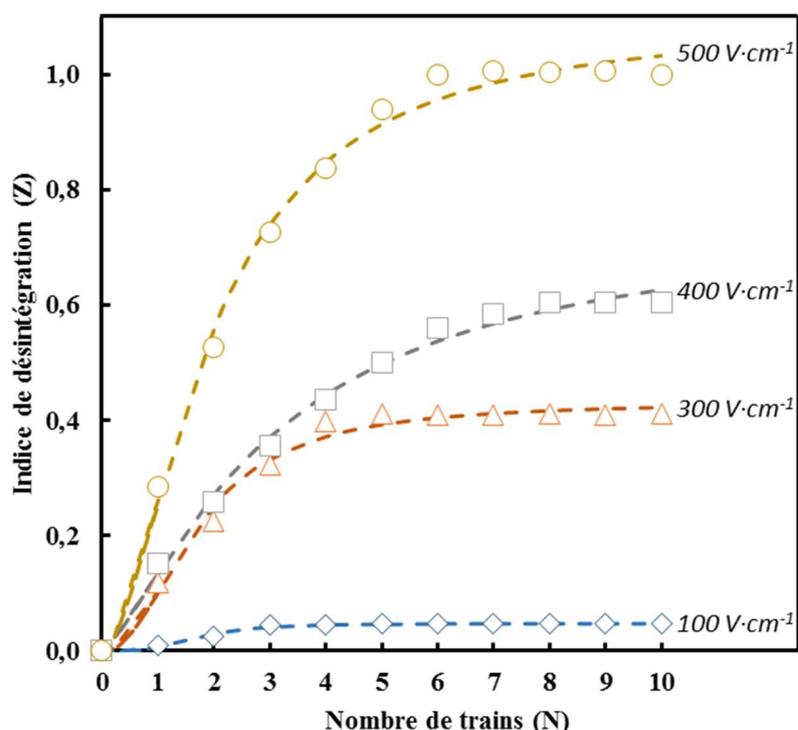


Figure III. 1 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour les haricots verts (pièces de $1,1 \pm 0,1$ cm) en appliquant quatre intensités de champ (100, 300, 400, et 500 $V \cdot cm^{-1}$) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales)

L'évolution de l'indice Z tend vers un plateau Z_∞ et présente une allure de type « logarithmique » conforme au modèle en double inverse par rapport à la constante de temps τ présenté au § II.2.2.1 [$Z_t = Z_\infty \cdot (1 - 1/(1 + (N/\tau)^k))$]. On constate que la pente initiale de Z augmente avec l'augmentation de l'intensité appliquée ce qui rend compte d'une meilleure efficacité du traitement pour les intensités les plus grandes. Les différences entre les 4 intensités testées sont les plus visibles lorsque l'on observe la valeur du plateau. Cette dernière augmente également avec l'intensité.

Pour le cas des haricots verts qui nous préoccupe ici, la désintégration totale Z_I ($Z_\infty = 1$) a été obtenue avec l'intensité de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ en appliquant 6 trains. Ce traitement correspond à une durée effective d'application des CEP de 72 ms. À $400 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, le plateau peut-être détectée après 8 trains et correspond à une électroporation partielle des haricots ($Z_\infty = 0,6$). À $300 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, on retrouve un plateau pour 6 trains et la valeur de Z_∞ se réduit à environ 0,4. Pour $100 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, nous pouvons considérer que les CEP n'ont pas d'effet.

D'après la figure III.1, il peut être observé que le niveau de perméabilisation cellulaire s'améliore quand l'intensité de champ est plus importante. L'électroporation est une des hypothèses qui peut expliquer l'efficacité des CEP sur l'évolution de l'indice de désintégration (Barbosa-Canovas *et al.*, 1999; Barbosa-Cánovas et Altunakar, 2006). L'accélération de la perméabilisation induite par l'augmentation de l'intensité du traitement (E en $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) est en accord avec la théorie de l'électroperméabilisation. Ce qui a été confirmé par des études sur d'autres produits végétaux comme l'oignon et la pomme de terre (Asavasanti *et al.*, 2010; Lebovka *et al.*, 2002).

Il faut noter que le modèle utilisé (représenté en traits interrompus courts sur la figure III.1) ne rend pas correctement compte de l'apparition des plateaux à 400 et $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Il est néanmoins intéressant de discuter des valeurs comparées des paramètres pour les 3 intensités les plus élevées (Tab. III.1).

Tableau III. 1 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des haricots verts traités à différentes intensités (Eq. II.6)

$$Z_t = Z_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + (N/\tau)^k}\right)$$

Intensité $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$	Z_∞	k	τ	Erreur ²
100	0,048	3,47	1,75	$4,04 \cdot 10^{-5}$
300	0,432	2,16	1,73	$2,33 \cdot 10^{-3}$
400	0,751	1,38	3,05	$2,20 \cdot 10^{-3}$
500	1,095	1,74	1,97	$5,94 \cdot 10^{-3}$

On constate ainsi que les valeurs prédites pour Z_{∞} sont proches de celles déterminées visuellement à l'exception de $400 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ où un écart d'environ 25% est constaté (0,75 contre 0,6). Pour cette intensité, il aurait probablement fallu prolonger le traitement pour réellement conclure sur la valeur de Z_{∞} .

Le tableau III.2 illustre les paramètres appliqués afin de réaliser deux niveaux de désintégration cellulaire avec le champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les niveaux $Z_{0,5}$ et Z_1 ont été déterminées avec l'aide de la figure III.1. Ces deux niveaux correspondent à 50% et 100 % de perméabilisation cellulaire respectivement selon les conductivités électriques mesurées. Les paramètres indiqués dans le tableau III.1 sont le nombre de trains (N), le nombre d'impulsions (n) et le temps spécifique du traitement (t_{CEP}). Pour $Z_{0,5}$, N a été déterminé graphiquement comme égale à 2 ce qui est parfaitement en accord avec le modèle ($Z_{0,5}$ correspond à $\tau = N$ et donc à 1,97). Compte-tenu de l'application d'un nombre entier de trains, nous verrons, qu'au regard de la variabilité des échantillons, l'électroporation effective obtenue lors des essais reportées dans le chapitre 4 de ce mémoire ne correspondront pas toujours exactement à une électroporation de 50 ou 100%.

Tableau III. 2 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour les haricots verts sous forme des pièces de $1,1 \pm 0,1 \text{ cm}$ (niveau G_0) avec une durée d'impulsion de $50 \mu\text{s}$, une fréquence de 24 Hz, et une intensité de champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$

Substrat	Traitement (Z)	Nombre de trains (N)	Nombre d'impulsions (n)	t_{CEP} (s)
Haricots verts	$Z_{0,5}$	2	480	0,024
	Z_1	6	1440	0,072

Le temps spécifique de traitement (t_{CEP}) a été calculé selon l'équation suivante :

$$t_{CEP} = n \cdot N \cdot t_i \quad [III. 1]$$

Ben Ammar (2011) a atteint le niveau $Z_{0,5}$ pour les haricots verts avec un temps spécifique t_{CEP} de 0,1 s. Dans notre cas, le niveau $Z_{0,5}$ a été atteint avec un t_{CEP} plus court égal à 0,024 s. Cette accélération de la désintégration cellulaire peut être expliquée par des échantillons différents et par le protocole d'application des CEP. Le recours à une évaluation relative du traitement (en termes de pourcentage d'électroporation) prend donc tout son sens. Ainsi dans le travail de thèse de Ben Ammar (2011), les haricots verts ont été coupés en bâtonnets puis empilés en fagots afin d'avoir des cylindres de 2,6 cm de diamètre et de 0,8 à 0,9 cm de hauteur. Le tout a été légèrement compressé au moment de l'application des CEP. Par contre, dans notre étude, les haricots verts (pièces de 1,1 cm) ont été mis dans la cellule de traitement

qui a un diamètre de 6,5 cm. La cellule a été remplie jusqu'à 5 cm de hauteur et les zones vides entre les pièces ont été remplies par le jus préparé du même produit.

Cette différence de mode opératoire entraîne des conductivités électriques initiales différentes de l'échantillon. En effet la conductivité électrique est liée aux dimensions de l'échantillon et à la distance entre les électrodes (§ II.2.2.1). La diminution du temps de traitement nécessaire pour atteindre le niveau $Z_{0,5}$ peut être liée à l'ajout de jus. En effet, cet ajout optimise le contact entre le substrat et les électrodes pendant le traitement améliorant ainsi le passage du champ électrique dans le substrat.

III.1.2. Effet de la taille de particules

Le broyage et le changement de la taille des particules sont des modes de préparation de l'échantillon à traiter. Ce mode opératoire est considéré comme un méthode de désintégration cellulaire des produits solides (Ward, 2012). Afin d'évaluer l'effet du broyage sur l'efficacité de la perméabilisation cellulaire induite par le traitement CEP, deux produits frais de deux origines différentes (végétale et animale) ont été choisis, ces deux produits sont la carotte et le foie de porc.

III.1.2.1. Effet de la taille de particules sur la désintégration cellulaire d'un produit frais végétal

Afin d'examiner l'impact de la taille des particules sur l'évolution de la désintégration cellulaire, la carotte broyée selon trois niveaux, G_0 = cubes de 1,2 cm, $G_{0,5}$ = cubes de 0,6 cm et G_1 = râpé, a été traitée par le même protocole de traitement CEP que celui appliqué pour les haricots verts ($t_i = 50 \mu\text{s}$, $f = 24 \text{ Hz}$) avec deux intensités de champ appliqué ($E = 250$ et $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$). La figure III.2 montre l'évolution de l'indice Z sur les trois niveaux de broyage lors de traitement CEP en fonction de nombre de trains appliqués.

D'après la figure III.2, quel que soit le niveau de taille des particules de carotte (G), l'effet de l'augmentation de l'intensité sur l'évolution de l'indice de désintégration Z a été observé. Pour une intensité appliquée de $250 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, l'indice Z varie selon le niveau de broyage : il augmente plus rapidement avec la diminution de la taille des particules.

Pour l'intensité de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, la variation de Z en fonction de la taille des particules est moins sensible et elle disparaît lorsque l'on se rapproche de l'indice de désintégration Z_1 (produit totalement désintégré).

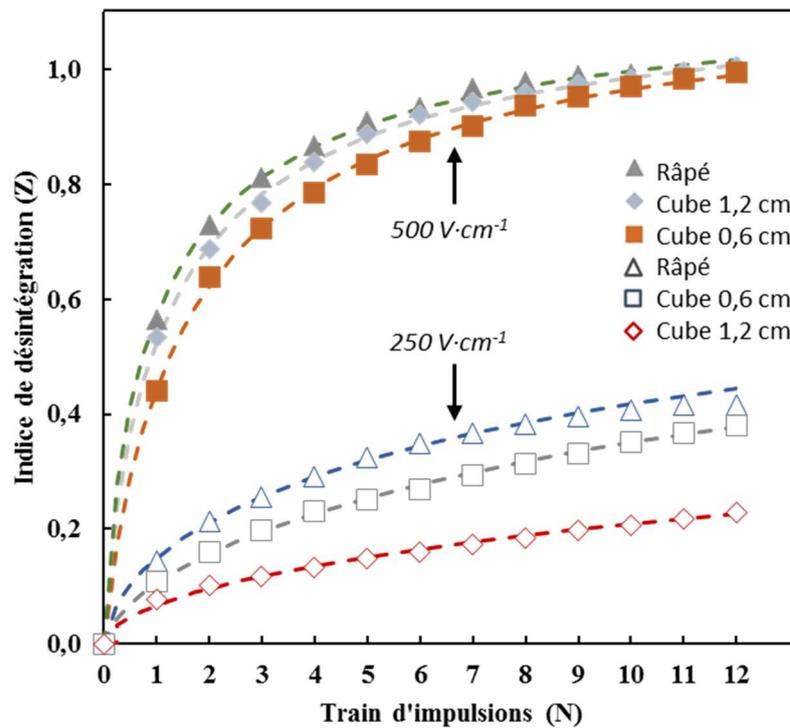


Figure III. 2 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour trois différentes tailles de particules de carotte en appliquant deux intensités de champ (250 et 500 V·cm⁻¹) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales)

Les deux intensités choisies pour le traitement de la carotte sont dans la gamme de 180 à 1100 V·cm⁻¹ qui a été appliquée pour le séchage (Bouzzara, 2001; Rastogi *et al.*, 1999) et la déshydratation osmotique de ce produit (Amami *et al.*, 2014). De plus, Bazhal *et al.* (2003) ont confirmé que l'intensité de 248 ± 23 V·cm⁻¹ est l'intensité optimale pour la carotte en limitant les pertes énergétiques qui peuvent être générées par un chauffage thermique dans le cas d'intensités plus importantes. Le dépassement de l'intensité optimale en appliquant 500 V·cm⁻¹ peut expliquer la disparition de la variation de Z en fonction de la taille des particules.

Tableau III. 3 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des carottes broyées (G₀, G_{0,5} et G₁) et traités avec 250 et 500 V·cm⁻¹

$$Z_t = Z_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + (N/\tau)^k}\right)$$

Intensité V·cm ⁻¹	Broyage G	Z _∞	k	τ	Erreur ²
250	G ₀	1,007	0,573	103,791	3,77 10 ⁻⁴
	G _{0,5}	1,007	0,664	25,782	2,12 10 ⁻⁴
	G ₁	1,007	0,614	17,187	1,01 10 ⁻⁴
500	G ₀	1,157	0,843	1,249	5,08 10 ⁻⁴
	G _{0,5}	1,157	0,909	1,690	5,69 10 ⁻⁴
	G ₁	1,157	0,808	1,038	1,01 10 ⁻³

Le tableau III.4 illustre les paramètres de traitement CEP (N , n , et t_i) appliqués afin de réaliser deux niveaux de désintégration cellulaire. Les niveaux $Z_{0,5}$ et Z_1 ont été déterminés avec l'aide de la figure III.4 pour les trois niveaux de la taille de particules avec l'intensité de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tableau III. 4 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour la carotte sous forme des cubes de 1,2 cm (niveau G_0) avec une durée d'impulsion de $50 \mu\text{s}$ et une fréquence de 24 Hz

Substrat	Traitement (Z)	Nombre de trains (N)	Nombre d'impulsions (n)	t_{CEP} (s)
Carotte	$Z_{0,5}$	1	240	0,012
	Z_1	8	1920	0,096

En comparant les figures III.1 et III.2, on note que les plateaux ne sont pas atteints pour la carotte après 12 trains alors que, pour les haricots verts, 6 à 8 trains étaient suffisants. Ainsi, le t_{CEP} pour atteindre Z_1 de la carotte est supérieur à celui des haricots verts (Tab. III.1 & III.2). Il est également possible de confronter les temps spécifiques utilisés pour réaliser le niveau $Z_{0,5}$ de désintégration cellulaire pour la carotte et les haricots verts. On observe alors une diminution de t_{CEP} pour la carotte (0,012 s) par rapport à celui du haricot vert (0,024 s). Les comportements des haricots verts et de la carotte sont donc très différents. L'impact des CEP sur la carotte est plus important pour les traitements courts mais cette dernière se montre plus résistante que le haricot vert pour les temps longs. Ben Ammar (2011) a identifié le même comportement : carotte plus sensible aux temps courts que le haricot vert ($Z_{0,5}$ pour $t_{CEP} = 3 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-1} s respectivement) mais haricot vert plus résistant pour les temps long (après 1 s de traitement $Z \approx 1$ pour la carotte mais seulement $Z = 0,8$ pour le haricot vert).

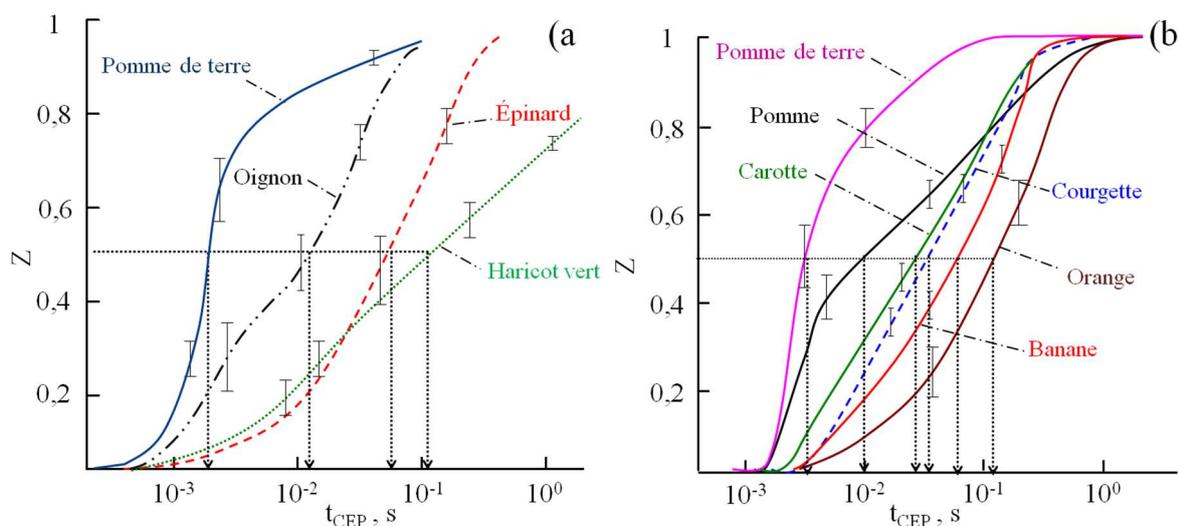


Figure III. 3 : Évolution du degré de perméabilisation (Z) en fonction du temps au cours du traitement par CEP. a) Produits destinés à la congélation ; b) Produits destinés à l'étude des paramètres influençant le traitement par CEP (Ben Ammar, 2011)

Ces différences de comportement entre les deux produits peuvent être expliquées par la nature du produit, sa teneur en eau, sa composition ainsi que la structure de l'échantillon à traiter et ses propriétés électro-physiques (Bazhal *et al.*, 2003; Ben Ammar, 2011). Les propriétés électro-physiques des produits entraînent des différences du potentiel transmembranaire, celui-ci augmente après l'application du traitement CEP dû à l'électroporation induite (§ I.1.3.1).

III.1.2.2. Effet de la taille de particules sur la désintégration cellulaire d'un produit frais animal

Afin d'examiner l'effet de l'origine et de l'état du substrat sur le traitement CEP, le foie de porc a été choisi comme un produit d'origine animale qui présente une structure cellulaire différente de celle des produits végétaux. L'indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains appliqués est illustré dans la figure III.4 pour le foie de porc frais avec différentes tailles de particules (G_0 : pièces de 2 cm, G_1 : haché). L'intensité utilisée pour ce produit est de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ comme celle utilisée pour les produits végétaux. La figure III.3 montre l'effet de la taille des particules sur l'indice de désintégration Z pour le foie de porc. À cette intensité, la désintégration cellulaire a été nettement accélérée en diminuant la taille des particules quel que soit le nombre de trains appliqués.

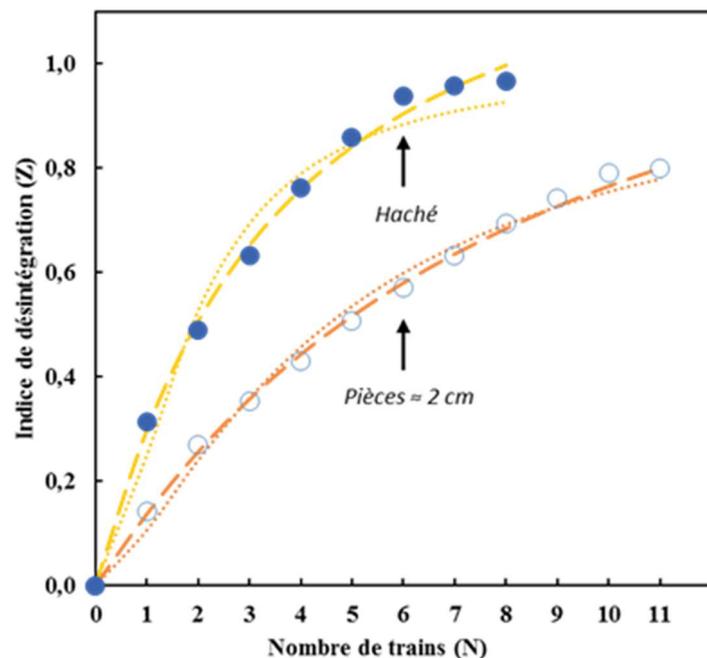


Figure III. 4 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour deux différentes tailles de particules de foie de porc (G_0 : pièces de 2 cm, G_1 : haché) en appliquant une intensité de champ ($500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) (lignes pointillés : modèle avec $Z_\infty = 1$, lignes en traits interrompus : modèle avec Z_∞ obtenu par la procédure d'identification du modèle, marques : valeurs expérimentales)

Toujours selon la figure III.4, la désintégration cellulaire pour le foie au niveau G_0 n'a pas atteint de plateau stable de l'indice Z après le dixième train. L'indice maximal obtenu est de 0,8 : cette valeur montre qu'une intensité de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (et un temps de traitement de 0,12 s) n'était pas suffisante pour la désintégration totale du foie en morceaux de 2 cm. Le broyage a amélioré l'efficacité de traitement CEP, ce qui peut être observé par l'évolution de la perméabilisation du foie haché (G_I), où l'indice Z a quasiment atteint le plateau de la désintégration totale ($Z \approx 0,975$) à partir du sixième train.

Les valeurs des coefficients obtenus (Tab. III.5) mettent en évidence la différence de cinétique des deux traitements (paramètre τ). Le calcul de la valeur de Z_∞ a été réalisé simultanément pour les deux courbes et donne une valeur de 1,393 (traits interrompus courts sur la figure). Cette valeur supérieure à 1 reflète un manque de capacité d'ajustement du modèle du, en particulier, à un nombre de trains trop limité. Elle pourrait également être représentative d'un prétraitement de référence (congélation / décongélation) moins efficace que l'électroporation en terme de modification de la conductivité électrique. Les modèles ont également été calculés en forçant la valeur du plateau à 1 (traits pointillés). Pour le foie haché, aucun des deux modèles n'est satisfaisant. Pour le foie en morceaux, les deux modèles sont proches des valeurs expérimentales mais les coefficients τ et k sont très différents (Tab. III.5).

Le nombre de trains nécessaires pour réaliser les niveaux $Z_{0,5}$ et Z_I a été déterminé graphiquement sur la figure III.4 et illustré dans le tableau III.6 par le nombre d'impulsions et le temps spécifique. L'effet du broyage est également visible au niveau $Z_{0,5}$ où le nombre de trains a diminué de 5 à 2. On notera que le modèle prévoit des nombres de trains égaux à 8 (8,293) et 3 (3,380) lorsque la valeur de Z_∞ est « librement » identifié par l'algorithme de calcul. Si l'on force le modèle avec $Z_\infty = 1$, le nombre de trains correspond à $Z_{0,5}$ est alors de 5 (4,538) et 2 (1,886).

Tableau III. 5 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des foies broyés (G_0 et G_I) et traités avec $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les modèles ont été identifiés soit en fixant $Z_\infty = 1$, soit en identifiant Z_∞ par la méthode des moindres carrés ($Z_\infty = 1,393$)

$$Z_t = Z_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + (N/\tau)^k}\right)$$

Broyage G	Z_∞	k	τ	Erreur ²
G_0	1 (fixé)	1,412	4,538	0,0069
	1,393	1,049	8,293	0,0022
G_I	1 (fixé)	1,745	1,886	0,0172
	1,393	1,073	3,379	0,0034

Tableau III. 6 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour le foie de porc frais avec une durée d'impulsion de $50 \mu\text{s}$, une fréquence de répétition de 24 Hz et un champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$

Substrat	Broyage (G)	Traitement (Z)	Nombre de trains (N)	Nombre d'impulsions (n)	t_{CEP} (s)
Foie de porc	G_0 (2 cm)	$Z_{0,5}$	5	1200	0,06
		Z_1	10	2400	0,12
	G_1 (haché)	$Z_{0,5}$	2	480	0,024
		Z_1	6	1440	0,072

En comparant le comportement de la carotte et du foie de porc lors du traitement CEP au niveau du nombre de trains, l'effet de l'origine du substrat sur l'efficacité du traitement CEP et la désintégration cellulaire peut être mis en évidence. Ainsi, le nombre de trains pour atteindre les niveaux $Z_{0,5}$ et Z_1 est respectivement de 5 et 10 pour le foie de porc et de 1 ou 8 trains pour la carotte.

En revanche, dans le cas du broyage, 2 et 6 trains ont été nécessaires pour le foie de porc (G_1) pour atteindre $Z_{0,5}$ et Z_1 contre 1 et 8 trains pour la carotte (G_1). Ce comportement différent pour l'effet du broyage peut être liée au fait que la désintégration cellulaire par le broyage a eu un impact plus important sur le foie. En effet, les cellules de foie de porc ne possèdent pas de paroi cellulosique. Cette paroi rend les cellules végétales plus rigides et résistantes à la désintégration cellulaire par le broyage. On rappellera ici que les CEP ont principalement un effet sur les membranes cellulaires (Toepfl, 2006).

III.1.3. Effet d'une étape de préchauffage

Lebovka *et al.*, (2004) ont confirmé que la température ajoute un effet fluidifiant à la membrane cellulaire (modèle de la mosaïque fluide basé sur une bicouche lipidique, Singer et Nicolson, 1972), ce qui améliore l'efficacité du traitement CEP. Cette observation a été faite lors du traitement CEP combiné avec un traitement thermique (45 et 50°C) pour la pomme. Afin d'examiner l'effet de température sur l'indice de désintégration Z pour les produits végétaux, une étape de préchauffage modéré a été appliquée avec une température de 55°C avant un traitement CEP sur des cylindres de carotte et de pomme de terre (symbolisés par « Cy » dans ce chapitre) avec un champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Fig. III.5) (2,7 cm de diamètre et de 3 cm de hauteur).

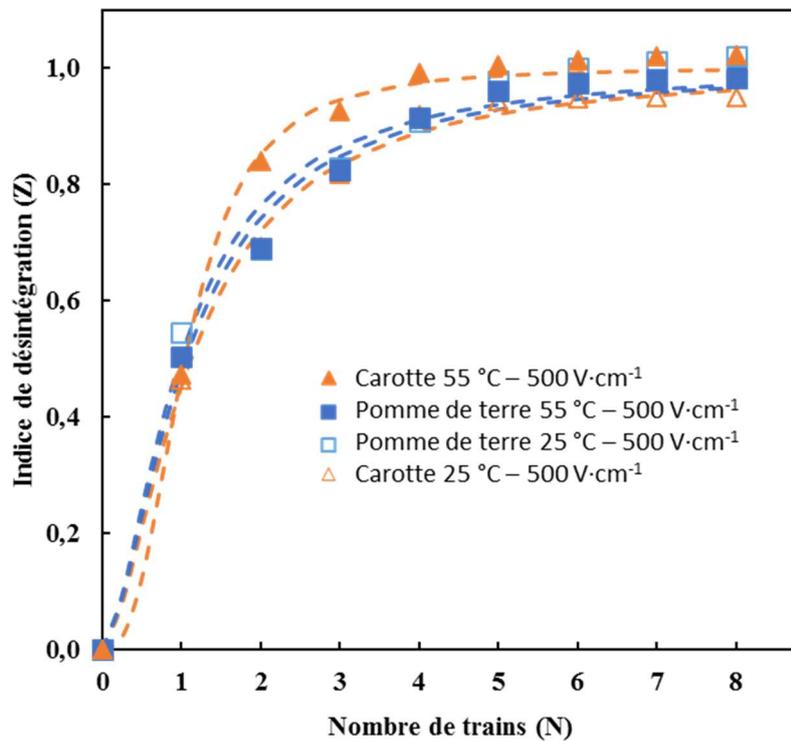


Figure III. 5 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N pour la pomme de terre et la carotte (sans et avec préchauffage) en appliquant une intensité de champ ($500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales)

Les résultats illustrés par la figure III.5 ont été obtenus avec le protocole du traitement CEP ($t_i = 50 \mu\text{s}$, $f = 24 \text{ Hz}$, $E = 500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) sur les cylindres de carotte préchauffées (55°C - marques pleines) et non préchauffées (25°C - marques évidées). Pour la pomme de terre, la durée d'impulsion est de $100 \mu\text{s}$ et les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés pour la carotte. Cette durée a été choisie afin d'avoir un protocole proche de celui appliqué dans la littérature (Lebovka *et al.*, 2007) en utilisant un nombre de trains similaire à ceux utilisés pour la carotte. Les modèles présentés sur la figure III.5 ont été calculés en fixant Z_∞ à 1 (la valeur calculée par le modèle est de 1,064).

Tableau III. 7 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des carottes et pommes de terres à 25 et 55°C et traités avec $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. La valeur de Z_∞ a été fixée à 1 pour l'ensemble des modèles

$$Z_t = Z_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + (N/\tau)^k}\right)$$

Substrat	Température	Z_∞	k	τ	Erreur ²
Carotte	25°C	1 (fixé)	1,645	1,128	$2,74 \cdot 10^{-3}$
	55°C	1 (fixé)	2,687	1,049	$2,88 \cdot 10^{-3}$
Pomme de terre	25°C	1 (fixé)	1,662	0,991	$17,1 \cdot 10^{-3}$
	55°C	1 (fixé)	1,638	1,057	$6,39 \cdot 10^{-3}$

D’après la figure III.5, l’effet du préchauffage est marqué entre 1 et 6 trains pour la carotte. Pour la pomme de terre, l’effet du préchauffage est minime. D’après les paramètres de traitement CEP identifiés sur cette même figure, on peut ramener, grâce au préchauffage, de 8 à 5 trains le nombre de trains nécessaires pour réaliser le niveau Z_1 . Par contre, pour la pomme de terre, nous avons choisi de diminuer le nombre de trains d’une seule unité (de 6 à 5 trains). Pour l’ensemble des essais, $Z_{0,5}$ a été fixée à 1 (voir les valeurs de τ comprises entre 0,991 et 1,128 sur le tableau III.7).

Tableau III. 8 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour la carotte et la pomme de terre sous forme cylindrique (sans et après l’étape de chauffage) avec une fréquence de répétition de 24 Hz et un champ de 500 V·cm⁻¹

Substrat	Température	Traitement (Z)	Nombre de trains (N)	Durée d'impulsion t_i (µs)	Nombre d'impulsions (n)	t_{CEP} (s)
Carotte	25°C	$Z_{0,5}$	1	50	240	0,012
		Z_1	8		1920	0,096
	55°C	$Z_{0,5}$	1		240	0,012
		Z_1	5		1200	0,060
Pomme de terre	25°C	$Z_{0,5}$	1	100	240	0,024
		Z_1	6		1440	0,144
	55°C	$Z_{0,5}$	1		240	0,024
		Z_1	5		1200	0,120

Ben Ammar (2011) a montré que la pomme de terre présente un diamètre cellulaire plus important que la carotte. Cette observation a été obtenue après la mesure d’environ 30 cellules de chaque produit. La différence de la taille cellulaire entre les deux produits était d’environ 30 µm. Selon la littérature, la taille des cellules affecte l’efficacité de traitement qui s’améliore avec l’augmentation du diamètre cellulaire (Ben Ammar *et al.*, 2011). Comme les cellules de la pomme de terre sont plus grandes que celles des carottes, le traitement CEP sans étape de préchauffage est suffisant pour désintégrer le produit rapidement. Par contre, avec un diamètre plus faible, le traitement thermique a amélioré la réponse de la carotte pour le traitement CEP au niveau de la perméabilisation cellulaire.

III.1.4. Consommation énergétique du traitement des produits frais

Les calculs de l’énergie consommée par le traitement CEP ont été faits selon l’équation III.2 qui représente la somme d’énergie injectée pour traiter la masse m (kg) souhaitée du produit pour un nombre de trains (n), en fonction de la tension appliquée U en (V), l’intensité du courant I en (A), et le temps spécifique du traitement CEP, t_{CEP} en (s) :

$$W_{CEP} = \sum_0^n \frac{U \cdot I \cdot t_{CEP}}{m} \quad [III. 2]$$

III.1.4.1. Produits végétaux

La figure III.6 représente l'énergie consommée par les traitements CEP (W_{CEP}) en kWh par tonne de produit afin d'obtenir les deux niveaux de traitement finaux ($Z_{0,5}$ et Z_1) pour une intensité du champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

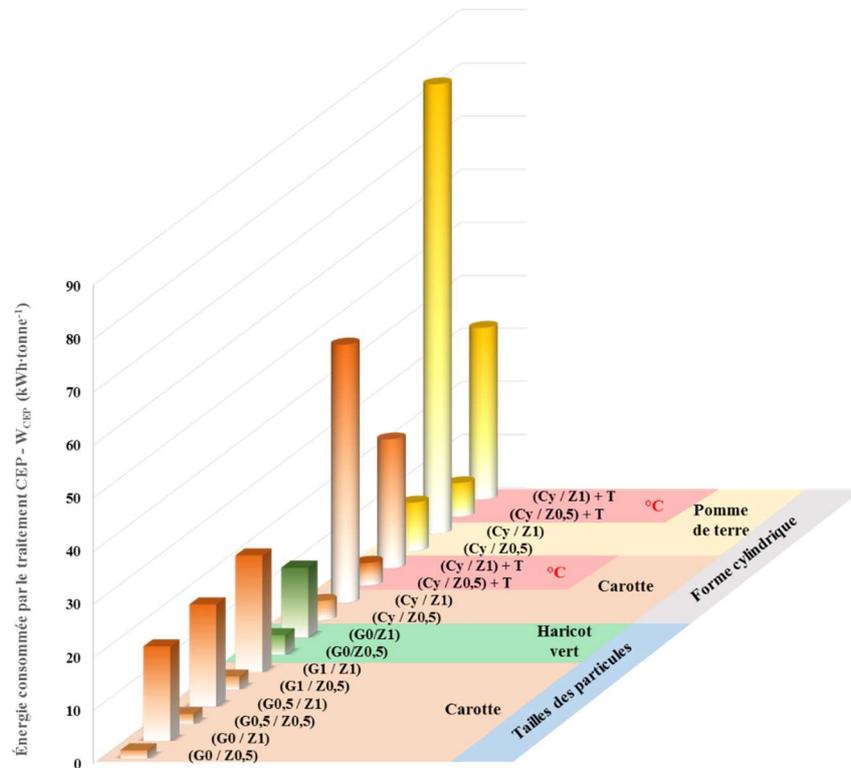


Figure III. 6 : Énergies consommées par le traitement CEP en fonction du substrat (carotte, haricots verts ou pomme de terre), de son broyage et de l'objectif d'électroporation ($Z_{0,5}$ et Z_1). Les zones signalées par « °C » correspondent à des traitements avec préchauffage

Tableau III. 9 : Synthèse des énergies injectées moyennes en fonction des paramètres testées (lignes : traitement CEP et niveaux de broyage) et des produits (colonnes : haricot vert, carotte, carotte en cylindres et pomme de terre en cylindres)

Énergie injectée (kWh-tonne ⁻¹)		Niveau	Haricot vert	Carotte	Carotte (Cy)	Pomme de terre (Cy)
CEP	Z ₁ ↑	Z _{0,5}	3,72	1,95 ± 0,48	3,67	9,17
		Z ₁	13,19	19,7 ± 2,28	48,67	84,67
	Z _{0,5} ↑	G ₀	—	—	4,33	6,33
		G _{0,5}	—	—	24,32	32,31
Broyage	G ₀ ↑	G ₀	8,46 ± 4,74	9,71 ± 8,16	26,17 ± 22,5	46,92 ± 37,75
		G _{0,5}	—	9,71 ± 8,16	—	—
	G ₁ ↑	G _{0,5}	—	10,57 ± 8,69	—	—
		G ₁	—	12,21 ± 9,78	—	—

Les énergies nécessaires aux différentes opérations de broyage ou de préchauffage (bien plus importantes que les énergies électriques mises en œuvre) ne sont pas pris en compte dans ces résultats. L'effet de la nature du produit mis en évidence précédemment par l'étude de l'évolution de la désintégration cellulaire va également être visible sur les valeurs d'énergies consommées. Ces dernières varient de 1,55 kWh·tonne⁻¹ à 85 kWh·tonne⁻¹.

Pour faciliter l'exploitation des résultats, le tableau III.9 a été construit. Les valeurs d'énergie indiquées dans le tableau sont, le plus souvent, des moyennes obtenues pour les essais réalisés avec les produits et les paramètres indiqués respectivement en colonnes et en lignes. Les écarts-types figurent également dans le tableau. Les flèches indiquent les tendances d'évolution des énergies entre les différentes conditions.

- Pour l'ensemble des essais, l'**augmentation du traitement CEP** entraîne, logiquement, une augmentation de l'énergie consommée. On note également que cette augmentation dépend de la nature du produit et de sa présentation. Par exemple, pour le haricot vert, l'augmentation est de 3,72 à 13,19 kWh·tonne⁻¹ ($\Delta \approx 10$ & facteur ≈ 4) alors que pour la carotte, cette évolution est de 1,95 à 19,7 kWh·tonne⁻¹ ($\Delta \approx 18$ & facteur ≈ 10). Si l'on compare la carotte et la carotte sous forme cylindrique, on obtient respectivement $\Delta \approx 18$ & facteur ≈ 10 (comme ci-dessus) et $\Delta \approx 45$ & facteur ≈ 13 .
- Le **préchauffage des produits** qui induit un ramollissement des tissus influence favorablement la réponse du produit aux CEP (Lebovka *et al.*, 2004) et tend donc à diminuer l'énergie nécessaire pour obtenir une cible d'électroporation donnée. Par contre, il y a également augmentation de la conductivité électrique σ avec la température. Ainsi lors d'essais en régulation de tension, la puissance consommée P ($P = U^2 \sigma A/h$ où h est l'épaisseur de l'échantillon et A la section de passage du courant) devrait augmenter avec la température (Fig. III.7).

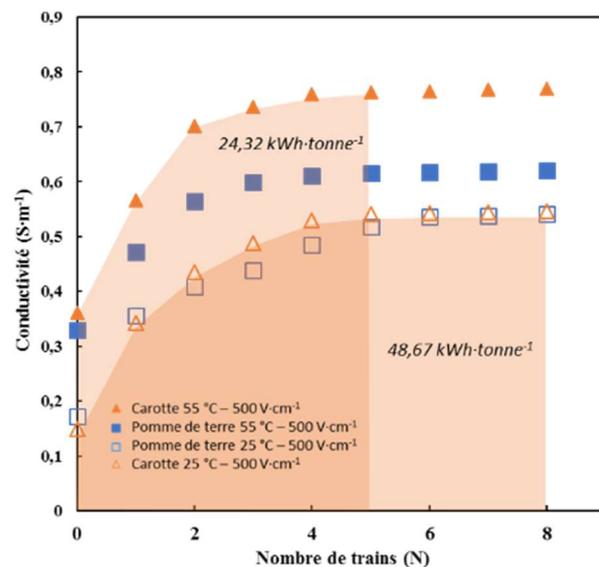


Figure III. 7 : Évolution de la conductivité en fonction de nombre de trains N pour la pomme de terre et la carotte (sans et avec préchauffage) en appliquant une intensité de champ 500 V·cm⁻¹ (zones foncées : les intervalles qui représentent les énergies consommées par la carotte non préchauffée (48,67 kWh·tonne⁻¹) et la carotte préchauffée (24,32 kWh·tonne⁻¹))

Expérimentalement, on constate que l'énergie consommée est plus faible pour les échantillons préchauffés. Ainsi, l'accélération de la cinétique de désintégration induite par le préchauffage est prédominante et permet de réduire l'énergie totale consommée pour atteindre un niveau d'électroporation donnée. Pour obtenir le niveau Z_I , l'économie d'énergie est de 50% pour la carotte et de 64% pour la pomme de terre.

- La comparaison des énergies consommées en fonction de la **nature des échantillons** (valeurs de $Z_{0,5}$ ou de Z_I pour l'effet CEP ou de G_0 pour l'effet broyage) permet de classer les produits des plus simples aux plus « difficiles » à traiter. Le tableau III.9 a été construit selon cet ordre : haricot vert, carotte, carotte sous forme cylindrique (Cy) et finalement pomme de terre (Cy).
- La différence de **présentation des échantillons** (comparaison entre carotte et carotte (Cy)) induit également une différence de consommation énergétique. Pour atteindre le niveau $Z_{0,5}$, la carotte Cy non préchauffé a consommé $3,67 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$ contre $1,55 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$ pour la carotte en cubes de 1,2 cm de côté correspondant à G_0 . Pour Z_I , les valeurs sont respectivement de $48,67 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$ et de $17,86 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$. Il est difficile ici d'aller au-delà d'un simple constat en raison des protocoles de traitement qui restent très éloignés (en vrac avec jutage pour les cubes, cylindre isolé placé verticalement entre deux électrodes parallèles). Ces différences montrent néanmoins que l'état et la forme de l'échantillon à traiter jouent un rôle important sur la somme d'énergie nécessaire pour le traitement. Ces différences peuvent être liées au rôle de la résistance électrique de l'échantillon traité, rôle qui a été déjà mis en évidence par Bazhal *et al.* (2003) après un traitement des différents produits végétaux par CEP.
- L'effet de la **taille des particules** sur la consommation énergétique est également visible dans le tableau III.9, uniquement pour la carotte, seul produit testé pour ce paramètre. Pour atteindre le niveau $Z_{0,5}$, le niveau G_0 nécessite $1,55 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$ contre $2,43 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$ pour le niveau G_I . Pour atteindre Z_I , il faut $17,86$ et $21,98 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$ pour G_0 et G_I respectivement. La consommation énergétique augmente donc avec la diminution de la taille des particules. On constate en effet que la conductivité électrique augmente de $0,149 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour la carotte G_0 à $0,191 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour G_I . Pour un même matériau, W_{CEP} sera donc plus grand avec des tailles plus faibles. Cette augmentation de conductivité peut être expliquée par un effet, spatial, complexe, de la répartition du liquide autour des particules et par l'augmentation de la surface de contact entre les fractions liquide et solide lorsque G augmente.

III.1.4.2. Foie de porc

En ce qui concerne le foie de porc, ce substrat d'origine animale doit subir une étape d'hygiénisation selon le règlement européen n° 1774/2002. Afin d'examiner l'effet de l'hygiénisation sur l'efficacité du traitement CEP, les mêmes protocoles de traitement (broyage et CEP) ont été appliqués sur le foie hygiénisé ou non. La figure III.8 présente l'énergie consommée par le traitement (W_{CEP}), pour une intensité du champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, selon deux niveaux de traitement CEP ($Z_{0,5}$ et Z_1) et selon trois niveaux de préparation en taille (G_0 , $G_{0,5}$, et G_1).

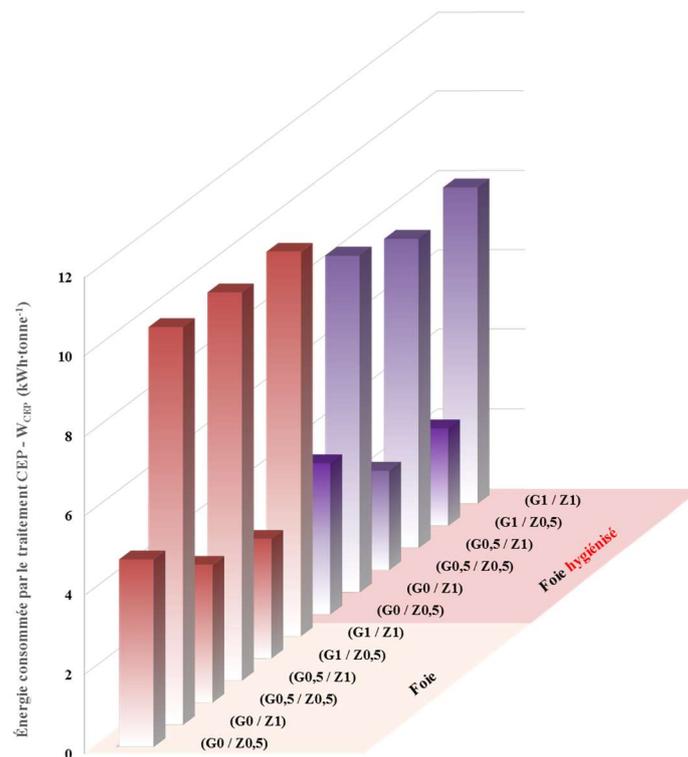


Figure III. 8 : Énergies consommées par le traitement CEP pour le foie de de porc pour un champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (zones foncées : après l'hygiénisation)

Tableau III. 10 : Synthèse des énergies injectées moyennes pour le foie et le foie hygiénisé en fonction du traitement CEP et des niveaux de broyage

Énergie injectée (kWh-tonne ⁻¹)	Niveau	Foie	Foie hygiénisé
CEP	Z ₁ ↑	9,82 ± 0,19	8,07 ± 0,41
	Z _{0,5}	3,73 ± 0,99	2,93 ± 0,89
Broyage	G ₀ ↓	7,37 ± 2,65	6,14 ± 2,33
	G _{0,5}	6,62 ± 3,15	5,15 ± 2,64
	G ₁	6,35 ± 3,34	5,21 ± 2,76

D'après la figure III.7 complétée par les tableaux III.10 (valeurs moyennées et tendances) et III.12 (détails des énergies), deux tendances peuvent être distinguées au niveau de l'énergie nécessaire pour traiter le foie de porc. La première est que l'énergie injectée a diminué légèrement avec la diminution de la taille des particules. Cet effet est contradictoire avec celui obtenu pour les végétaux. Il peut être dû au protocole expérimental : aucun liquide n'est ajouté en début d'essai pour le foie mais l'espaces entre les particules se combleront rapidement avec l'écoulement du sang et du liquide intracellulaire. La seconde tendance est que l'hygiénisation a diminué l'énergie consommée quelle que soit la taille des particules (entre 18,2 et 25,6% en fonction de la taille des particules). Ce traitement thermique a un effet similaire à l'étape de préchauffage appliquée aux produits végétaux.

Tableau III. 11 : Énergies consommées afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_1 pour le foie de porc (sans et avec hygiénisation) avec un champ de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, une durée d'impulsion de $50 \mu\text{s}$ et une fréquence de répétition de 24 Hz

Broyage (G)	Traitement (Z)	Énergie consommée W_{CEP} (KWh-tonne ⁻¹)	
		Foie	+ hygiénisation
G ₀	$Z_{0,5}$	4,72	3,81
	Z_1	10,01	8,47
G _{0,5}	$Z_{0,5}$	3,47	2,51
	Z_1	9,77	7,78
G ₁	$Z_{0,5}$	3,01	2,45
	Z_1	9,68	7,96

III.2. Désintégration cellulaire de différents types de déchets organiques

Après avoir étudié des tissus simples, le traitement par CEP a été testé sur différents déchets issus des industries agroalimentaires (marc de raisin, refus de tamisage d'abattoir de porc), de l'agriculture (ensilage de maïs) ou encore de collectivités locales (déchets verts de tonte que nous dénommerons sous le vocable de « gazon »). La figure III.8 illustre l'évolution de l'indice de désintégration en fonction du nombre de trains pour les quatre types de produits. Les champs appliqués varient de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $3600 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les intensités appliquées ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) aux différents substrats ont été déterminés après de nombreux essais en augmentant, au fur et à mesure, la valeur de l'intensité jusqu'à atteindre, si possible, le niveau de désintégration totale (Z_1). Les valeurs maximales testées résultent, d'une part, de la conductivité des échantillons et, d'autre part, des caractéristiques du générateur utilisé (cas de l'ensilage de maïs pour lequel nous n'avons obtenu que des indices de désintégration faibles).

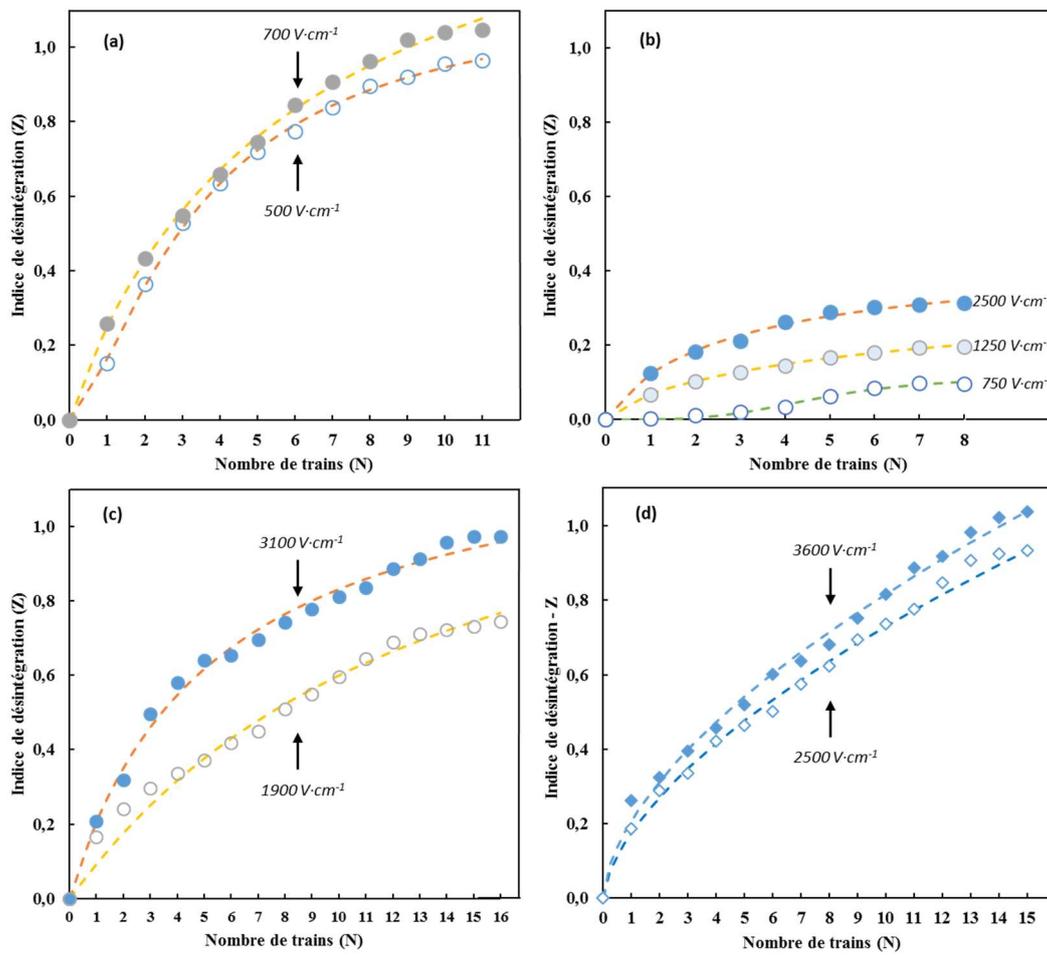


Figure III. 9 : Indice de désintégration Z en fonction de nombre de trains N, (a) pour le refus de tamisage (500 et 700 V·cm⁻¹), (b) pour l'ensilage de maïs (750, 1250 et 2500 V·cm⁻¹), (c) pour le gazon (1900 et 3100 V·cm⁻¹), et (d) pour le marc de raisin (2500 et 3600 V·cm⁻¹) (lignes : modèle, marques : valeurs expérimentales)

Tableau III. 12 : Paramètres de la modélisation des courbes de l'indice de désintégration Z des déchets organiques (refus de tamisage, ensilage de maïs, gazon et marc de raisin) traités avec une gamme d'intensité de 500 à 3600 V·cm⁻¹

$$Z_t = Z_\infty \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + (N/\tau)^k}\right)$$

Substrat	Intensité V·cm ⁻¹	Z _∞	k	τ	Erreur ²
Refus de tamisage (a)	500	1,156	1,435	3,497	9,54 10 ⁻⁴
	700	1,718	0,955	6,379	2,16 10 ⁻³
Ensilage de maïs (b)	750	0,117	3,695	4,781	1,58 10 ⁻⁴
	1250	0,387	0,790	7,242	6,08 10 ⁻⁵
	2500	0,448	0,931	2,922	5,54 10 ⁻⁴
Gazon (c)	1900	1,405	1,024	13,31	3,55 10 ⁻²
	3100	1,301	0,974	5,549	9,41 10 ⁻³
Marc de raisin (d)	2500	10,001	0,683	405	5,40 10 ⁻³
	3600	13,717	0,635	766	8,87 10 ⁻³

La figure III.9 montre l'effet positif de l'augmentation de l'intensité du champ appliqué sur l'évolution de la désintégration cellulaire. Le comportement est semblable aux comportements observés sur les produits étudiés auparavant. Le nombre de trains N nécessaires pour obtenir le niveau Z_I est généralement plus élevé que pour les produits frais, avec 11 trains pour le refus de tamisage d'abattoir de porc, 14 trains pour le marc de raisin, et 16 trains pour le gazon. Cette augmentation de N montre que ce type de substrat est plus difficile à traiter que les produits frais.

Pour le cas, particulier, de l'ensilage de maïs, les valeurs de l'indice de désintégration sont très faibles avec 0,197 et 0,312 pour $Z_{0,5}$ et Z_I (Fig. III.9 b, courbe à $2500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ces valeurs montrent que l'intensité maximale applicable permet pas d'obtenir le résultat escompté. Ce résultat est en accord avec les valeurs fournies par Lindmark (2014) qui, pour traiter de l'ensilage de cultures, a utilisé des CEP de très hautes intensités dans une gamme de 47 à $96 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Le tableau (III.13) présente les paramètres de traitement CEP appliqués pour les substrats à traiter avec une durée d'impulsion de $50 \mu\text{s}$. En plus des niveaux ($Z_{0,5}$ et Z_I), deux niveaux intermédiaires ont été identifié pour le marc de raisin et l'ensilage de maïs. Ces deux niveaux sont $Z_{0,25}$ et $Z_{0,75}$ qui représente 25% et 75% de la désintégration cellulaire maximale obtenue par CEP. Les valeurs sont déterminées graphiquement à partir des courbes obtenues (Fig : III.8 a et d).

Tableau III. 13 : Paramètres appliqués afin de réaliser les deux niveaux de traitement CEP $Z_{0,5}$ et Z_I pour les déchets organiques avec une durée d'impulsion de $50 \mu\text{s}$

Substrat	champ appliqué $E \text{ (V}\cdot\text{cm}^{-1})$	Traitement Z	Nombre de trains N	Fréquence $f \text{ (Hz)}$	Nombre d'impulsions n	t_{CEP} (s)	W_{CEP} $(KWh\cdot\text{tonne}^{-1})$
Refus de tamisage (a)	700	$Z_{0,5}$	3	24	720	0,036	5,44
		Z_I	11		2640	0,132	21,2
Ensilage (b)	1250	$Z_{0,25}$	4	144	5760	0,288	3,82
		$Z_{0,5}$	8		11520	0,576	7,81
	2500	$Z_{0,75}$	4		5760	0,288	36,8
		Z_I	8		11520	0,576	79,5
Gazon (c)	3100	$Z_{0,5}$	3	24	720	0,216	3,94
		Z_I	16		3840	1,152	34,5
Marc de raisin (d)	3600	$Z_{0,25}$	1	144	1440	0,072	1,94
		$Z_{0,5}$	5		7200	0,36	11,4
		$Z_{0,75}$	9		12960	0,648	23,9
		Z_I	14		20160	1	42,5

Les comparaisons entre les valeurs de τ du modèle (Tab. III.12) et les valeurs de N pour $Z_{0,5}$ (Tab. III.13) ne sont pas satisfaisantes sauf pour l'ensilage de maïs (respectivement 7,342 et 8). Pour le refus de tamisage (6,379 et 3) et pour le gazon (5,549 et 3), elles ont sensiblement différente. Enfin, pour le marc de raisin, la valeur de τ identifiée est « hors gamme » : 766.

Ainsi, pour le refus de tamisage (Fig. III.9 a) et le gazon (Fig. III.9 c), on observe les débuts des plateaux dès $N = 10$ et $N = 15$ respectivement. Le modèle n'est pas capable de prévoir correctement ces plateaux. Pour le marc de raisin (Fig. III.9 d), il apparaît que le traitement par CEP appliqué est en mesure de dépasser nettement la référence d'électroporation (Z_I) obtenu par les opérations de congélation/décongélation. En particulier, pour $E = 3600 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ aucun début de plateau n'est détectable ce qui rend l'identification des paramètres par le modèle très délicate.

La fréquence de répétition des impulsions a été augmentée de 24 à 144 Hz pour le marc de raisin et l'ensilage de maïs afin d'augmenter la puissance électrique du traitement. Les intensités de champs de $3100 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le gazon et $3600 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour le marc de raisin ont été réalisables grâce aux propriétés électriques de ces substrats (faibles conductivités électriques) et en réglant la distance entre les électrodes à 0,8 et 0,7 cm respectivement au lieu de 1 cm. Brianceau *et al.* (2013) ont utilisé une intensité du même ordre de grandeur ($3000 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour la désintégration du marc de raisin rouge (variété Dunkelfelder – Suisse) dans l'objectif d'améliorer l'extraction des polyphénols.

III.2.1. Consommation énergétique du traitement des déchets organiques par CEP

Afin d'examiner l'effet de la nature de déchets organiques sur l'efficacité de traitement CEP, le lien entre le temps efficace de traitement CEP et l'énergie consommée par le traitement en fonction de substrat a été établis (Fig : III.10).

C'est l'ensilage de maïs qui nécessite le plus d'énergie soit $79,5 \text{ kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$ alors que sa désintégration reste partielle. Ce résultat confirme que ce produit est difficile à traiter et qu'il n'est pas adapté à un traitement CEP avec un champ d'intensité modéré.

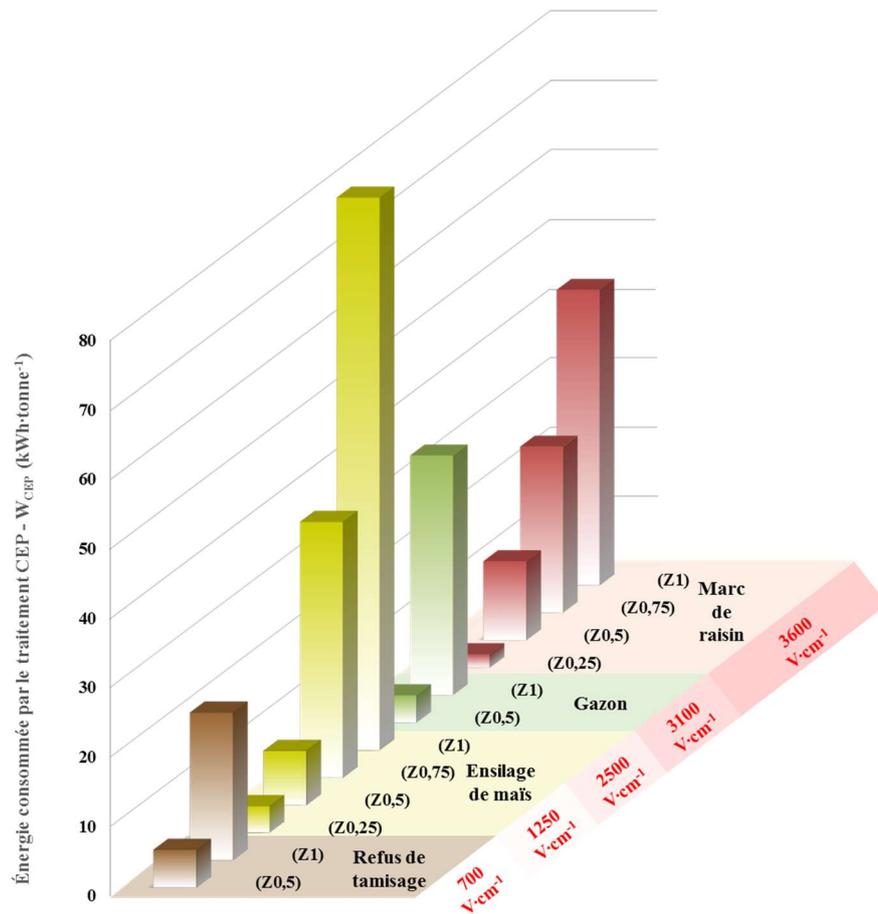


Figure III. 10 : Énergies consommées par le traitement CEP en fonction de niveau de traitement CEP pour différents déchets organiques (refus de tamisage, ensilage de maïs, gazon et marc de raisin)

III.3. Conclusion

Le traitement CEP des produits de différentes origines (végétale ou animale) permet d'obtenir la désintégration cellulaire de ces substrats. Il est donc possible d'envisager les CEP comme prétraitement en vue de la méthanisation des produits testés. L'efficacité du traitement CEP dépend des propriétés électriques ainsi que de la nature et de l'état du substrat à traiter.

La théorie d'électroporation prédit une accélération du traitement par augmentation de l'intensité du champ appliqué. Les données obtenues pour les produits traités montrent un lien direct entre la cinétique d'augmentation de l'indice de désintégration Z et l'élévation de l'intensité (V·cm⁻¹).

Pour des substrats d'origines différentes (carotte et foie de porc) avec différentes tailles de particules, on observe que plus les particules sont petites plus la désintégration cellulaire est importante. Le broyage a donc un effet positif sur le traitement CEP, cet effet s'atténue avec l'augmentation de l'intensité du champ appliqué.

L'effet assouplissant d'un prétraitement thermique sur l'efficacité de traitement CEP a été montré après l'application d'une étape de préchauffage modéré à 55°C pour la carotte et la pomme de terre avec une diminution de la consommation énergétique de 50% et 64% respectivement. Le même effet a été obtenu après l'hygiénisation du foie de porc avec une économie d'énergie entre 18 et 26% selon la taille des particules.

Nous avons choisi de regrouper l'ensemble des résultats sur la figure III.10. On obtient ainsi une représentation comparative des conditions de traitement nécessaires (intensité du champ et temps de traitement) pour les différents substrats et en fonction des niveaux de désintégrations souhaités ($Z_{0,25}$, $Z_{0,5}$, $Z_{0,75}$ et Z_1). Les substrats faciles à traiter sont situés en bas à gauche de la figure. Les substrats difficiles à traiter sont situés à l'opposé, en haut et à droite.

Les paramètres déterminés par les expérimentations présentées dans ce chapitre vont permettre de prétraiter les différentes matrices en vue de l'évaluation de leur potentiel méthanogène.

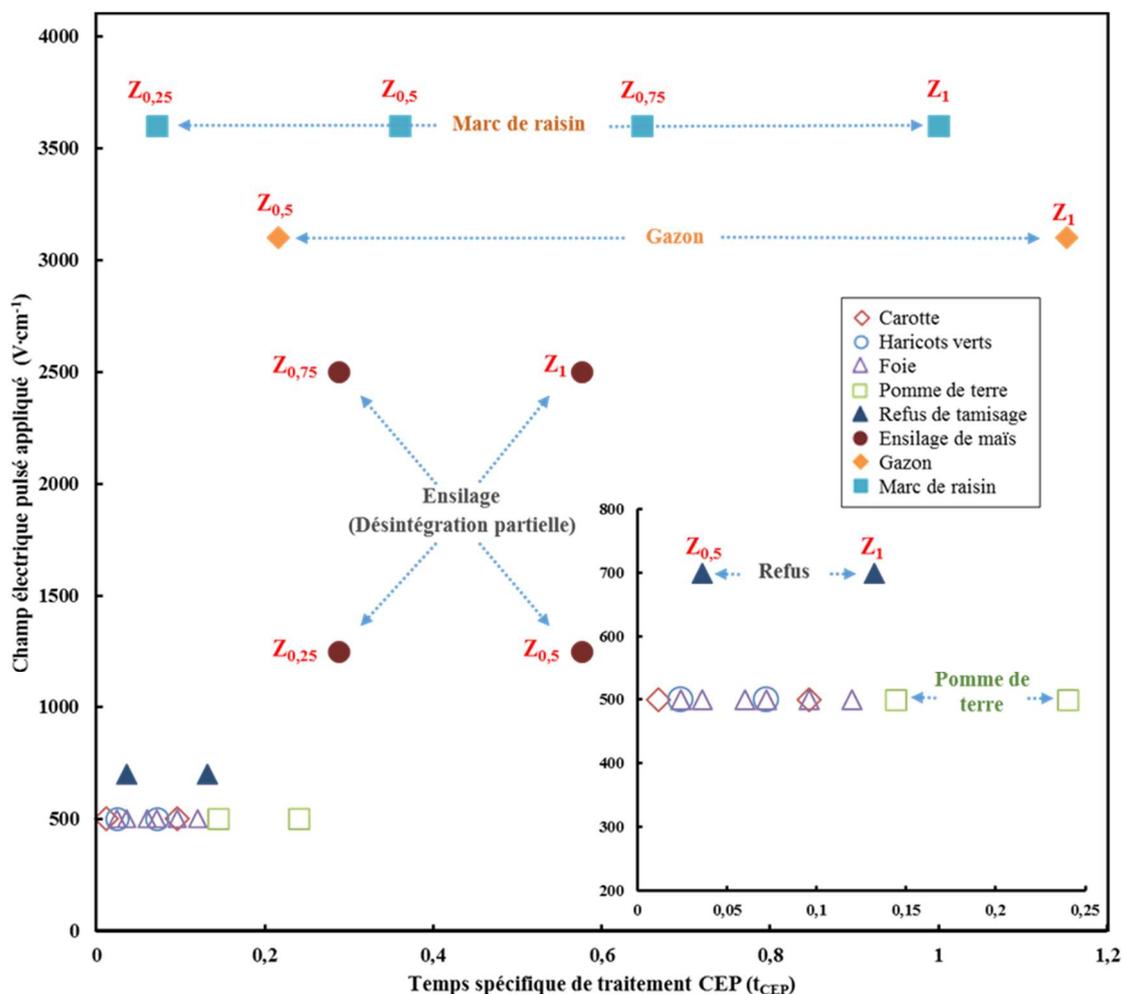


Figure III. 11 : Intensités de champ électrique pulsé appliqué ($V \cdot cm^{-1}$) en fonction du temps spécifique de traitement t_{CEP} pour les substrats choisis (Zoom : gamme d'intensité de 0 à 800 $V \cdot cm^{-1}$)

Chapitre IV :

Effet du traitement CEP sur la production de méthane

Sommaire

IV. Chapitre IV : Effet du traitement CEP sur la production de biogaz.....	146
IV.1. Effet des traitements par CEP et du broyage sur la production de méthane à partir de carottes et de haricots verts	146
IV.1.1. Productions de méthane obtenues par les tests BMP	147
IV.1.2. Analyse de la variance des effets des traitements sur la production maximale de biogaz.....	151
IV.1.3. Analyse de la variance des effets des traitements sur le taux d'hydrolyse	155
IV.1.4. Bilan de l'étude sur le haricot vert et la carotte	157
IV.2. Effet des traitements CEP de produits végétaux frais préchauffés sur leur digestion anaérobie : cas de la pomme de terre et de la carotte découpées en cylindres	157
IV.2.1. Productions de méthane obtenues par les tests BMP	157
IV.2.2. Analyse de la variance des effets des traitements	160
IV.3. Digestion anaérobie des produits frais d'origine animale traités par CEP : cas du foie de porc.....	162
IV.3.1. Productions de méthane obtenues par les tests BMP	162
IV.3.2. Analyses des variances des effets des traitements	165
IV.3.3. Bilan de l'étude sur le foie de porc	169
IV.4. Digestion anaérobie des déchets organiques traités par CEP.....	169
IV.4.1. Productions de méthane obtenues par les tests BMP	170
IV.4.2. Plan d'expériences à deux facteurs : substrat (gazon, ensilage de maïs, refus de tamisage) et traitement CEP (3 niveaux)	175
IV.4.3. Plan d'expériences spécifique à l'effet des CEP (5 niveaux) sur l'ensilage de maïs	176
IV.4.4. Plan d'expériences spécifique à l'effet des CEP (5 niveaux) sur le marc de raisin	177
IV.4.5. Bilan de l'étude sur les quatre produits organiques testés	177
IV.5. Évaluation des gains énergétiques envisageables par l'introduction d'un prétraitement par CEP	177
IV.6. Conclusion	180

IV. Chapitre IV : Effet du traitement CEP sur la production de méthane

Actuellement, l'amélioration des performances du procédé de méthanisation en utilisant des méthodes de prétraitements des substrats reste une voie privilégiée de la meilleure utilisation des gisements de biomasse. La plupart des études considèrent la production de biogaz et le taux d'hydrolyse des substrats lors la méthanisation comme les deux paramètres principaux pour évaluer l'efficacité d'un prétraitement (Carlsson, 2015).

Récemment, Carlsson et al. (2012) ont souligné la capacité de l'électroporation induite par l'application des CEP à être utilisée comme prétraitement des intrants biodégradables avant la méthanisation. Les études menées pour évaluer l'efficacité des CEP, avec des intensités de champ supérieures à $15 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, ont portées sur des boues (Carlsson *et al.*, 2012, 2008 ; Choi *et al.*, 2006 ; Kopplow *et al.*, 2004 ; Lee et Rittmann, 2011 ; Rittmann *et al.*, 2008 ; Salerno *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2009), du lisier de porc (Salerno *et al.*, 2009) , de l'ensilage de cultures (Lindmark *et al.*, 2014) et de la biomasse algale (Garoma et Shackelford, 2014) (§ I.2.3.4).

Dans ce chapitre, la modification de la biodégradabilité des substrats prétraités par CEP a été évaluée par la mesure de la production de biogaz.

Pour le cas des produits frais (*i.e.* non traités), l'étude a porté sur les effets du mode de mise en œuvre du traitement CEP (ajout ou non de liquide dans la cellule de traitement, taille de particules), sur les paramètres d'application du champ (indice Z de désintégration cible, temps spécifique t_{CEP}) et sur l'influence d'un traitement thermique (préchauffage modéré ou hygiénisation). L'influence de ces facteurs sur la production de biogaz a été évaluée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences (§ II.3.2). Pour les autres déchets organiques, seul l'effet du traitement par CEP sur leur digestion anaérobie a été examiné.

IV.1. Effet des traitements par CEP et du broyage sur la production de méthane à partir de carottes et de haricots verts

Dans cette partie, la carotte et les haricots verts, deux produits frais végétaux traités par CEP en présence d'une phase liquide (jus), ont été dégradés, en anaérobiose, par un test BMP afin d'évaluer les effets de ce traitement sur le rendement en biogaz.

IV.1.1. Productions de méthane obtenues par les tests BMP

IV.1.1.1. Cas de la carotte

Le premier produit frais végétal qui a été traité est la carotte sous forme de cubes et de râpures (§ II.1.4.2). La figure IV.1 illustre la production cumulée de méthane selon les différents essais du plan d'expériences réalisé (§ II.3.2.2). Ce plan possède deux facteurs, le traitement CEP (Z) et la taille des particules (G). Pour chaque facteur, trois niveaux ont été choisis (0, 0,5 et 1). Chaque point du plan est comparé avec le protocole standard (Z_0/G_0) qui correspond à un échantillon non traité par CEP en cubes de 1,2 cm de côté.

Selon la figure IV.1, la production exprimée en Nm^3 de CH_4 par kg de DCO injectée pour les différents protocoles de traitements peut être divisée en deux groupes par comparaison avec (Z_0/G_0). Le premier groupe se situe au-dessus du protocole standard et la meilleure augmentation de la production de méthane est observée pour l'échantillon traité par le protocole ($Z_{0,5}/G_0$) suivi par les protocoles (Z_1/G_0) et ($Z_1/G_{0,5}$). Ces augmentations représentent une amélioration de production de CH_4 de 9,3%, 7,0% et 6,1% respectivement (Tab. IV.1).

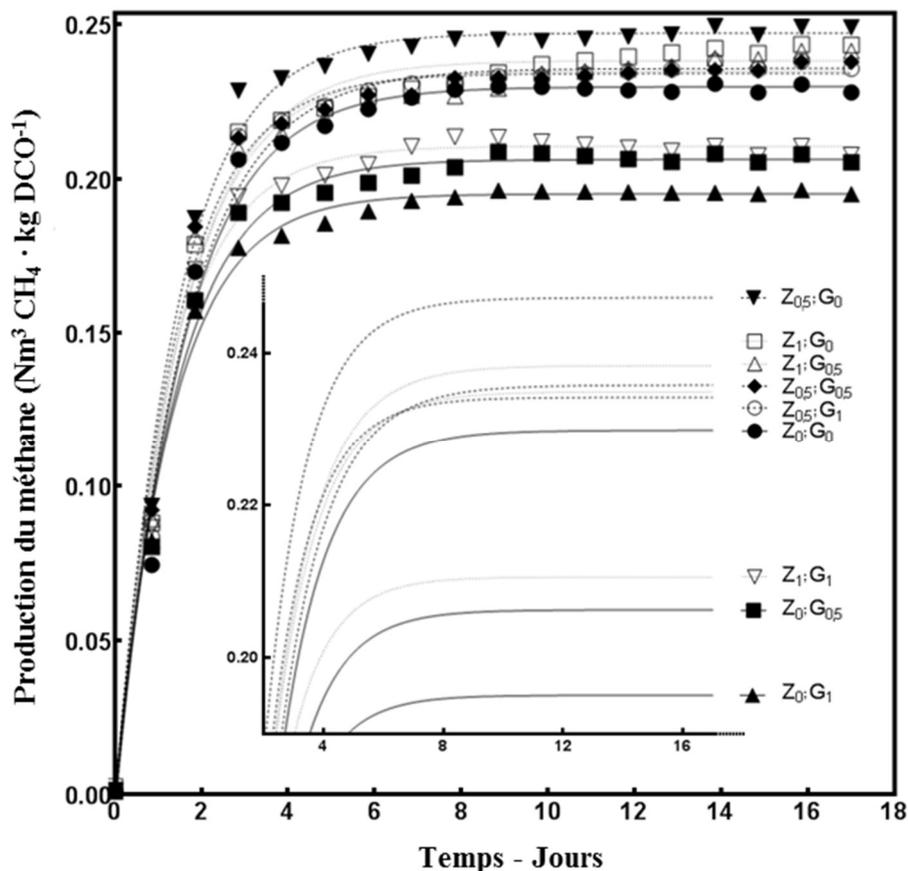


Figure IV. 1 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour la carotte (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

Les protocoles (Z_1/G_1), ($Z_0/G_{0,5}$) et (Z_0/G_1) constituent le deuxième groupe dont la production de méthane est inférieure à celle du protocole (Z_0/G_0). La production de méthane de ces protocoles a diminué de 8,9%, 9,9% et 14,5% respectivement. Parmi ces trois courbes, il a été observé que le protocole (Z_1/G_1) est en dessous de (Z_0/G_0) ce qui peut paraître, en première analyse comme incohérent. Néanmoins, les écarts-types, calculés sur deux essais, ne font pas apparaître d'erreurs expérimentales flagrantes avec $0,2078 \pm 0,0069$ et $0,2281 \pm 0,0075 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$ pour (Z_1/G_1) et (Z_0/G_0) respectivement (Tab. IV.1).

Le tableau IV.1 illustre la production expérimentale de méthane obtenue à partir du test BMP en fonction des protocoles de traitements appliqués. Ce tableau est complété par les paramètres identifiés BMP_0 et k_H obtenus à partir du modèle cinétique de 1^{er} ordre suivant :

$$BMP_t = BMP_0 \cdot (1 - e^{(-k_H \cdot t)}) \quad [IV.1]$$

D'après le tableau IV.1, la biodégradabilité observée pour la carotte est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Pereira *et al.* (2012) soit $0,268 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$. La superposition des courbes modélisés et des points expérimentaux, complétée par le calcul du coefficient de régression (R^2 de 0,9885 à 0,9935) nous conduit à estimer que le modèle choisi est suffisamment précis. D'après les valeurs de k_H obtenues, le taux d'hydrolyse le plus élevé est celui du protocole (Z_1/G_1), ce qui représente une augmentation relative de 17,7% par rapport au protocole standard.

Tableau IV. 1 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour la carotte. BMP et BMP_0 en $\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$, k_H en jour^{-1}

Broyage (G)	Production de CH_4	Traitement CEP (Z)		
		Z_0	$Z_{0,5}$	Z_1
G_0	BMP	$0,2281^* \pm 0,0075$	0,2492	$0,2434^* \pm 0,0015$
	BMP_0	$0,2299^* \pm 0,0071$	0,2473	$0,2384^* \pm 0,0016$
	k_H	$0,6569^* \pm 0,0235$	0,7162	$0,6708^* \pm 0,0049$
	R^2	$0,9885^* \pm 0,0010$	0,9917	$0,9890^* \pm 0,0004$
$G_{0,5}$	BMP	0,2053	0,2380	0,2415
	BMP_0	0,2063	0,2342	0,2350
	k_H	0,7242	0,7304	0,6870
	R^2	0,9913	0,9915	0,9887
G_1	BMP	$0,1951^* \pm 0,0060$	0,2358	$0,2078^* \pm 0,0069$
	BMP_0	$0,1951^* \pm 0,0059$	0,2358	$0,2106^* \pm 0,0049$
	k_H	$0,7626^* \pm 0,0642$	0,6384	$0,7728^* \pm 0,0616$
	R^2	$0,9935^* \pm 0,0010$	0,9922	$0,9912^* \pm 0,0016$

* représente la moyenne du duplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

IV.1.1.2. Cas du haricot vert

Pour les haricots verts traités par CEP, le même type de plan d'expériences a été utilisé. La figure IV.2 montre la production de méthane pour les différents protocoles de traitements appliqués.

D'après la figure IV.2, en comparant avec le protocole standard (Z_0/G_0), quel que soit le protocole de traitement, des augmentations de production de méthane ont été obtenues, la plus importante étant observée pour le protocole (Z_1/G_0) suivi par les protocoles (Z_1/G_1) et ($Z_{0,5}/G_0$).

Ces augmentations de production de CH_4 sont de 11,0%, 10,4% et 8,4% respectivement (Tab. IV.2). Les échantillons non traités présentent la production de méthane la plus faible.

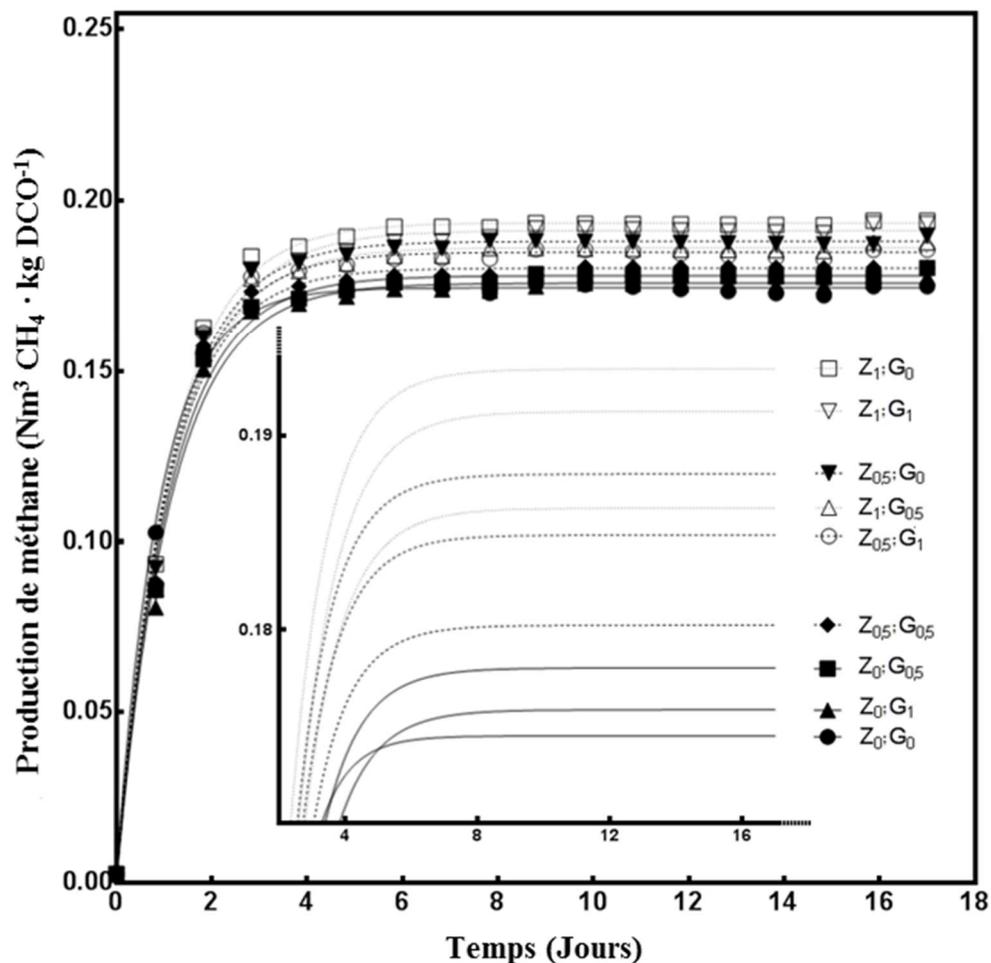


Figure IV. 2 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour les haricots verts (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

Tableau IV. 2 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle BMP_0 , k_H) en fonction du protocole de traitement pour les haricots verts. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$

Broyage (G)	Production de CH_4	Traitement CEP (Z)		
		Z_0	$Z_{0,5}$	Z_1
G_0	BMP	0,1749*± 0,0003	0,1896	0,1941*± 0,0081
	BMP_0	0,1745*± 0,0004	0,1880	0,1934*± 0,0069
	k_H	1,1100*± 0,0295	0,9191	0,8965*± 0,0451
	R^2	0,9985*± 0,0004	0,9957	0,9961*± 0,0009
$G_{0,5}$	BMP	0,1803	0,1804	0,1877
	BMP_0	0,1780	0,1802	0,1863
	k_H	0,9130	0,9426	0,8781
	R^2	0,9941	0,9931	0,9937
G_1	BMP	0,1775*± 0,0012	0,1856	0,1931*± 0,0047
	BMP_0	0,1759*± 0,0011	0,1849	0,1912*± 0,0042
	k_H	0,8904*± 0,0063	0,9264	0,8478*± 0,0120
	R^2	0,9923*± 0,0012	0,9915	0,9925*± 0,0009

* représente la moyenne du duplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

D'après le tableau IV.2, la biodégradabilité observée pour les haricots verts est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Pereira *et al.* (2012) soit $0,192 Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$. Comme pour la carotte, les valeurs expérimentales sont bien corrélées avec les valeurs modélisées (R^2 de 0,9915 à 0,9985).

En ce qui concerne le taux d'hydrolyse k_H , tous les protocoles de traitements présentent une valeur inférieure à celle du protocole standard (Z_0/G_0) (Tab. IV.2). Cette observation peut être clarifiée par une représentation de différents cas théoriques qui peuvent être obtenus pour deux productions de méthane BMP_0 et trois taux d'hydrolyse k_H (Fig. IV.3).

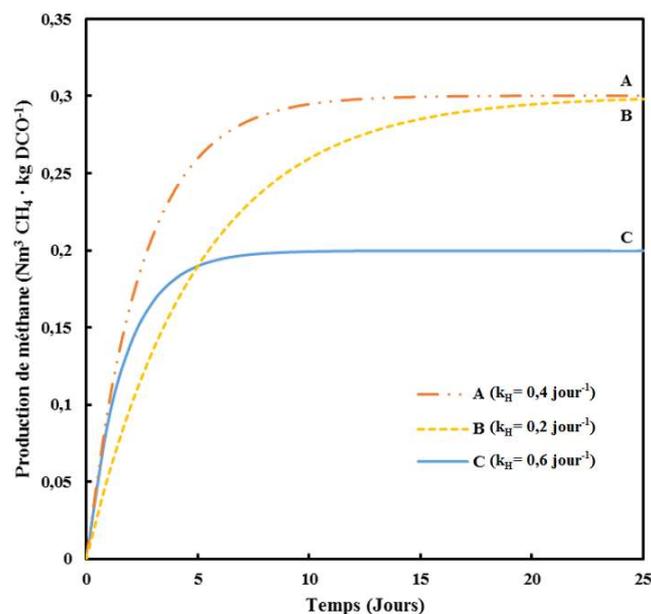


Figure IV. 3 : Représentation de différents cas théoriques résultants du niveau de la production maximale de méthane BMP_0 ($Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) et du taux d'hydrolyse k_H ($jour^{-1}$) d'un substrat traité

Le premier cas qui correspond à la comparaison entre les courbes C et B, représente le cas où le prétraitement a eu un effet positif sur le paramètre BMP_0 (de 0,2 à 0,3 $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$) et un effet négatif sur le k_H (passant de 0,6 à 0,2 $jour^{-1}$). Le deuxième cas, correspondant à la comparaison entre les courbes A et C ou l'on observe une même vitesse initiale de production méthane (pente à l'origine) et représente le cas où le prétraitement a eu un effet positif sur BMP_0 et un effet positif sur k_H (de 0,4 à 0,6 $jour^{-1}$). Pour les haricots verts, on se situe dans le deuxième cas où, après l'application des prétraitements, la matière organique est plus biodégradable (malgré une diminution de k_H).

Les valeurs de k_H des haricots (entre 0,848 et 1,11) sont supérieures à celles observées pour la carotte (entre 0,657 et 0,773) ce qui montre une vitesse de biodégradation plus élevée pour les haricots verts. Ce résultat peut être mis en regard des transformations texturales et biochimiques qui sont également plus rapides pour le haricot vert lors de sa transformation dans différents autres procédés (blanchiment, cuisson, congélation). Ces valeurs élevées de k_H pour ces deux substrats correspondent à une production de méthane considérée comme rapide.

IV.1.2. Analyse de la variance des effets des traitements sur la production maximale de biogaz

Afin de tester la significativité des résultats obtenus, des analyses de variances (ANOVA) ont été réalisées sur les valeurs de BMP_0 . Elles permettent de déterminer les différences significatives entre les moyennes des groupes. Si la significativité (p-value) entre deux groupes est inférieure à 0,05 soit 5% (valeur généralement appliquée dans le cadre des procédés agro-industriels), on suppose que la différence est significative entre les groupes testés. Pour la carotte (Tab. IV.3), l'effet du traitement CEP sur la production CH_4 est statistiquement significatif ($p = 0,031$) et a un effet positif. D'après la figure IV.4 (A), le traitement CEP a un effet quadratique négatif. La courbe présente donc une courbure. On observe ainsi une valeur maximale de BMP_0 de 0,253 $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$ pour un traitement CEP de niveau Z égal 0,57.

Tableau IV. 3 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour la carotte en utilisant les valeurs modélisées BMP_0

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
Z : CEP	58,83 10 ⁻⁵	1	10,61	0,031*	+ 0,0153	86,5%
G : Broyage	186,3 10 ⁻⁵	1	33,59	0,0044**	- 0,0273	
Z ²	92,52 10 ⁻⁵	1	16,68	0,015*	- 0,0404	
Z-G	2,45 10 ⁻⁵	1	0,44	0,54	+ 0,0035	
G ²	0,11 10 ⁻⁵	1	0,02	0,89	+ 0,0014	
Manque d'ajustement	30,94 10 ⁻⁵	3	1,86	0,27		
Erreur pure	22,19 10 ⁻⁵	4				

(** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05))

L'effet du broyage sur la production de CH₄ est aussi statistiquement significatif (p-value = 0,0044) mais avec un effet négatif, ce qui signifie que la production de méthane a été plus importante pour des particules plus grandes (Fig. IV.4 B).

Comme le broyage est généralement reconnu comme une méthode d'amélioration de la production de méthane (Carrère *et al.*, 2016), on estime que l'effet négatif que nous observons est dû à notre méthodologie de l'essai : l'efficacité du traitement CEP dépend de la taille des particules de carotte au cours de traitement. La diminution de la taille des particules conduit à une diminution des espaces vides entre les particules, ce qui provoque une diminution de la quantité de jus ajouté dans la chambre de traitement et une augmentation de la résistance électrique de l'échantillon. Le courant et l'énergie injectée au cours du traitement sont donc réduits. L'impact du traitement sur la désintégration cellulaire est donc affaibli.

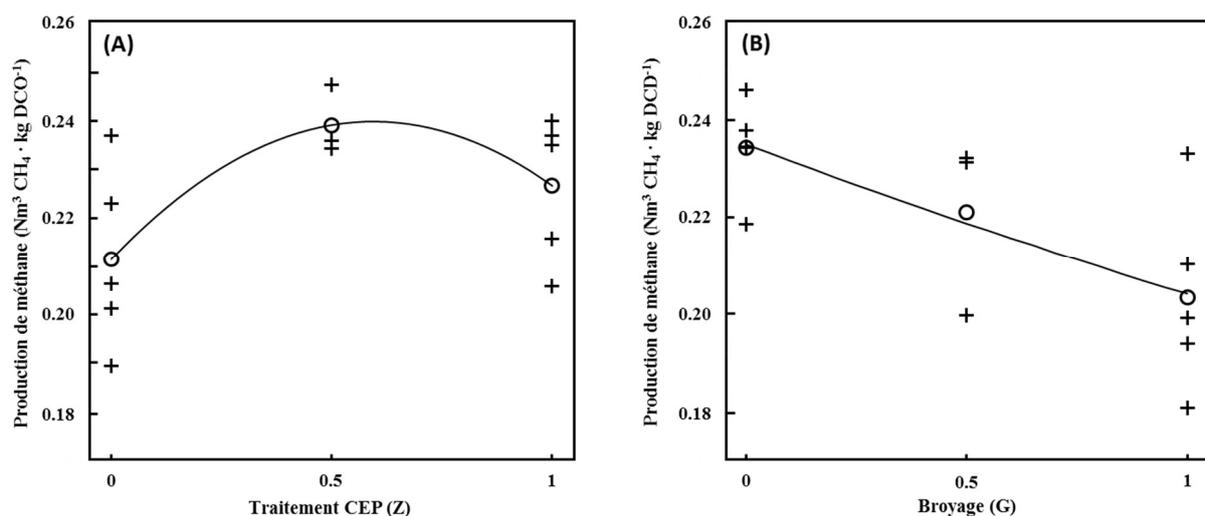


Figure IV. 4 : Production de méthane de la carotte - (A) Effet du traitement CEP - (B) effet du broyage (croix : valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)¹

¹ Nous avons souhaité représenter sur les figures les points expérimentaux en plus des valeurs prédites par le modèle statistique. Cette représentation n'est pas classique mais elle permet de visualiser le nombre et la dispersion des points autour de la moyenne. Des points très dispersés ne mettent pas, principalement, en évidence des incertitudes expérimentales mais l'influence des autres paramètres du plan

La qualité satisfaisante du modèle obtenu par ANOVA est montrée par un coefficient de corrélation de 0,865, un manque d'ajustement du modèle non significatif avec une p-value de 0,27 (Tab. IV.3) et une répartition correcte des points sur la bissectrice du graphique « valeurs prédites vs valeurs expérimentales » (Fig. IV.5). Le modèle est donc considéré acceptable au regard des différentes incertitudes qui doivent être prises en compte pour les différentes étapes du processus, comme la préparation de l'échantillon, le traitement CEP, le broyage, et enfin, le test biologique du potentiel méthanogène.

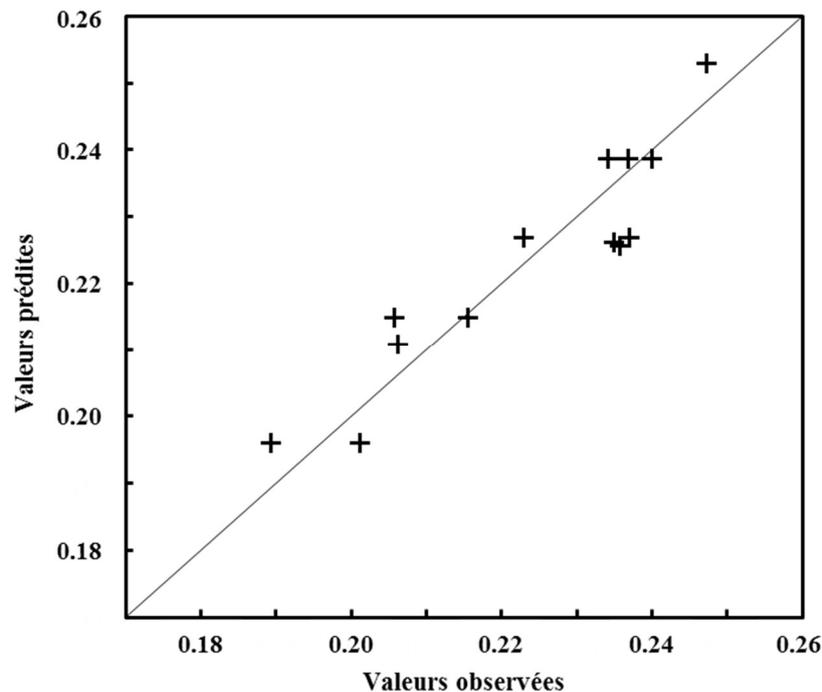


Figure IV. 5 : Valeurs prédites vs valeurs observées de la production de méthane pour la carotte

L'équation [IV.2] représente le modèle de la production de méthane pour la carotte selon les analyses ANOVA en prenant en compte tous les effets et leurs interactions.

$$BMP_C = 0,2269 + 0,0927 Z - 0,0336 G - 0,0808 Z^2 + 0,0070 ZG + 0,0028 G^2 \quad [IV.2]$$

Dans le cas des haricots verts, en considérant les résultats obtenus avec la carotte, la méthodologie a été modifiée : le traitement CEP a été appliqué avant le broyage. Le traitement CEP a été le seul à être statistiquement significatif ($p = 0,0137$) et à avoir un effet positif (Tab. IV.4). En effet, la production de méthane augmente avec l'augmentation du niveau du traitement CEP (Fig. IV.6 A).

Tableau IV. 4 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour les haricots verts en utilisant les valeurs modélisées BMP_0

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
Z : CEP	59,59 10 ⁻⁵	1	17,65	0,014*	+ 0,0154	77,6%
G : Broyage	0,23 10 ⁻⁵	1	0,07	0,81	- 0,0009	
Z ²	0,38 10 ⁻⁵	1	0,11	0,75	- 0,0026	
Z·G	0,65 10 ⁻⁵	1	0,19	0,68	- 0,0018	
G ²	2,04 10 ⁻⁵	1	0,60	0,48	+ 0,0059	
Manque d'ajustement	4,62 10 ⁻⁵	3	0,46	0,73		
Erreur pure	13,51 10 ⁻⁵	4				

(** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05))

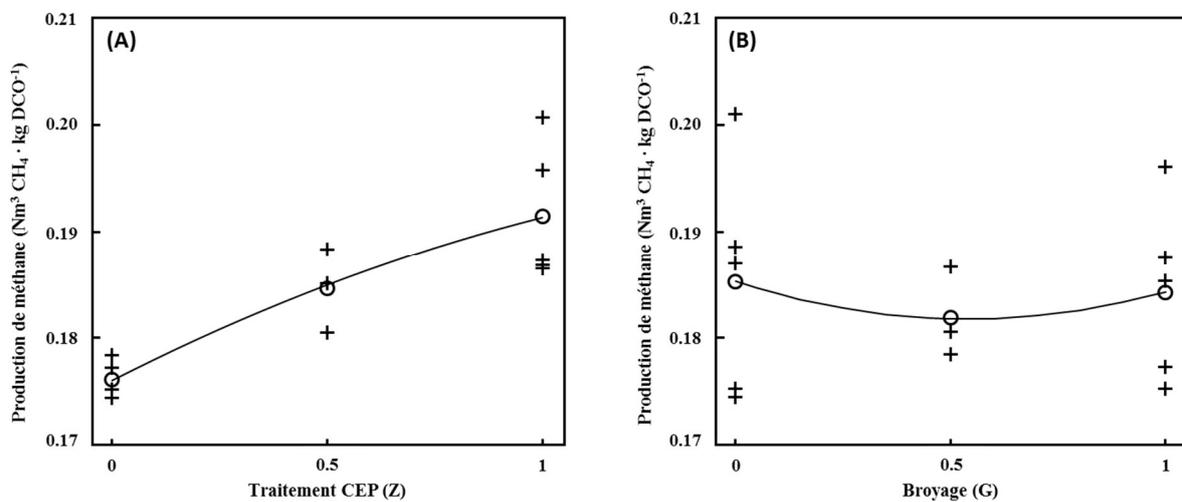


Figure IV. 6 : Production de méthane des haricots verts - (A) Effet du traitement CEP (B) - Effet du broyage (croix : valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)

D'autre part, l'effet du broyage sur la production de CH₄ est statistiquement non significatif ($p = 0,81$) (Tab. IV.4) et (Fig. IV.6 B). La qualité du modèle peut être considérée comme acceptable avec $R^2 = 0,776$, une $p\text{-value} = 0,73$ pour le manque d'ajustement (Tab. IV.4) et au regard de la Figure IV.7 (les points sont néanmoins plus éloignés de la bissectrice que dans le cas précédent représenté sur la Fig. IV.5).

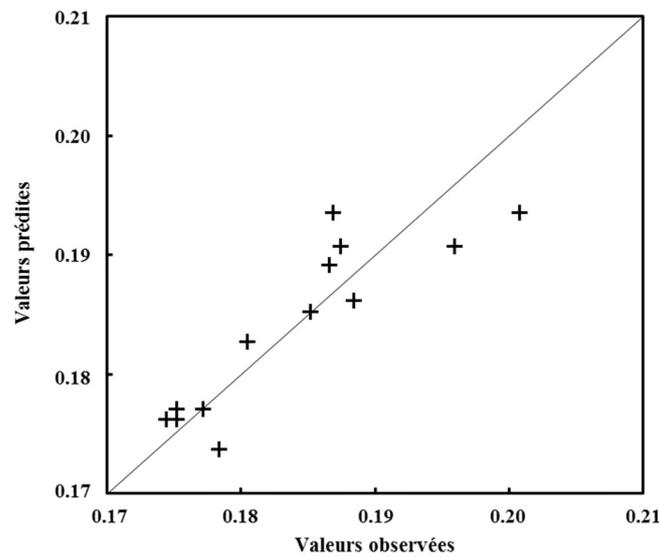


Figure IV. 7 : Valeurs prédites vs valeurs observées de la production de méthane pour les haricots verts

L'équation [IV.3] représente le modèle de la production de méthane pour les haricots verts selon les analyses ANOVA en prenant en compte tous les effets et leurs interactions.

$$BMP_{GB} = 0,1763 + 0,02244 Z - 0,0112 G - 0,0052 Z^2 - 0,0036 ZG + 0,0120 G^2 \quad [IV.3]$$

IV.1.3. Analyse de la variance des effets des traitements sur le taux d'hydrolyse

Afin d'examiner les effets des traitements (CEP/broyage) sur le taux d'hydrolyse. Les analyses de variances ont été menées sur les valeurs de k_H pour les deux substrats. D'après le tableau IV.5, l'effet du traitement CEP et l'effet du broyage ont été positifs mais statistiquement non significatifs sur le taux d'hydrolyse de la carotte (Fig. IV.8).

Il est donc prudent de ne pas tirer de conclusion, dans ce cas, sur la bonne qualité du modèle concernant l'évolution du taux d'hydrolyse puisque le manque d'ajustement est statistiquement non significatif avec un coefficient de corrélation R^2 faible (28,0%).

Tableau IV. 5 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H de la carotte

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R^2
Z : CEP	$0,35 \cdot 10^{-5}$	1	0,00	0,98	+ 0,0012	28,0%
G : Broyage	$1194 \cdot 10^{-5}$	1	2,81	0,17	+ 0,0691	
Z^2	$101,5 \cdot 10^{-5}$	1	0,24	0,65	+ 0,0423	
Z-G	$0,59 \cdot 10^{-5}$	1	0,00	0,97	- 0,0017	
G^2	$11,55 \cdot 10^{-5}$	1	0,03	0,88	- 0,0143	
Manque d'ajustement	$1640 \cdot 10^{-5}$	3	1,29	0,39		
Erreur pure	$1697 \cdot 10^{-5}$	4				

(** très significatif (p-value $\leq 0,01$), * significatif ($0,01 < p\text{-value} \leq 0,05$))

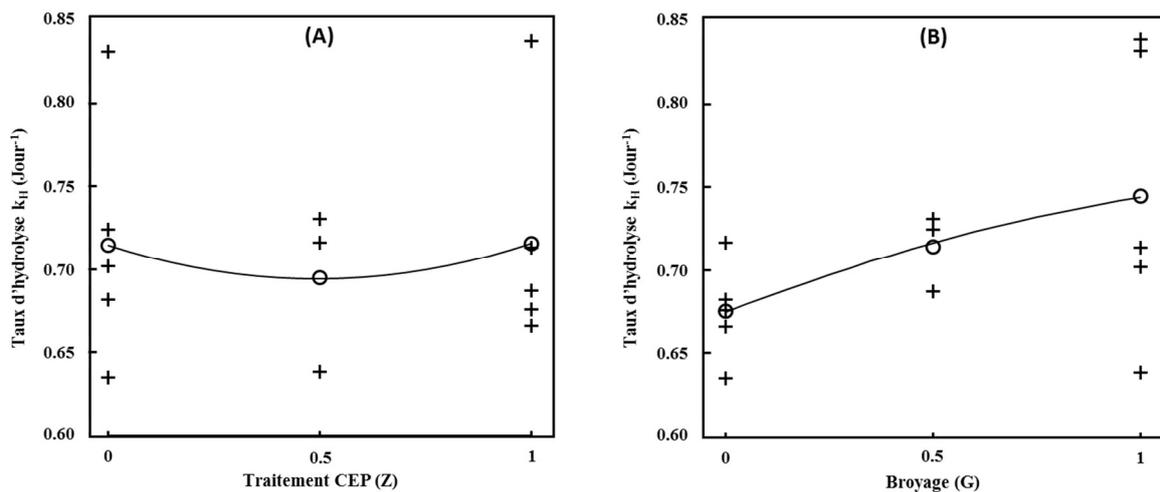


Figure IV. 8 : Taux d'hydrolyse de la carotte - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix : valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)

Dans le cas des haricots verts, le tableau IV.6 montre que le traitement CEP et le broyage ont des effets négatifs statistiquement significatifs (0,012 et 0,013 respectivement) (Tab. IV.6). La figure IV.9 met clairement en évidence ce phénomène. Néanmoins, les écarts restent réduits. Ainsi, en se basant sur ces résultats et en observant la figure IV.2, il apparaît que l'ensemble des productions sont stabilisées dès 8 jours. Ce temps correspond effectivement, d'après les caractéristiques d'une loi cinétique du 1^{er} ordre, à 99,3% ($1-e^{-5}$) de l'amplitude de la variation (soit ici 99,3% de la valeur de BMP_0). Le calcul donne ainsi un temps de 7,8 jours pour le minimum de k_H constaté ($0,64 \text{ jour}^{-1}$) et de 6,0 jours pour son maximum ($0,84 \text{ jour}^{-1}$).

Tableau IV. 6 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H des haricots verts

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
Z : CEP	1965 10^{-5}	1	18,68	0,012*	- 0,0887	
G : Broyage	1940 10^{-5}	1	18,43	0,013*	- 0,0881	
Z ²	3,29 10^{-5}	1	0,03	0,87	- 0,0076	78,7%
Z-G	914,6 10^{-5}	1	8,69	0,042*	+ 0,0676	
G ²	84,74 10^{-5}	1	0,81	0,42	+ 0,0387	
Manque d'ajustement	904 10^{-5}	3	2,86	0,16		
Erreur pure	421 10^{-5}	4				

(** très significatif ($p\text{-value} \leq 0,01$), * significatif ($0,01 < p\text{-value} \leq 0,05$))

Comme il a été expliqué précédemment, la diminution ou l'augmentation du k_H ne sont pas liées uniquement à l'effet d'un traitement. Quand la vitesse de digestion est limitée par quantité de biomasse de l'inoculum, la production supplémentaire de méthane augmente forcément le temps total du processus, ce qui entraîne mécaniquement une diminution du taux d'hydrolyse k_H .

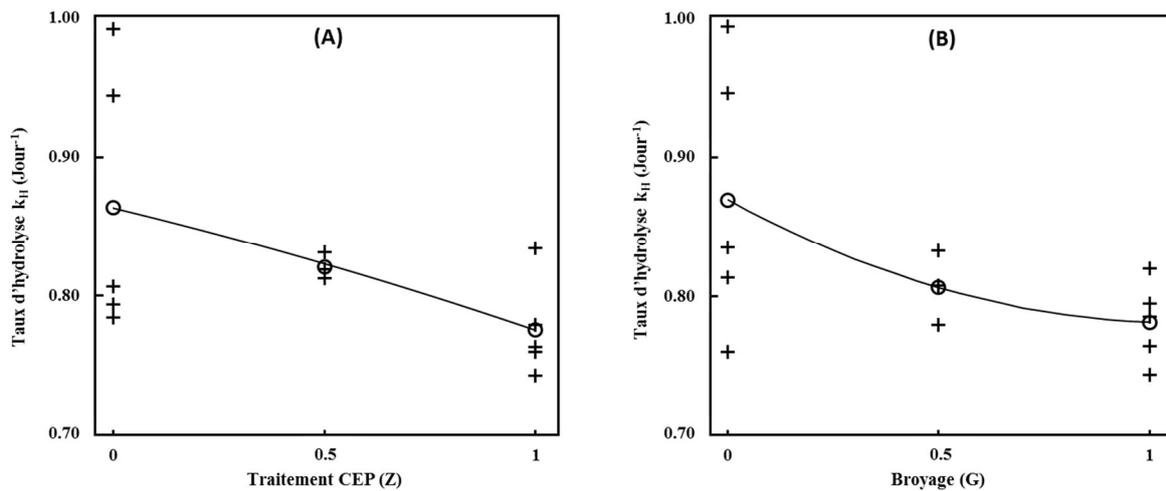


Figure IV. 9 : Taux d'hydrolyse des haricots verts - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix : valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)

IV.1.4 Bilan de l'étude sur le haricot vert et la carotte

À la fin de cette première partie de l'étude qui évalue l'effet combiné du broyage et des champs électriques pulsés sur le haricot vert et la carotte, nous pouvons résumer nos résultats en affirmant que le prétraitement par les champs électriques pulsés a eu un effet positif et statistiquement significatif sur la quantité de méthane produite lors de la digestion anaérobie des deux substrats prétraités. Pour bien identifier les effets combinés du broyage et des CEP, notamment sur le taux d'hydrolyse, des tests supplémentaires seraient nécessaires.

IV.2. Effet des traitements CEP de produits végétaux frais préchauffés sur leur digestion anaérobie : cas de la pomme de terre et de la carotte découpées en cylindres

IV.2.1 Productions de méthane obtenues par les tests BMP

Il a été observé précédemment qu'une étape de préchauffage pour des produits végétaux frais pouvait améliorer la désintégration cellulaire induite par le traitement CEP (§ III.1.3). Afin d'examiner l'effet du couplage d'un traitement CEP et d'un traitement thermique à 55°C pendant une demi-heure, un plan d'expériences a été réalisé (§ II.3.2.3). Les protocoles de référence ont été réalisés à 25°C.

La figure IV.10 illustre la production de méthane des cylindres de carotte (*C*) et de pomme de terre (*P*) (diamètre 2,7 cm, hauteur 3,0 cm) selon le protocole de traitement. L'intensité du champ électrique appliqué a été de $500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ sur les cylindres des deux substrats.

D'après la figure IV.10, la production de méthane obtenue par les différents protocoles de traitements peut être d'abord divisée en deux groupes : celui des pommes de terre qui présente les productions de méthane les plus élevées et, celui des carottes, qui présentent les productions les plus faibles. Pour les deux groupes, ce sont les protocoles standard sans traitement ($P/25/Z_0$) qui conduisent aux productions de CH_4 les plus élevées : $0,272 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$ pour la pomme de terre et $0,241 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$ pour la carotte. On note également que les deux protocoles réalisés à 55°C pour la carotte, ($C/55/Z_0$) et ($C/55/Z_1$), sont nettement en-deçà des autres avec des variations respectives de $-17,4\%$ et $-25,3\%$ (Tab. IV.7). Dans une moindre mesure, l'essai ($P/55/Z_0$) pour la pomme de terre s'écarte des trois autres essais et présente une variation de $-10,7\%$.

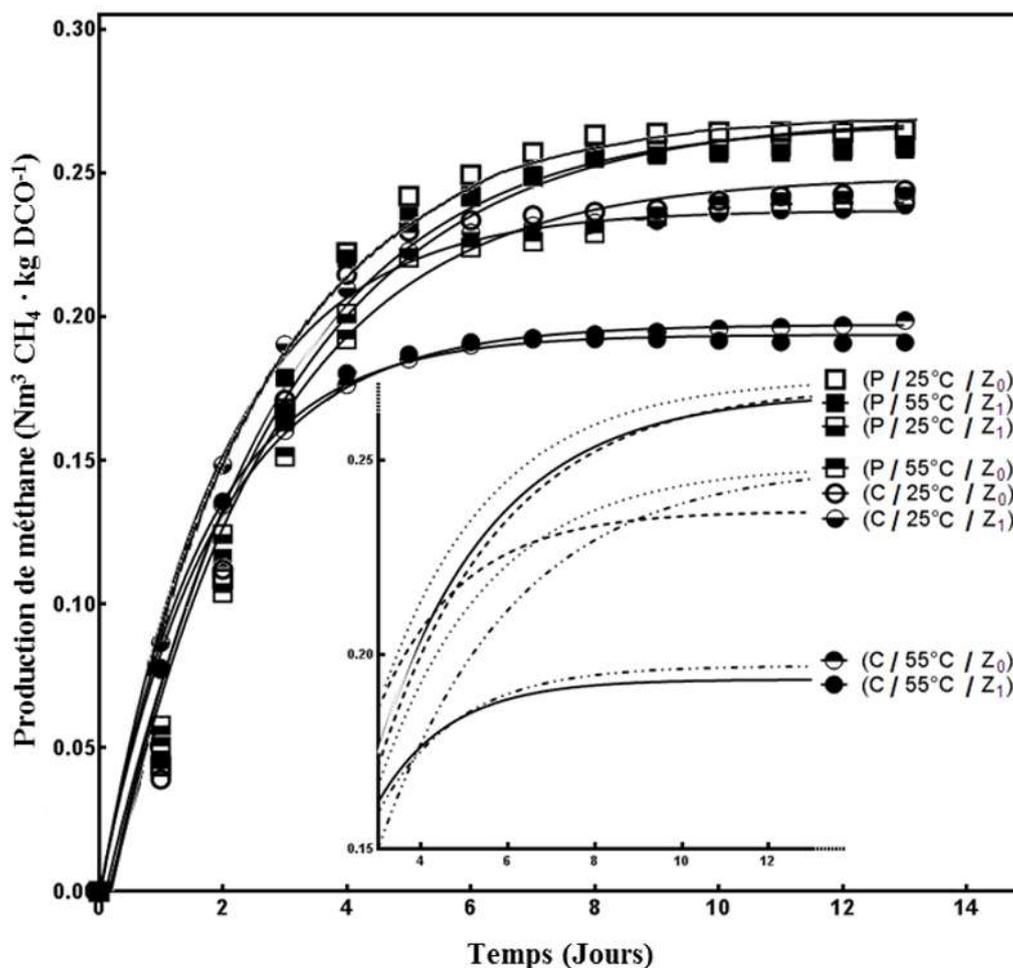


Figure IV. 10 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour les cylindres de carotte (*C*) et de pomme de terre (*P*) pour 25°C et 55°C (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

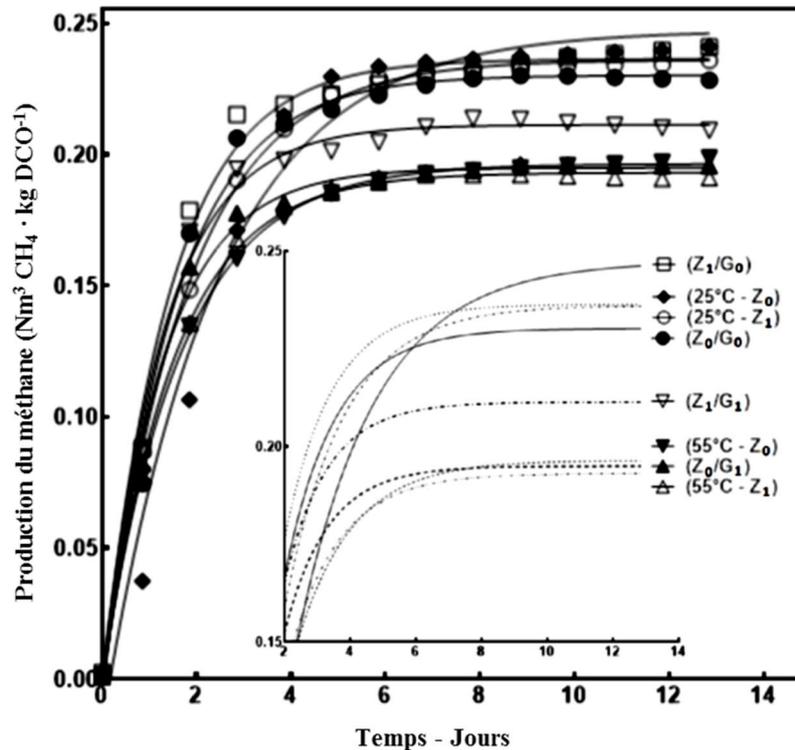


Figure IV. 11 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour la carotte broyée (G_0 , G_1) et sous forme de cylindre pour 25°C et 55°C (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

Lorsqu'on compare les résultats obtenus pour la carotte broyée, traitée par CEP et pour la carotte cylindrique (Fig. IV. 11), il peut être observé que le rendement des cylindres préchauffés à 55°C ressemble au rendement des carottes broyées (G_1) et se situe au-dessous du protocole standard (Z_0/G_0).

Carlsson *et al.* (2012) ont mentionné qu'il n'existait pas d'étude concernant l'effet de la température (inférieure à 100°C) sur la digestion anaérobie des déchets ménagers ou des résidus de plantes. Liu *et al.* (2012) ont examiné l'effet d'un prétraitement thermique à 175°C sur la digestion anaérobie des déchets organiques. Ils ont observé une diminution de la production de biogaz des déchets ménagers organiques ($-7,9\%$) et des résidus de fruits et de légumes ($-11,7\%$) après le traitement.

Dans notre cas, l'effet négatif du prétraitement thermique sur la carotte (et qui n'est pas visible pour le haricot vert) est attribué à la variation de la conductivité électrique du produit avec la température (Fig. III.5). À 55°C , la conductivité électrique de la carotte est sensiblement plus élevée qu'à 25°C . Ceci nous a conduit à réduire le nombre de trains du traitement CEP de 8 à 5 c'est-à-dire de diminuer t_{CEP} de 0,096 à 0,060 s soit de 37,5% (pour la pomme de terre, la réduction a été plus faible : de 0,144 à 0,120 soit de 16,7%). Cette

diminution de l'énergie injectée au produit par le traitement serait à l'origine de la diminution de la production de méthane.

Tableau IV. 7 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour la carotte et la pomme de terre avec et sans chauffage à 55°C. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$

Substrat	Température	Production de CH_4	Traitement CEP (Z)	
			Z_0	Z_1
Carotte	25°C	BMP	0,2411*± 0,0064	0,2357
		BMP_0	0,2489*± 0,0076	0,2371
		k_H	0,3959*± 0,0316	0,5173
		R ²	0,9669*± 0,0046	0,9978
	55°C	BMP	0,1987	0,1795**± 0,0164
		BMP_0	0,1972	0,1816**± 0,0172
		k_H	0,5526	0,5973**± 0,0186
		R ²	0,9991	0,9929**± 0,0033
Pomme de terre	25°C	BMP	0,2720*± 0,0431	0,2617
		BMP_0	0,2796*± 0,0511	0,2694
		k_H	0,3724*± 0,0647	0,3241
		R ²	0,9631*± 0,0077	0,9908
	55°C	BMP	0,2428	0,2612**± 0,0353
		BMP_0	0,2492	0,2677**± 0,0384
		k_H	0,3241	0,3813**± 0,0248
		R ²	0,9763	0,9767**± 0,0034

* représente la moyenne du duplicata / ** la moyenne du triplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

Au niveau du taux d'hydrolyse, l'effet des traitements sur l'hydrolyse des cylindres de pomme de terre est variable (Tab. IV.7). Par contre, pour les cylindres de carotte, un léger effet positif du traitement CEP sur le taux d'hydrolyse est observé.

Toujours pour la carotte, une différence maximale de k_H de +50,9% a été observé entre les protocoles (C/25/ Z_0) et (C/55/ Z_1). L'effet du traitement CEP sur le taux hydrolyse des cylindres de carotte est observé, quant à lui, en comparant les protocoles (C/25/ Z_0) et (C/25/ Z_1). Alors que l'on observe une production presque similaire de méthane (2,2% de différence de BMP), le protocole (C/25/ Z_1) présente une amélioration du k_H de +30,7%. Les valeurs du coefficient de corrélation montrent la bonne qualité d'ajustement de la production expérimentale de méthane pour l'ensemble des protocoles (de 0,9669 à 0,9991) (Tab. IV.7).

IV.2.2 Analyse de la variance des effets des traitements

Afin d'évaluer la significativité des résultats obtenus, les analyses des variances ont été menées sur les trois facteurs étudiés (substrat/température/traitement CEP). Les effets de la

température et du traitement CEP sur la production de biogaz ont été négatifs mais non statistiquement significatifs (Tab. IV.8). Seul l'effet du substrat a été positif et statistiquement significatif (p -value = 0,057 très proche, bien que légèrement supérieure, de 0,05).

Tableau IV. 8 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour les cylindres de carotte et de pomme de terre en utilisant les valeurs modélisées BMP_0

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
S : Substrat	976,8 10 ⁻⁵	1	5,51	0,057*	+ 0,0536	63,0%
T : Température	341,9 10 ⁻⁵	1	1,93	0,21	- 0,0348	
Z : CEP	6,51 10 ⁻⁵	1	0,04	0,85	- 0,0048	
S·T	105,0 10 ⁻⁵	1	0,59	0,47	+ 0,0193	
S·Z	25,30 10 ⁻⁵	1	0,14	0,72	+ 0,0095	
T·Z	11,03 10 ⁻⁵	1	0,06	0,81	+ 0,0063	
Manque d'ajustement	18,41 10 ⁻⁵	1	0,10	0,76		
Erreur pure	1063 10 ⁻⁵	6				

(** très significatif (p -value $\leq 0,01$), * significatif ($0,01 < p$ -value $\leq 0,05$))

Les effets de la température et des CEP sur k_H comme sur la production de méthane ne sont pas statistiquement significatifs. Seul l'effet du substrat est statistiquement significatif (Tab. IV.9).

Tableau IV. 9 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H des cylindres de carotte et de pomme de terre

Effet	Somme de carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
S : Substrat	6937 10 ⁻⁵	1	31,41	0,0014**	- 0,1428	88,3%
T : Température	855,1 10 ⁻⁵	1	3,87	0,098	+ 0,0551	
Z : CEP	709,5 10 ⁻⁵	1	3,21	0,12	+ 0,0501	
S·T	1054 10 ⁻⁵	1	4,77	0,072	- 0,0609	
S·Z	265,3 10 ⁻⁵	1	1,20	0,32	- 0,0306	
T·Z	0,21 10 ⁻⁵	1	0,00	0,98	+ 0,0009	
Manque d'ajustement	434,3 10 ⁻⁵	1	1,97	0,21		
Erreur pure	1325 10 ⁻⁵	6				

(** très significatif (p -value $\leq 0,01$), * significatif ($0,01 < p$ -value $\leq 0,05$))

La qualité du modèle concernant les effets des facteurs sur la production de méthane est faible (R^2 de 63,0%) et acceptable pour le taux d'hydrolyse (R^2 de 88,3%). Les manques d'ajustement des modèles sont non significatifs (p -value = 0,76 et 0,21).

IV.3. Digestion anaérobie des produits frais d'origine animale traités par CEP : cas du foie de porc

IV.3.1. Productions de méthane obtenues par les tests BMP

Afin d'évaluer l'effet du traitement CEP sur la digestion anaérobie des produits d'origine animale, le foie de porc a été choisi comme modèle des déchets issus d'abattoirs. Les facteurs : taille des particules (G) et traitement CEP (Z) ont été appliqués selon un plan d'expériences identique à ceux utilisés pour les produits végétaux frais (carotte et haricots verts).

La figure IV.12 illustre la production cumulée de méthane du foie de porc en fonction du temps selon les protocoles appliqués dans le plan d'expériences. D'après cette figure, et en comparant avec le protocole standard (Z_0/G_0), la plus grande augmentation de la production de méthane est observée pour le protocole ($Z_{0,5}/G_0$) suivi par les protocoles (Z_1/G_0) et (Z_0/G_1). Ces augmentations représentent des améliorations de production limitées de CH_4 de +5,2%, +5,1% et +2,8% respectivement (Tab. IV.10).

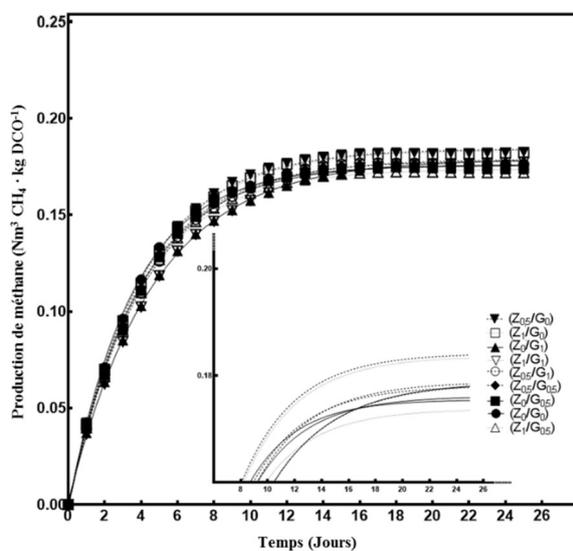


Figure IV. 12 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour le foie de porc (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

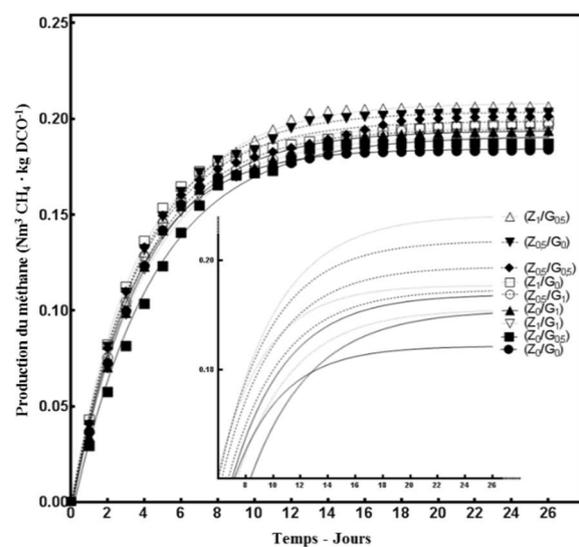


Figure IV. 13 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) selon le protocole de traitement appliqué pour le foie de porc hygiénisé (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

Parmi les neuf protocoles, seul le protocole ($Z_1/G_{0,5}$) a donné lieu à une production de méthane inférieure à celle du protocole standard (Z_0/G_0) ($-0,92\%$ de CH_4) (Tab. IV.10). Les

valeurs de R^2 présentées dans le tableau IV.10 montrent que le modèle d'ajustement de la production est très correct avec des valeurs entre 0,9984 et 0,9997.

Les différents protocoles présentent des taux d'hydrolyse plus faible que le protocole standard ($k_H = 0,281 \text{ jour}^{-1}$) (Tab. IV.10). Les deux protocoles avec les k_H les plus faibles sont (Z_0/G_1) et (Z_1/G_1) avec des taux de 0,215 et 0,216 jour^{-1} respectivement. Les protocoles ($Z_{0,5}/G_0$) et (Z_1/G_0) qui ont les meilleures améliorations de production de CH_4 montrent une diminution de taux d'hydrolyse de 10,0 et 10,7%.

Ce comportement du k_H est similaire à celui des haricots verts sur lesquels l'effet du traitement sur le taux d'hydrolyse semble être négatif. Ce comportement est en accord avec l'explication qui a été faite précédemment pour les produits végétaux (§ IV.1.1). Cette explication montre que l'effet du couple inoculum/substrat, lorsque la valeur de BMP_0 augmente grâce à l'efficacité du traitement, influence mécaniquement la diminution de la valeur de k_H [IV.1].

Tableau IV. 10 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour le foie de porc. BMP et BMP_0 en $\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$, k_H en jour^{-1}

Broyage (G)	Production de CH_4	Traitement CEP (Z)		
		Z_0	$Z_{0,5}$	Z_1
G_0	BMP	$0,1734^* \pm 0,0003$	0,1824	$0,1823^* \pm 0,0023$
	BMP_0	$0,1756^* \pm 0,0004$	0,1842	$0,1837^* \pm 0,0016$
	k_H	$0,2812^* \pm 0,0051$	0,2531	$0,2511^* \pm 0,0056$
	R^2	$0,9989^* \pm 0,0001$	0,9991	$0,9992^* \pm 0,0003$
$G_{0,5}$	BMP	0,1738	0,1761	0,1718
	BMP_0	0,1762	0,1781	0,1737
	k_H	0,2609	0,2573	0,2594
	R^2	0,9984	0,9991	0,9991
G_1	BMP	$0,1783^* \pm 0,0016$	0,1762	$0,1773^* \pm 0,0015$
	BMP_0	$0,1789^* \pm 0,0016$	0,1788	$0,1788^* \pm 0,0011$
	k_H	$0,2152^* \pm 0,0015$	0,2461	$0,2162^* \pm 0,0051$
	R^2	$0,9997^* \pm 0,0002$	0,9990	$0,9997^* \pm 0,0002$

* représente la moyenne du duplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

Comme cela a été mentionné précédemment, le foie de porc nécessite une étape d'hygiénisation (70°C pendant une heure) selon le règlement européen n° 1774/2002. Un plan d'expériences identique à celui appliqué sur le foie frais a été conduit sur du foie hygiénisé puis traité par CEP.

D'après la figure IV.12, tous les protocoles montrent une augmentation de la production de méthane par rapport au protocole standard allant de +1,9 à +12,5%. Les trois protocoles ($Z_1/G_{0,5}$), ($Z_{0,5}/G_0$), et ($Z_{0,5}/G_{0,5}$) présentent les plus grandes augmentations de production de méthane avec +12,5%, +10,6%, et +9,6% par rapport au protocole standard (Tab. IV.11).

Le protocole standard (Z_0/G_0) a eu le taux d'hydrolyse le plus élevé (Tab. IV.11). Les autres protocoles présentent des k_H inférieurs à celui du protocole standard sauf pour l'essai (Z_1/G_0) qui présente une légère augmentation de k_H (+2,1%) (Tab. IV.11).

L'hygiénisation a été utilisée comme un prétraitement pour augmenter la production de biogaz par (Luste *et al.*, 2009; Luste et Luostarinen, 2010). Ces derniers ont obtenu une augmentation de 15 à 20% de la production de CH_4 pour le refus d'abattoirs porcins et bovins. Dans notre étude, l'effet positif de l'hygiénisation est observé quand on compare les productions des protocoles (Z_0/G_0) non hygiénisé et hygiénisé (augmentation de +6,9% de production de CH_4) (Tab. IV.10 et 11). La comparaison des figures IV.12 et IV.13 met en évidence le gain de production pour l'ensemble des foies hygiénisés par rapport à ceux non hygiénisés. Cette comparaison montre également que les valeurs finales de production de méthane sont plus dispersées. Cette dispersion peut résulter soit d'un effet plus marqué, sur le foie hygiénisé, des facteurs testés (CEP et broyage) soit d'une erreur expérimentale plus grande induite par l'application du traitement thermique.

Tableau IV. 11 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole du traitement pour le foie de porc hygiénisé. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$

Broyage (G)	Production de CH_4	Traitement CEP (Z)		
		Z_0	$Z_{0,5}$	Z_1
G_0	BMP	0,1836* ± 0,0012	0,2031	0,1979* ± 0,0001
	BMP_0	0,1829* ± 0,0004	0,2017	0,1931* ± 0,0006
	k_H	0,2604* ± 0,0388	0,2248	0,2658* ± 0,0139
	R^2	0,9974* ± 0,0004	0,9937	0,9944* ± 0,0009
$G_{0,5}$	BMP	0,1871	0,2012	0,2065
	BMP_0	0,1898	0,1961	0,2065
	k_H	0,1871	0,2335	0,2096
	R^2	0,9975	0,9886	0,9951
G_1	BMP	0,1934* ± 0,0017	0,0197	0,1927* ± 0,0015
	BMP_0	0,1917* ± 0,0019	0,1917	0,1884* ± 0,0019
	k_H	0,2206* ± 0,0049	0,2312	0,2199* ± 0,0061
	R^2	0,9951* ± 0,0002	0,9899	0,9928* ± 0,0005

* représente la moyenne du duplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

IV.3.2. Analyses des variances des effets des traitements

Comme pour les produits végétaux, les analyses des variances ont été menées sur les résultats obtenus. D'après le tableau IV.12, le traitement CEP a un effet positif et statistiquement significatif à 93,1% (p-value = 0,069). D'après la figure IV.14 (A), l'effet du traitement CEP est quadratique et négatif. Il peut être observé que l'augmentation de CH₄ (BMP₀) atteint une valeur maximale avec un indice Z de 0,83. Par rapport au broyage (Fig. IV.13 B), il apparaît un effet négatif mais statistiquement non significatif (p = 0,19).

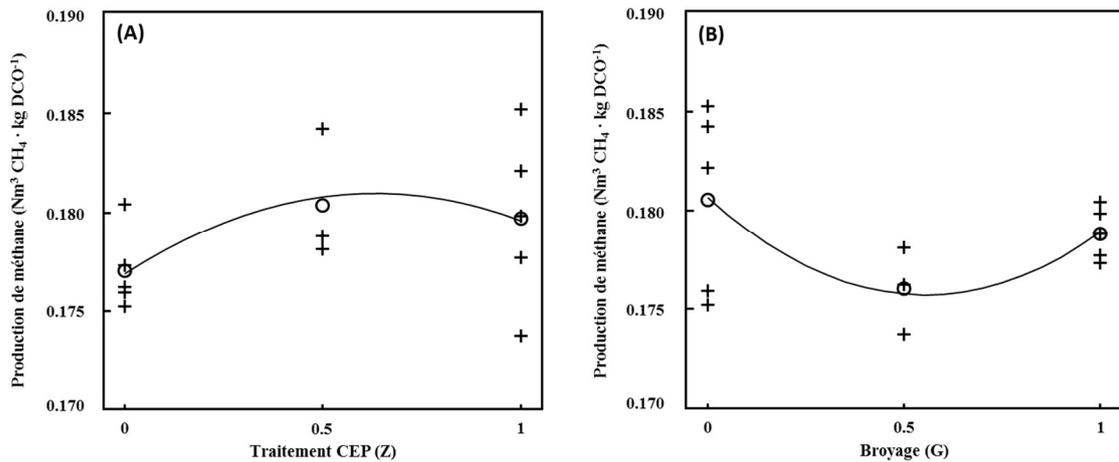


Figure IV. 14 : Production de méthane du foie de porc - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix : valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)

Tableau IV. 12 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour le foie de porc en utilisant les valeurs modélisées BMP₀

Effet	Somme de carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
Z : CEP	1,82 10 ⁻⁵	1	6,04	0,069	+ 0,0027	
G : Broyage	0,74 10 ⁻⁵	1	2,45	0,19	- 0,0017	
Z ²	1,47 10 ⁻⁵	1	4,89	0,092	- 0,0051	73,5%
Z·G	3,36 10 ⁻⁵	1	11,15	0,029*	- 0,0041	
G ²	3,63 10 ⁻⁵	1	12,03	0,027*	+ 0,0080	
Manque d'ajustement	2,57 10 ⁻⁵	3	2,84	0,17		
Erreur pure	1,21 10 ⁻⁵	4				

(** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05))

L'équation [IV.4] représente le modèle de la production de méthane pour le foie de porc selon les analyses des variances en prenant tous les effets étudiés et leurs interactions.

$$BMP_F = 0,1766 + 0,0170 Z - 0,0136 G - 0,0102 Z^2 - 0,0082 ZG + 0,0160 G^2 \quad [IV.4]$$

D'après la figure IV.15, le traitement CEP et le broyage ont un effet quadratique négatif. Selon le modèle, la production de méthane optimale (0,2012 Nm³ CH₄ · kg DCO⁻¹) est

obtenue quand l'indice Z est de 0,68. Par rapport au broyage, la valeur maximale de la production de CH_4 est atteinte quand le niveau de broyage est de 0,45, cela signifie que la taille des particules $G_{0,5}$ (pièces de 1 cm) est proche du niveau optimal.

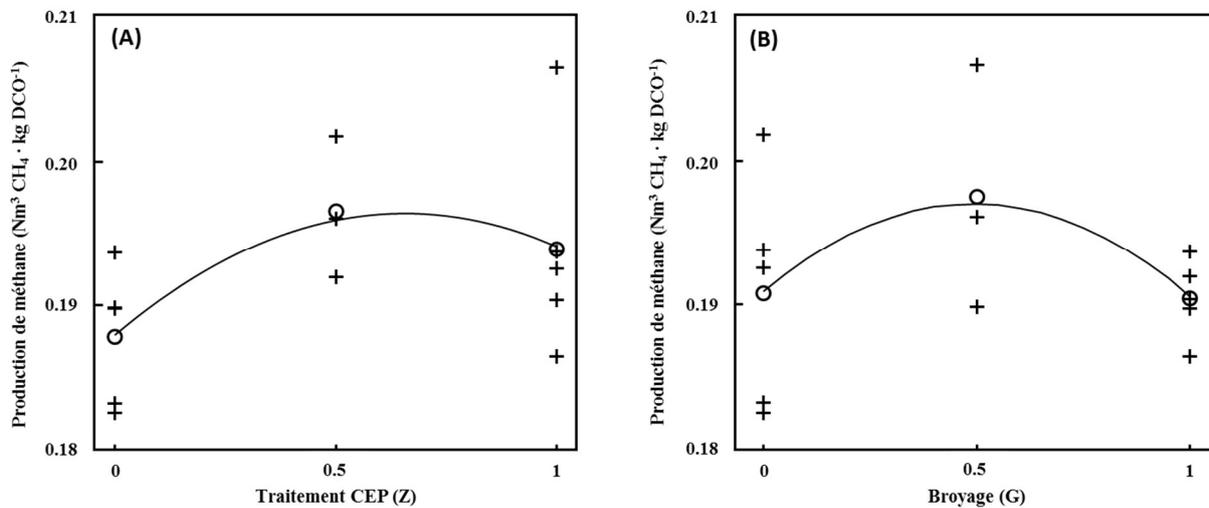


Figure IV. 15 : Production de méthane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) du foie de porc hygiénisé - (A) Effet du traitement CEP - (B) Effet du broyage (croix : valeurs expérimentales, cercles : valeurs moyennes, ligne : modèle)

Le traitement statistique du plan réalisé sur le foie hygiénisé montre une dégradation de la qualité du modèle par rapport au foie non hygiénisé (diminution de R^2 de 73,5% à 64,9%). Le modèle statistique du foie hygiénisé fait apparaître un manque d'ajustement significatif (p -value = 0,013) indiquant, possiblement, l'existence d'un facteur qui est mal contrôlé lors de la réalisation des essais. (Tab. IV.13).

Le traitement CEP reste significatif linéairement (p -value = 0,0086) et quadratiquement (p -value = 0,022). Ces deux effets sont de signes opposés, ce qui conduit à un maximum dans l'espace étudié. Ainsi, un traitement CEP correspondant à $Z = 0,65$ est optimal.

Pour le broyage, seul l'effet quadratique est significatif (p -value = 0,0095). L'optimum correspond à $G_{0,5}$.

La production de méthane pour le foie de porc hygiénisé selon le modèle obtenu par ANOVA est représentée par l'équation [IV.5].

$$BMP_{FH} = 0,1833 + 0,0324 Z + 0,0314 G - 0,0195 Z^2 - 0,0136 ZG - 0,0249 G^2 \quad [IV.5]$$

Tableau IV. 13 : Analyses des variances (ANOVA) des résultats obtenus par le test BMP pour le foie de porc hygiénisé en utilisant les valeurs modélisées BMP₀

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
Z : CEP	9,36 10 ⁻⁵	1	23,16	0,0086**	+ 0,0061	
G : Broyage	0,03 10 ⁻⁵	1	0,070	0,80	- 0,0003	
Z ²	5,41 10 ⁻⁵	1	13,36	0,022*	- 0,0098	64,9%
Z·G	9,18 10 ⁻⁵	1	22,70	0,0089**	- 0,0068	
G ²	8,81 10 ⁻⁵	1	21,77	0,0095**	- 0,0125	
Manque d'ajustement	17,26 10 ⁻⁵	3	14,23	0,013*		
Erreur pure	1,62 10 ⁻⁵	4				

(** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05))

L'amélioration entraînée par l'hygiénisation sur la digestion anaérobie du foie de porc peut être observée en présentant les valeurs prédites par les modèles en fonction des valeurs observées de la production de méthane de foie frais et hygiénisé (Fig. IV.16). Cette observation pourrait être confirmée statistiquement en traitant simultanément deux plans d'expériences par la même ANOVA. D'un point de vue statistique, l'effet de l'hygiénisation serait alors confondue avec un effet dit « bloc » résultant du fait que les deux plans d'expériences n'ont pas été réalisés simultanément dans le temps et dans l'espace. On peut, plus simplement, réaliser un test statistique qui s'appelle « Test d'échantillons appariés – Paired t-test » avec le logiciel SPSS pour comparer les deux moyennes obtenues à partir des 13 essais des plans (BMP foie, BMP foie hygiénisé). Il est alors possible d'identifier l'effet d'un paramètre qui diffère entre deux groupes de données (l'hygiénisation) et d'estimer l'effet de ce paramètre. Le tableau IV.14 montre les résultats du test statistique. La p-value est inférieure à 0,001, ce qui signifie que l'effet positif de l'hygiénisation est statistiquement significatif.

Tableau IV. 14 : Résultats du test statistique « Test d'échantillons appariés » effectués sur les résultats BMP pour le foie sans et avec une étape d'hygiénisation

Moyenne	Ecart-type	Différences appariées			t	df	p-value
		Erreur Std Moyenne	Différence				
			Inférieure	Supérieure			
-0,014883	0,007603	0,002534	- 0,020727	- 0,009039	- 5,873	8	<0,001

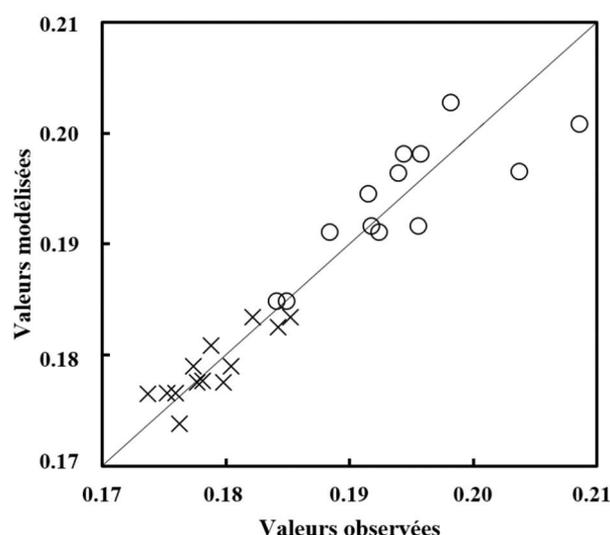


Figure IV. 16 : Valeurs prédites vs valeurs observées de la production de méthane pour le foie de porc frais (croix) et le foie de porc hygiénisé (cercles)

Des analyses de variances ont été menées pour suivre les effets des traitements sur le taux d'hydrolyse de foie de porc frais (Tab. IV.15). L'effet du traitement CEP et l'effet du broyage ont été statistiquement négatifs et significatifs avec une p-value de 0,044 et de 0,0005. Par contre, le traitement par hygiénisation rend ces deux effets statistiquement non significatifs avec une p-value de 0,15 pour l'effet du broyage et une p-value de 0,75 pour l'effet du traitement CEP qui est devenu positif (Tab. IV.16). Le traitement d'hygiénisation « gomme » donc les effets des CEP et du broyage qui déstructurent également la matière.

Tableau IV. 15 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H du foie de porc

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
Z : CEP	35,64 10 ⁻⁵	1	8,39	0,044*	- 0,0119	
G : Broyage	436,0 10 ⁻⁵	1	102,67	0,0005**	- 0,0418	
Z ²	6,37 10 ⁻⁵	1	1,50	0,29	- 0,0106	84,8%
Z·G	48,67 10 ⁻⁵	1	11,46	0,028*	+ 0,0156	
G ²	56,96 10 ⁻⁵	1	13,42	0,022*	- 0,0317	
Manque d'ajustement	88,61 10 ⁻⁵	3	6,96	0,046*		
Erreur pure	16,98 10 ⁻⁵	4				

(** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05))

Tableau IV. 16 : Analyses des variances (ANOVA) du taux d'hydrolyse k_H du foie de porc hygiénisé

Effet	Somme des carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
Z : CEP	10,18 10 ⁻⁵	1	0,12	0,75	+ 0,0063	
G : Broyage	272,3 10 ⁻⁵	1	3,10	0,15	- 0,0331	
Z ²	0,11 10 ⁻⁵	1	0,00	0,97	- 0,0014	45,3%
Z·G	1,92 10 ⁻⁵	1	0,02	0,89	- 0,0031	
G ²	190,0 10 ⁻⁵	1	2,16	0,22	- 0,0579	
Manque d'ajustement	225,4 10 ⁻⁵	3	0,86	0,53		
Erreur pure	351,1 10 ⁻⁵	4				

(** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05))

IV.3.3 Bilan de l'étude sur le foie de porc

L'effet significatif du traitement CEP sur le foie a été montré par les résultats des test BMP et statistiquement par les analyses de variances. Comme l'hygiénisation est un traitement appliqué de manière obligatoire selon les règlements, ce traitement a été combiné avec les CEP, selon les résultats expérimentaux, l'effet de l'hygiénisation a été positif et statistiquement significatif.

IV.4. Digestion anaérobie des déchets organiques traités par CEP

Pour poursuivre cette étude, l'effet du traitement CEP sur la digestion anaérobie de différentes sortes déchets organiques a été évaluée. Ces déchets sont : le gazon, le refus de tamisage d'abattoir de porc (1 mm), l'ensilage de maïs et le marc de raisin. L'utilisation du traitement CEP sur le marc de raisin afin d'améliorer l'extraction des polyphénols a été évalué par (Brianceau, 2015 ; Brianceau *et al.*, 2013), et la digestion anaérobie de ce produit a été étudié par (El Achkar *et al.*, 2016), ce qui fait du marc de raisin, un bon candidat pour examiner l'effet des CEP sur sa digestion anaérobie.

En premier lieu, des tests BMP ont été réalisés sur les déchets traités par CEP en fonction des protocoles définis précédemment (§III.2). Ensuite, les analyses de variances ont été menées en se basant sur trois plans :

- 1- Un plan d'expériences (deux facteurs) : le substrat, et le traitement CEP (Fig. II.10) (§II.3.2.2).
- 2- Un deuxième plan a été conçu en se focalisant seulement sur l'effet du traitement CEP sur la digestion anaérobie de l'ensilage de maïs. En utilisant un modèle avec 5 niveaux du traitement (§II.3.2.1), l'objectif de ce plan a été d'examiner plus profondément l'effet de l'indice Z sur la digestion anaérobie de ce produit (§III.2).
- 3- Le troisième plan est semblable au deuxième mais le substrat étudié est le marc de raisin.

IV.4.1. Productions de méthane obtenues par les tests BMP

IV.4.1.1. Cas des refus de tamisage d'abattoirs porcins

La figure IV.17 illustre la production de méthane du refus de tamisage d'abattoir porcine exprimée en Nm^3 de CH_4 par kg de MV injectée. Ce refus a été traité par un champ de $700 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ jusqu'aux niveaux $Z_{0,5}$ ($t_{CEP} = 0,036 \text{ s}$) et Z_I ($t_{CEP} = 0,132 \text{ s}$).

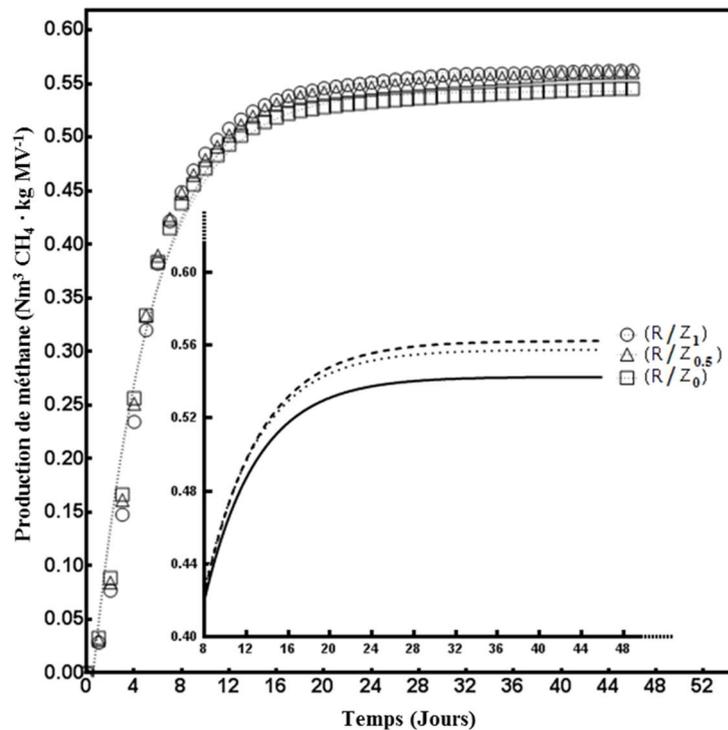


Figure IV. 17 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour le refus (R) de tamisage d'abattoir de porc (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

D'après la figure IV.17, les traitements avec les deux niveaux ont montrés des augmentations de production de CH_4 de 2,83% ($R/Z_{0,5}$) et de 3,05% (R/Z_I). Ces faibles améliorations peuvent être comparées aux effets d'autres prétraitements appliqués sur un substrat du même type. Luste *et al.* (2009) ont traité le refus de tamisage des abattoirs porcins et bovins. Ils ont obtenu une augmentation de CH_4 de +47,8% après un prétraitement thermique à 70°C pendant une heure. Par contre, ils ont observé des variations de -8,7%, de -26,1%, et de -30,4% de CH_4 , pour les traitements par ultrasons, par solution basique (NaOH), et par solution acide (HCl) respectivement. D'après le tableau IV.17, quand le traitement est devenu plus intense, les taux d'hydrolyse ont diminué de 0,198 à 0,189 jour^{-1} , ce qui représente une diminution de 4,7%. Les valeurs de R^2 montrent la bonne qualité du modèle d'ajustement (entre 0,9845 et 0,9875).

Tableau IV. 17 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole du traitement pour le refus de tamisage d'abattoir de porc. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$

Production de CH_4	Traitement CEP (Z)		
	Z_0	$Z_{0,5}$	Z_1
BMP	$0,5452^* \pm 0,0047$	0,5606	$0,5619^* \pm 0,0061$
BMP_0	$0,5427^* \pm 0,0085$	0,5576	$0,5625^* \pm 0,0061$
k_H	$0,1983^* \pm 0,0058$	0,1926	$0,1889^* \pm 0,0071$
R^2	$0,9875^* \pm 0,0003$	0,9867	$0,9845^* \pm 0,0011$

* représente la moyenne du duplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

IV.4.1.2. Cas du gazon (tonte de pelouse)

Comme pour le refus de tamisage, le gazon traité par le champ de $3100 V \cdot cm^{-1}$ a montré des augmentations de production de méthane (Fig. IV.18).

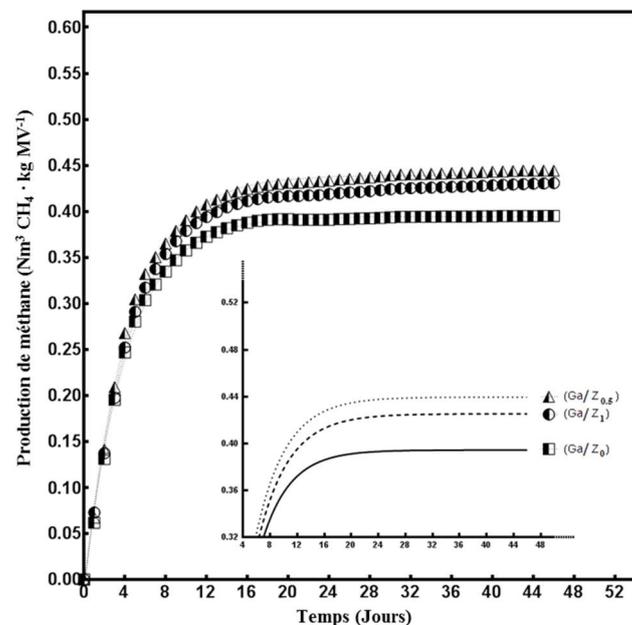


Figure IV. 18 : Production cumulée de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour le gazon (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

L'amélioration obtenue avec le niveau $Z_{0,5}$ ($t_{CEP} = 0,22$ s) était plus élevée que celle obtenue avec Z_1 ($t_{CEP} = 1,15$ s). La comparaison avec le protocole standard (Ga/Z_0) qui a produit $0,395 Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$, ($Ga/Z_{0,5}$) et (Ga/Z_1) a montré des améliorations de production de CH_4 de +12,5% et +9,0%.

De nombreuses études sur une grande variété de gazons ont abouti à une gamme de potentiels méthanogènes comprise entre $0,23$ et $0,5 Nm^3 CH_4 \cdot kg MV^{-1}$ (Amon *et al.*, 2004 ; Buffiere *et al.*, 2006 ; Jäkel *et al.*, 2000 ; Mahnert *et al.*, 2005 ; Oechsner, 2001 ; Ploechl *et al.*, 2009 ; Scaglione *et al.*, 2008). D'après le tableau IV.18, la biodégradabilité de notre produit (Ga/Z_0)

est dans la fourchette haute de cette gamme avec environ $0,42 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$. Au niveau du k_H , une diminution maximale de 8,2% entre Z_0 et Z_1 a été observée (Tab. IV.18).

Tableau IV. 18 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour le gazon. BMP et BMP_0 en $\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$, k_H en jour^{-1}

Production de CH_4	Traitement CEP (Z)		
	Z_0	$Z_{0,5}$	Z_1
BMP	$0,3952^* \pm 0,0012$	0,4443	$0,4308^* \pm 0,0086$
BMP_0	$0,3945^* \pm 0,0011$	0,4396	$0,4253^* \pm 0,0096$
k_H	$0,2421^* \pm 0,0011$	0,2261	$0,2222^* \pm 0,0043$
R^2	$0,9978^* \pm 0,0004$	0,9975	$0,9983^* \pm 0,0002$

* représente la moyenne du duplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

IV.4.1.3. Cas de l'ensilage de maïs

Pour l'ensilage de maïs, en plus des niveaux $Z_{0,5}$ et Z_1 , deux niveaux supplémentaires de traitement CEP ont été appliqués ($Z_{0,25}$, $Z_{0,75}$).

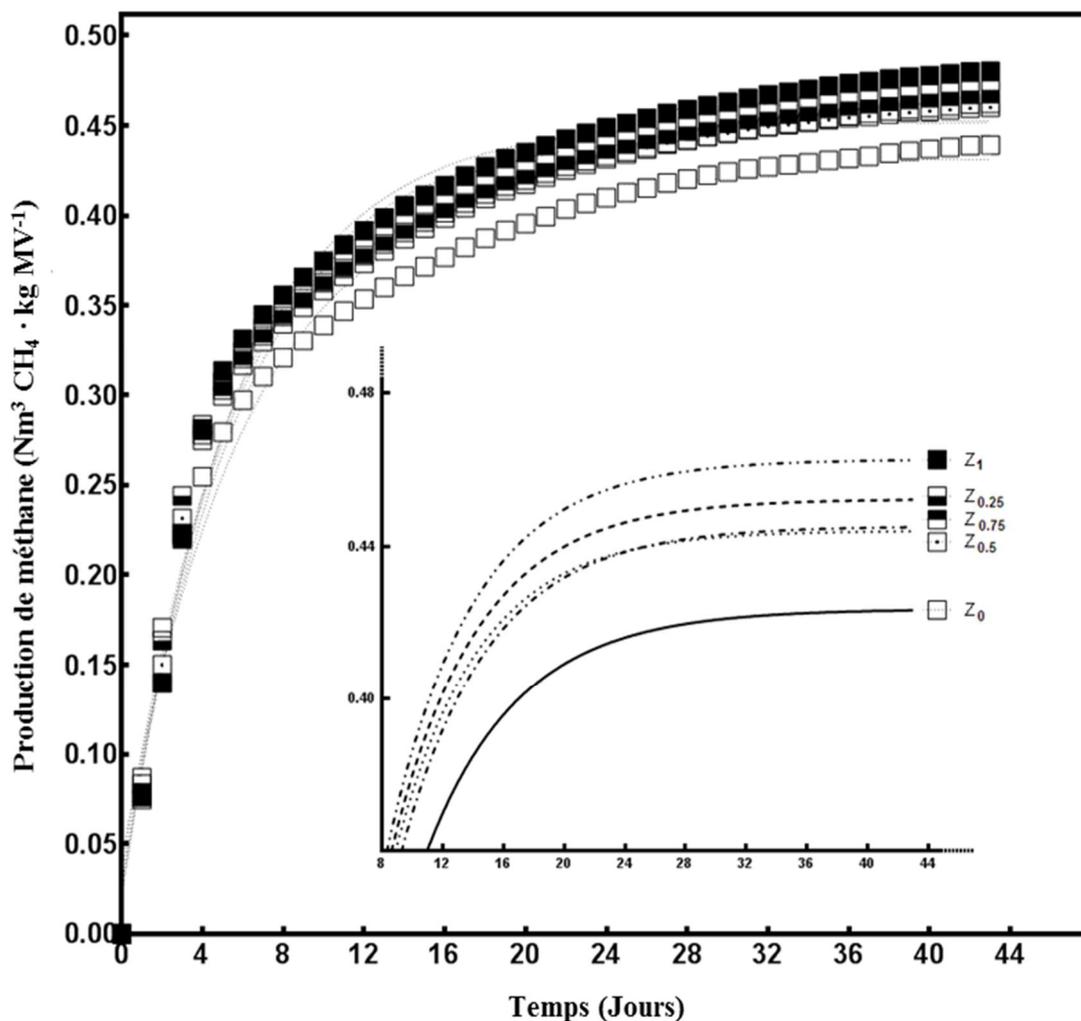


Figure IV. 19 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour l'ensilage de maïs (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

D'après la figure IV.19, tous les protocoles de traitement CEP ont montré des augmentations de production de CH_4 . Le niveau Z_1 présente la meilleure production de méthane avec $0,493 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$, cette production représente une amélioration de +9,3% par rapport au produit non traité Z_0 . Les niveaux $Z_{0,25}$, $Z_{0,5}$ et $Z_{0,75}$ doivent être considérés comme ayant des impacts similaires sur l'augmentation des productions de méthane (Tab. IV.19).

Pour la biodégradabilité de l'ensilage de maïs, une plage comprise entre $0,33$ et $0,42 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$ est obtenue pour de nombreuses études (Bauer *et al.*, 2009 ; Bruni *et al.*, 2010 ; Ploechl *et al.*, 2009 ; Vervaeren *et al.*, 2010). D'après le tableau IV.19, la biodégradabilité moyenne de notre ensilage de maïs ($0,458 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$) est légèrement au-dessus de cette plage.

Au niveau du taux d'hydrolyse, le traitement a amélioré le k_H pour tous les niveaux de traitement CEP. L'amélioration moyenne est de +7,4% (Tab. IV.19). La qualité du modèle d'ajustement a été considérée comme acceptable avec des valeurs de R^2 comprises entre $0,9729$ et $0,9778$.

Tableau IV. 19 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour l'ensilage de maïs. BMP et BMP_0 en $\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg MV}^{-1}$, k_H en jour^{-1}

Production de CH_4	Traitement CEP (Z)				
	Z_0	$Z_{0,25}$	$Z_{0,5}$	$Z_{0,75}$	Z_1
BMP	$0,4511^* \pm 0,0094$	$0,4825^* \pm 0,0122$	$0,4725^* \pm 0,0182$	$0,4748^* \pm 0,0072$	$0,4932^* \pm 0,0428$
BMP_0	$0,4349^* \pm 0,0081$	$0,4645^* \pm 0,0119$	$0,4563^* \pm 0,0187$	$0,4572^* \pm 0,0074$	$0,4753^* \pm 0,0421$
k_H	$0,1639^* \pm 0,0034$	$0,1761^* \pm 0,0051$	$0,1808^* \pm 0,0144$	$0,1721^* \pm 0,0041$	$0,1751^* \pm 0,0078$
R^2	$0,9734^* \pm 0,0024$	$0,9729^* \pm 0,0012$	$0,9777^* \pm 0,0033$	$0,9761^* \pm 0,0027$	$0,9778^* \pm 0,0058$

* représente le moyenne du triplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

IV.4.1.4. Cas du marc de raisin

Pour le dernier substrat, le marc de raisin, quatre niveaux $Z_{0,25}$, $Z_{0,5}$, $Z_{0,75}$ et Z_1 ont été appliqués et correspondent à des temps spécifiques de traitement t_{CEP} de $0,072$, $0,36$, $0,648$ et 1 s respectivement, pour une intensité de champ de $3600 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

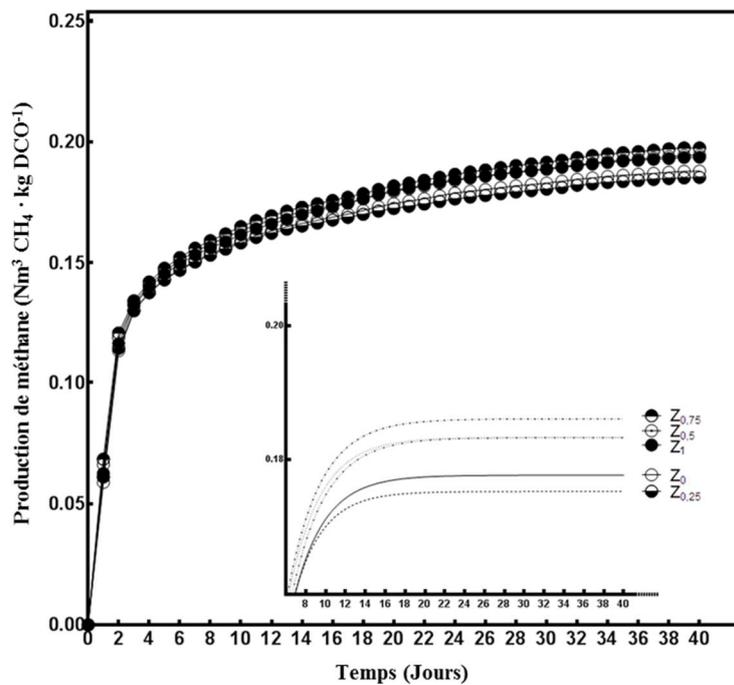


Figure IV. 20 : Production cumulée de méthane ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) selon le niveau de traitement CEP appliqué (Z) pour le marc de raisin (Lignes : modèle, Marques : valeurs expérimentales) (Zoom : courbes modélisées)

D'après la figure IV.20, seul le niveau $Z_{0,25}$ a montré une légère diminution de production de CH_4 de 1,4% par rapport au protocole standard. Les autres protocoles ont présenté des augmentations de +3,1, +3,5, et +5,1% pour les niveaux Z_1 , $Z_{0,5}$ et $Z_{0,75}$ (Tab. IV.20).

Au niveau du taux d'hydrolyse, les valeurs ont varié entre une diminution de 8,0% pour Z_1 et une augmentation de +6,8% pour le $Z_{0,25}$. Le k_H de niveau $Z_{0,25}$ a été le seul taux positif parmi les quatre niveaux de traitement (Tab. IV.20). La qualité du modèle d'ajustement a été proche de celle de l'ensilage de maïs avec R^2 entre 0,9629 et 0,9731.

Au niveau de la biodégradabilité du marc de raisin, l'étude de El Achkar *et al.* (2016), réalisée précédemment dans notre laboratoire a permis d'obtenir une valeur de $0,125 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$. Ici, nous obtenons par exemple une valeur expérimentale de $0,183 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg DCO}^{-1}$) pour le marc de raisin non traité. Cette différence est attribuée à la variabilité des matières premières obtenues pour deux cépages différents et deux vendanges différentes (Cabernet Franc récolté en 2013 dans le cas d'El Achkar *et al.* et Chenin blanc récoltée en 2015 pour notre étude). On notera également qu'El Achkar *et al.* ont stocké leurs matières premières à -20°C pendant plusieurs mois alors que nous avons pu utiliser de la matière fraîche. Cette différence a eu également un impact sur le taux d'hydrolyse : $0,21 \text{ jour}^{-1}$ observé par El Achkar et $0,32 \text{ jour}^{-1}$ dans notre étude (niveau Z_0).

Tableau IV. 20 : Production expérimentale de méthane BMP et paramètres du modèle (BMP_0 et k_H) en fonction du protocole de traitement pour le marc de raisin. BMP et BMP_0 en $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$, k_H en $jour^{-1}$

Production de CH_4	Traitement CEP (Z)				
	Z_0	$Z_{0,25}$	$Z_{0,5}$	$Z_{0,75}$	Z_1
BMP	0,1829*± 0,0018	0,1804*± 0,0019	0,1892*± 0,0068	0,1922*± 0,0028	0,1886*± 0,0031
BMP_0	0,1777*± 0,0019	0,1752*± 0,0018	0,1834*± 0,0067	0,1861*± 0,0025	0,1833*± 0,0028
k_H	0,3232*± 0,0106	0,3451*± 0,0061	0,3127*± 0,0278	0,3024*± 0,0208	0,2974*± 0,0249
R^2	0,9711*± 0,0019	0,9731*± 0,0004	0,9638*± 0,0083	0,9629*± 0,0028	0,9641*± 0,0069

* représente le moyenne du triplicata (selon le plan d'expériences) – l'écart-type est sur la moyenne

IV.4.2 Plan d'expériences à deux facteurs : substrat (gazon, ensilage de maïs, refus de tamisage) et traitement CEP (3 niveaux)

Afin d'évaluer la significativité des résultats obtenus lors de l'étude de l'effet du traitement CEP sur la digestion anaérobie des déchets organiques, des analyses des variances ont été menées. Dans un premier temps, un plan de type 3^2 avec comme facteurs le substrat et le niveau du traitement CEP a été construit puis analysé. Les trois niveaux du facteur substrat ont été classés comme suit : Gazon – Ensilage de maïs – Refus de tamisage, et le facteur CEP a été classé selon les trois niveaux de Z : $Z_0 - Z_{0,5} - Z_1$.

D'après le tableau IV.21, le substrat a évidemment un effet statistiquement significatif sur la production de méthane. Dans l'ordre décroissant de production en méthane, on trouve le refus de tamisage, l'ensilage de maïs puis le gazon avec, respectivement, des plages de 0,543–0,563, 0,435–0,475 et 0,395–0,440 $Nm^3 CH_4 \cdot kg DCO^{-1}$.

Le traitement CEP a un effet positif et statistiquement significatif (p-value = 0,0069) sur la production de CH_4 .

Tableau IV. 21 : Analyses des variances du taux d'hydrolyse du gazon, de l'ensilage de maïs, et le refus de tamisage

Effet	Somme de carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R^2
S : Substrat	4743 10^{-5}	1	488,05	0,0000**	+ 0,1377	97,5%
Z : CEP	255,1 10^{-5}	1	26,24	0,0069**	+ 0,0319	
S^2	1218 10^{-5}	1	12,28	0,0004**	+ 0,1468	
S-Z	6,11 10^{-5}	1	0,63	0,47	- 0,0055	
Z^2	12,78 10^{-5}	1	1,32	0,32	- 0,0150	
Manque d'ajustement	121,2 10^{-5}	3	4,16	0,10		
Erreur pure	38,87 10^{-5}	4				

(** très significatif (p-value $\leq 0,01$), * significatif ($0,01 < p\text{-value} \leq 0,05$))

L'effet du substrat est également significatif sur k_H (p-value = 0,0012). Ainsi, la vitesse de biodégradation de l'ensilage de maïs, avec des valeurs de k_H comprise entre 0,164 et

0,181 jour⁻¹ est la plus faible. Viennent ensuite le refus de tamisage (entre 0,189 et 0,198 jour⁻¹) et le gazon (entre 0,222 et 0,242 jour⁻¹) (Tab. IV.22).

Tableau IV. 22 : Analyses des variances de taux d'hydrolyse du gazon, de l'ensilage de maïs, et du refus de tamisage

Effet	Somme de carrés	Df	F-ratio	p-value	Effet estimé	R ²
S : Substrat	352,7 10 ⁻⁵	1	68,77	0,0012**	- 0,0376	
Z : CEP	12,18 10 ⁻⁵	1	2,37	0,20	- 0,0069	
S ²	152,4 10 ⁻⁵	1	29,71	0,0055**	+ 0,0519	86,5%
S-Z	5,46 10 ⁻⁵	1	1,06	0,36	+ 0,0052	
Z ²	9,81 10 ⁻⁵	1	1,91	0,24	+ 0,0132	
Manque d'ajustement	64,67 10 ⁻⁵	3	4,20	0,10		
Erreur pure	20,52 10 ⁻⁵	4				

(** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05))

Des valeurs de R² de 97,5% et de 86,5% avec un manque d'ajustement non significatif (p-value = 0,1) montrent les bonnes qualités des modèles d'analyse pour étudier les différents effets sur la production de méthane et le taux d'hydrolyse (Tab. IV.21 et 22).

IV.4.3 Plan d'expériences spécifique à l'effet des CEP (5 niveaux) sur l'ensilage de maïs

Pour évaluer l'effet du traitement CEP sur l'ensilage de maïs, un plan a été conçu avec cinq niveaux d'indice Z. D'après la figure IV.21 (A), l'existence d'un traitement CEP a un effet positif bien que globalement non significatif (p-value = 0,4928) sur la production de CH₄ : il n'y a pas de différence entre les traitements à Z_{0,25}, Z_{0,5}, Z_{0,75} ou Z₁. Au niveau du taux d'hydrolyse, on peut faire le même constat (p-value = 0,3679) (Fig. IV.21 B).

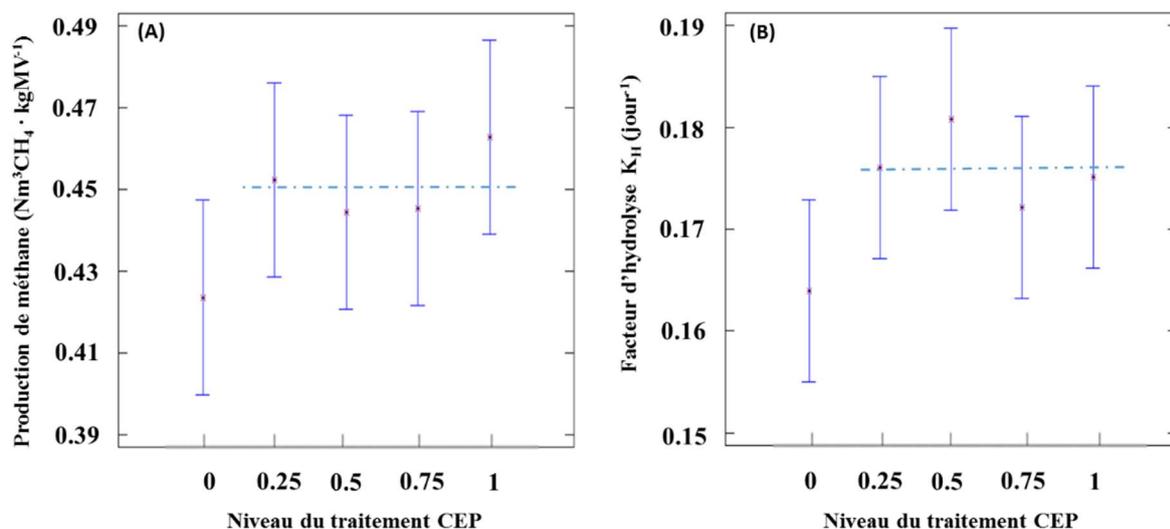


Figure IV. 21 : Effet de traitement CEP sur la digestion anaérobie de l'ensilage de maïs - (A) Effet sur la production de méthane - (B) Effet sur le taux d'hydrolyse

IV.4.4 Plan d'expériences spécifique à l'effet des CEP (5 niveaux) sur le marc de raisin

Comme pour l'ensilage de maïs, l'effet du traitement CEP sur la production de CH_4 de marc de raisin a été positif (Fig. IV.22. A), mais, cette fois il a été statistiquement significatif (p -value = 0,0675). Par contre, l'effet sur le taux d'hydrolyse a été négatif (Fig. IV.22. B) et statistiquement non significatif (p -value = 0,1343). On peut distinguer deux groupes d'échantillons : un groupe à effets nul ou faible des CEP (Z_0 et $Z_{0,25}$) et un groupe pour lequel les CEP sont efficaces ($Z_{0,5}$, $Z_{0,75}$ et Z_1).

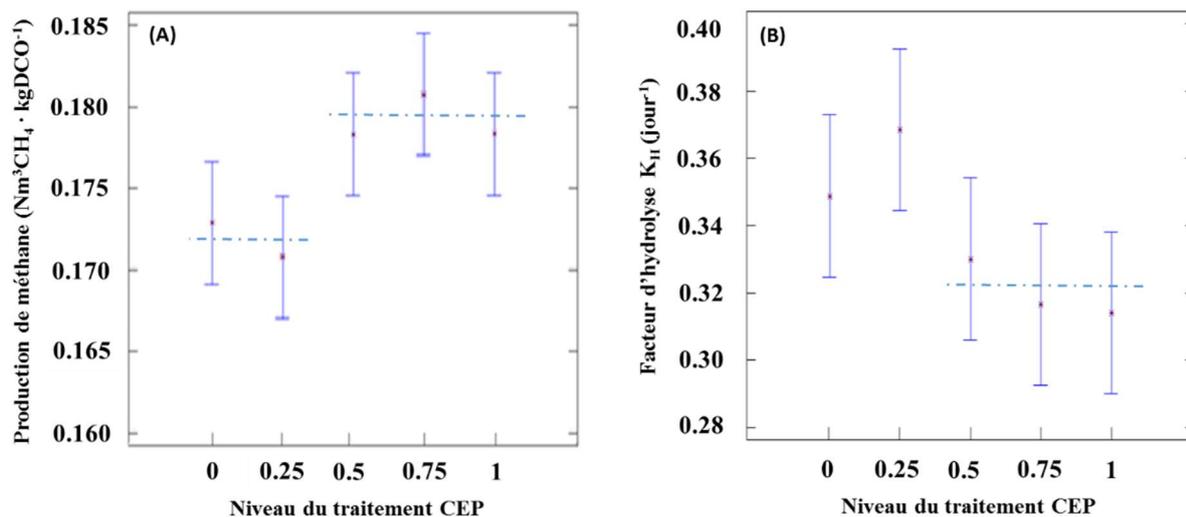


Figure IV. 22 : Effet de traitement CEP sur la digestion anaérobie de marc de raisin - (A) Effet sur la production de méthane - (B) Effet sur le taux d'hydrolyse

IV.4.5 Bilan de l'étude sur les quatre produits organiques testés

D'après les résultats expérimentaux, l'effet des CEP sur l'augmentation de la production de méthane dépend de la nature et de l'origine de la biomasse. Cet effet résulte directement de l'effet des CEP sur la désintégration cellulaire qui est fonction de la nature du substrat.

IV.5. Évaluation des gains énergétiques envisageables par l'introduction d'un prétraitement par CEP

Nous avons vu précédemment que le traitement CEP peut améliorer la production de CH_4 de différents substrats, ce qui augmente l'énergie finale disponible. Toutefois, le traitement CEP consomme de l'énergie électrique (effet Joule essentiellement et dans une moindre mesure effet d'électrolyse). Il est donc judicieux d'estimer, de façon globale, les gains énergétiques

liés au prétraitement CEP. Pour ce faire, nous avons calculé l'énergie consommée par le traitement CEP selon le produit traité (§ III.1.4 et III.2.1) en utilisant l'équation suivante :

$$W_{CEP} = \sum_1^N \frac{U \cdot I_{moyen} \cdot t_{train}}{m} \quad [IV.6]$$

Où I_{moyen} est le courant moyen (A), avec $I_{moyen} = I_{Crête} t_{if}$, U est la tension appliquée (V), t_{train} est la durée d'un train (10 s), N est le nombre de trains appliqués selon le niveau de Z visé, m est la masse de produit à traiter (tonne) et W_{CEP} est l'énergie consommée pour le traitement ($\text{kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$). Ensuite, le gain énergétique a été calculé en divisant le surcroît d'énergie primaire disponible résultant de l'augmentation de la production de méthane W_{Prim} par l'énergie électrique consommée W_{CEP} . L'énergie primaire produite a été estimée en prenant en compte que le pouvoir calorifique inférieur du méthane PCI est de $9,94 \text{ kWh}\cdot\text{Nm}^{-3}$. Compte-tenu de la différence de qualité entre l'énergie primaire et l'énergie électrique, le gain énergétique a été considéré comme intéressant si le rapport énergétique était supérieur à 2,5 (pour le mix énergétique français, un coefficient de 2,58 est généralement admis). Le tableau IV.23 illustre les substrats et les protocoles de traitements qui ont les meilleurs résultats au niveau de l'augmentation de la production de méthane. Pour chaque protocole, la production additionnelle de méthane, l'énergie consommée pour obtenir cet ajout, l'énergie produite par cet ajout, ainsi que le gain énergétique estimé sont indiquées.

Tableau IV. 23 : Gain énergétique du traitement CEP pour les différents protocoles avec les meilleurs rendements de production de méthane

Substrat	Protocole	Augmentation de production	Énergie consommée	Énergie produite	Gain énergétique
		% CH ₄	W_{CEP} $\text{kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$	W_{Prim} $\text{kWh}\cdot\text{tonne}^{-1}$	$W_{prim} \text{ produite} / W_{CEP} \text{ consommée}$
Carotte	$Z_{0,5}/G_0$	9,25	1,87	37,04	19,81
	$Z_{0,5}/G_0$	8,5	3,72	22,85	6,14
Haricot	Z_1/G_0	10,97	13,19	29,5	2,24
	$Z_{0,5}/G_0$	5,18	4,72	67,17	14,23
Foie	$Z_{0,5}/G_0$	10,6	3,8	147,77	38,89
	$Z_1/G_{0,5}$	12,45	7,78	170,32	21,89
Marc de raisin	$Z_{0,5}$	3,48	11,67	22,25	1,91
	$Z_{0,75}$	5,1	23,89	32,67	1,37
Refus de tamisage	$Z_{0,5}$	2,8	5,44	46,52	8,55
	Z_1	3,05	21,24	50,38	2,37
Gazon	$Z_{0,5}$	12,45	3,93	78,13	19,88
Ensilage	$Z_{0,25}$	6,96	3,82	78,41	20,53
	Z_1	9,33	79,5	105,16	1,32

Afin d'illustrer le tableau IV.23, des représentations graphiques du gain énergétique pour chaque substrat ont été faites (Fig. IV.23 et 24). Lorsqu'on classe les substrats dans l'ordre croissant de l'amélioration de production de CH₄, on observe que le foie hygiénisé (Z₁/G_{0,5}) présente la plus grande amélioration par rapport à son état initial avec +12,5% de CH₄. Le gazon traité avec le niveau Z_{0,5} montre une amélioration similaire (Fig. IV.24).

D'après la figure IV.23, les haricots verts et l'ensilage de maïs traités avec le niveau Z₁ apparaissent en 3^{ème} et 4^{ème} positions avec une augmentation de la production de +11,0 et de +9,3% mais leurs gains énergétiques sont respectivement de 2,2 et 1,3 et donc considérés comme non intéressants. Ces gains ont été faibles à cause des quantités très importantes d'énergies consommées pour atteindre la désintégration cellulaire totale de ces substrats avec 13,2 et 79,5 kWh·tonne⁻¹ pour les haricots verts et l'ensilage (Tab. IV.23).

Afin d'établir la meilleure corrélation entre l'augmentation de production de CH₄ et le gain énergétique, un second classement des substrats selon le gain énergétique a été réalisé (Fig. IV.24). D'après cette figure, le foie hygiénisé traité par le protocole (Z_{0,5}/G₀) montre la meilleure amélioration de la production avec +10,6% de CH₄ et un gain de 38,9, ce qui représente +78% d'amélioration de gain énergétique en comparaison avec (Z₁/G_{0,5}). Contrairement au classement des substrats selon l'augmentation de production de CH₄, où l'ensilage de maïs (Z₁) a montré un gain énergétique très faible, l'ensilage (Z_{0,25}) a été classé dans le peloton de tête avec la carotte et le gazon sur la figure (IV.24).

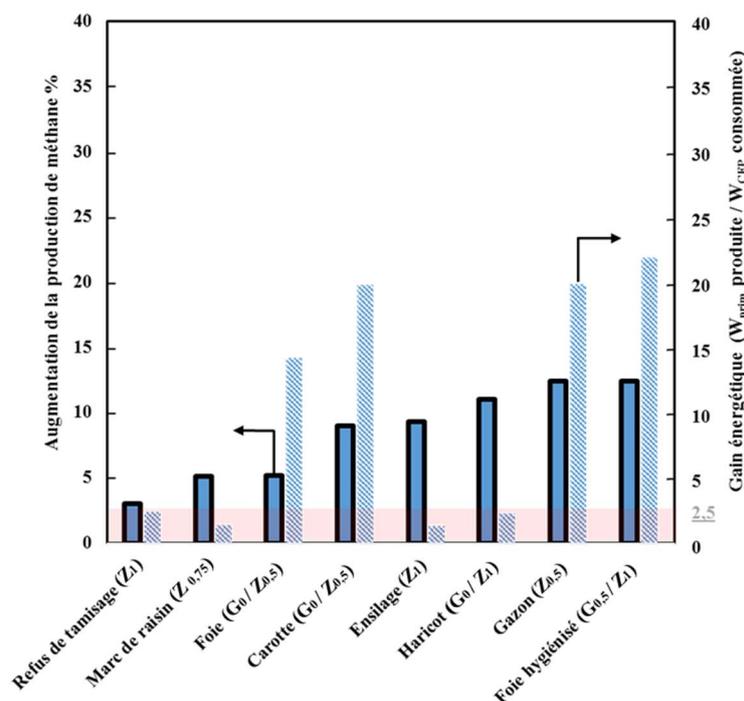


Figure IV. 23 : Meilleur protocole (substrat/traitements) au niveau de la production de méthane (barres encadrées) avec le gain énergétique (barres claires) pour chaque protocole

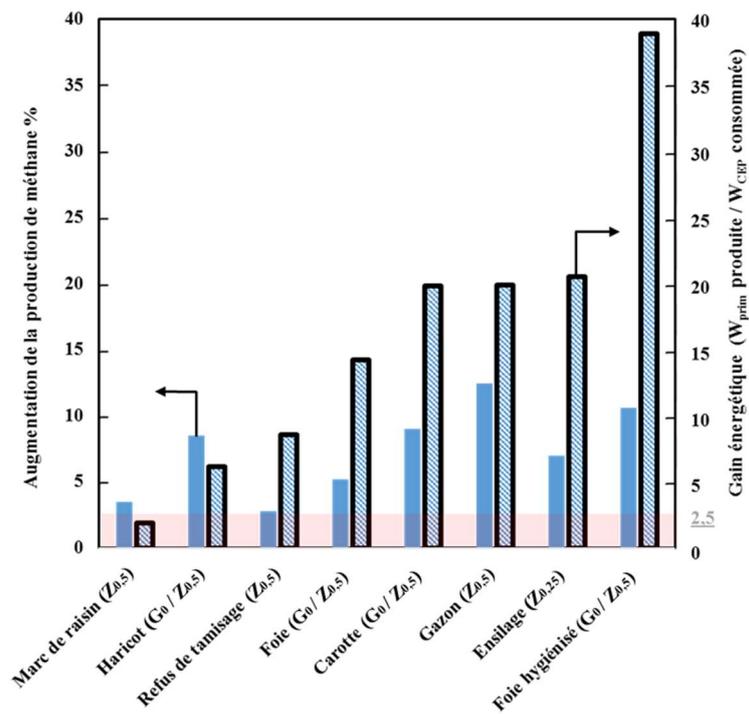


Figure IV. 24 : Meilleur protocole (substrat / traitements) au niveau du gain énergétique (barres encadrées) avec la production de méthane (barres claires) pour chaque protocole

Ces changements au niveau des meilleurs protocoles avec leurs gains énergétiques signifient que le traitement CEP devient plus intéressant économiquement quand des compromis au niveau de l'amélioration de la production de méthane sont faits.

Cette évaluation économique n'a pris en compte ni les coûts des substrats et des matières premières, ni le cout d'un générateur et d'un système du traitement CEP pouvant être très important selon les intensités que nous souhaitons appliquer. Cette évaluation peut être affinée en intégrant les informations précédemment mentionnées mais il faut optimiser en menant des essais avec un système de traitement CEP en continu et une alimentation en continu des substrats prétraités dans un digesteur afin de pouvoir évaluer la rentabilité économique.

IV.6. Conclusion

Avec des intensités de champs modérées ($500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour les produits frais de différentes origines (végétale et animale) et des intensités plus élevées (700 à $3600 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour les déchets organiques, les traitements CEP ont permis d'améliorer, dans la plupart des cas, la production de biogaz de ces différents substrats. Les résultats obtenus montrent que la désintégration cellulaire et l'électroporation induites par le traitement CEP peuvent intensifier la production de biogaz (de +5,2 à +12,5% de CH_4). La réalisation de plans d'expériences a

permis d'asseoir ces conclusions sur des bases statistiques solides. Ainsi, bien que la caractérisation de la production de biogaz soit toujours accompagnée d'une variabilité importante des mesures, l'effet positif des CEP sur le prétraitement des intrants de méthanisation est mis en évidence d'une manière récurrente et statistiquement significative, ce qui rend l'efficacité du traitement particulièrement convaincante.

Dans une perspective d'implantation de la technologie CEP dans une unité de méthanisation, il reste plusieurs autres étapes à franchir. L'une des premières serait de réaliser une étude technico-économique. Dans un tout premier temps, nous avons regroupé ci-dessous nos résultats pour identifier les meilleurs intrants candidats pour l'implantation des CEP.

La figure IV.25 présente les productions de méthane obtenues selon le substrat, son état, et en fonction d'un temps caractéristique d'apparition du plateau de la production. Ce temps a été calculé en se basant sur les valeurs de taux d'hydrolyse k_H obtenues par le modèle d'ajustement et choisi pour des valeurs correspondant à $3/k_H$.

Seul l'ensilage de maïs et la carotte traités ont montré une diminution du temps d'apparition du plateau et donc une hydrolyse plus rapide que les protocoles standards. Cette amélioration correspond à des augmentations respectives du k_H de +7,4 et +17,6%. Pour les autres substrats, l'amélioration de la production de méthane s'accompagne d'une diminution du k_H .

L'évolution du k_H ne caractérise pas seulement l'effet du prétraitement CEP ainsi que la combinaison des traitements (Z/G) sur le substrat mais dépend aussi du couple inoculum/substrat. Quand la vitesse de digestion est limitée par l'inoculum, la production additionnelle de CH_4 par le traitement ralentit l'ensemble du processus ce qui provoque une diminution du k_H pour les produits traités.

La variation de l'effet du traitement CEP sur la production de méthane et les effets quadratiques obtenus par les analyses des variances montrent que l'indice de désintégration Z mesuré par la conductivité électrique n'explique pas entièrement les effets induits par les CEP sur l'intensification de production de CH_4 . Cette observation a été déjà faite concernant l'effet des CEP sur l'extraction des polyphénols et la congélation des produits traités (Ben Ammar, 2011 ; Brianceau, 2015). La grandeur Z porte donc bien sa dénomination « d'indice ». Elle doit donc être manipulée et interprétée avec certaines précautions.

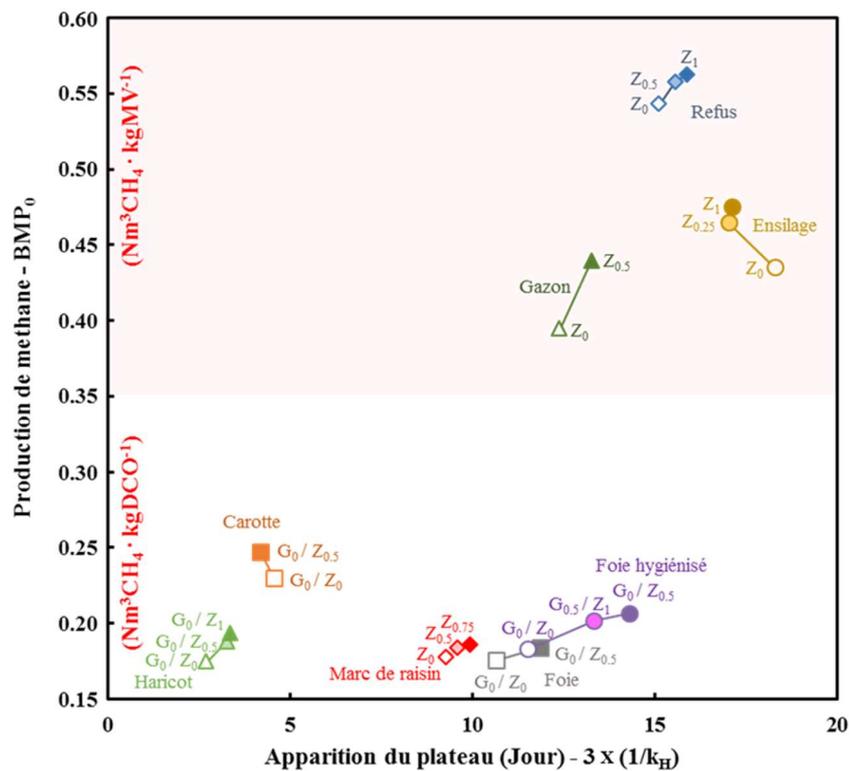


Figure IV. 25 : Protocoles des traitement (Z/G) des meilleures productions de méthane (BMP₀) (1^{ère} : marques foncés, 2^{ème} : marques claires) en comparaison avec le protocole non traité (marques vides) pour chaque substrat en fonction du temps calculé d'apparition du plateau ($3 \times \frac{1}{k_H}$)

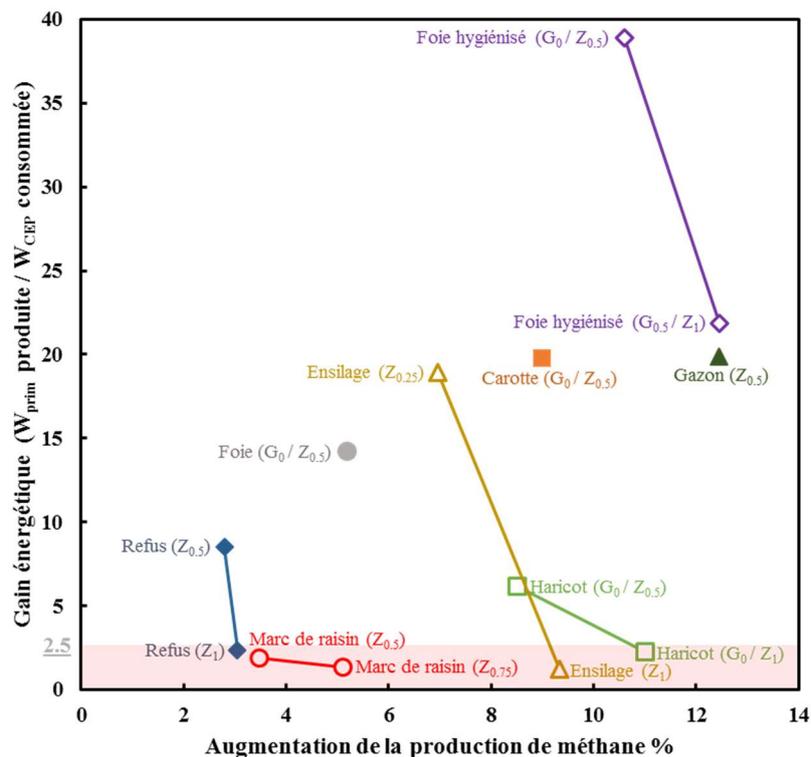


Figure IV. 26 : Gains énergétiques de meilleurs protocoles (substrat / traitements) en fonction des augmentations observées de la production de méthane (Zone foncée : pas d'intérêt énergétique)

La figure IV.26, basée sur la sélection des meilleurs protocoles substrat/traitement, montre les gains énergétiques attendus en fonction des augmentations de productions de méthane obtenues. Cette figure illustre qu'il est possible, grâce à des compromis judicieux, de se

positionner dans des configurations pour lesquelles le traitement CEP procure un avantage énergétique.

Forts des résultats positifs obtenus dans ce chapitre portant sur l'efficacité du traitement CEP pour intensifier la production de biogaz, ce prétraitement a été appliqué sur le digestat, le deuxième produit de la méthanisation, dans le but de tester son efficacité pour améliorer la cinétique de séchage de ce produit. Les effets de ce prétraitement comparés à d'autres traitements comme les micro-ondes et la congélation-décongélation (sur le séchage des digestats) seront étudiés. Deux effets sont souhaités pour ces traitements : l'augmentation de la vitesse de séchage, et l'amélioration du procédé en obtenant un produit plus sec au niveau de la teneur en Matières Sèches (MS). L'objectif étant de réaliser des économies sur la consommation énergétique pour un degré de séchage donné, et des économies liées au transport (grâce à une diminution de la quantité de digestat à épandre).

Chapitre V :

Intensification du séchage des digestats par électrotechnologies

Sommaire

V. Chapitre V : Intensification du séchage des digestats par électrotechnologies.....	186
V.1. Séchage des digestats par convection.....	188
V.1.1. Effet de la vitesse d'air sur la cinétique de séchage.....	188
V.1.2. Modélisation des courbes de séchages et calcul du coefficient de diffusion effectif D_{eff}	191
V.1.3. Effet de la température sur la cinétique de séchage.....	196
V.2. Effets des prétraitements sur le séchage des digestats	199
V.2.1. Effet des champs électriques pulsés, des micro-ondes et de congélation-décongélation sur le séchage des digestats	199
V.2.2. Investigation de l'effet du prétraitement par micro-ondes sur le séchage des digestats.....	203
V.3. Séchage par rayonnement.....	205
V.4. Conclusion	210

V. Chapitre V : Intensification du séchage des digestats par électrotechnologies

Sous l'apparence d'une opération particulièrement simple, et malgré son utilisation depuis des centaines, voire des milliers d'années, par les diverses cultures de la civilisation humaine, le procédé de séchage continue de susciter une grande activité scientifique. De nombreuses études lui sont consacrées (environ 1500 articles comportant « drying » dans le titre publiés dans des revues internationales référencées dans Web of Science™). Il fait l'objet d'importants travaux expérimentaux menant à des modélisations empiriques, souvent spécifiques à des types particuliers de matériaux.

L'opération unitaire de séchage a pour but de séparer par évaporation tout ou partie d'un liquide du solide qui le contient. Cette opération est dite endothermique, c'est-à-dire qu'elle nécessite un apport de chaleur pour pouvoir être réalisée. Elle est quasi-universelle et intervient de manière très fréquente dans les procédés industriels. La consommation énergétique de l'opération de séchage est aujourd'hui estimée à 42 TWh/an pour l'industrie française, ce qui représente 9% de la consommation énergétique industrielle globale. Bien entendu, cette consommation diffère d'un secteur à l'autre. Citons, par exemple, la part de la consommation énergétique due au séchage pour les secteurs suivants : papier 78% ; eau-déchets-environnement 20% ; agroalimentaire 15%.

Le procédé de méthanisation conduit à la production de biogaz mais aussi d'un deuxième produit : le digestat. Ce digestat est constitué de matières organiques difficiles à biodégrader comme la lignine, et des matières organiques biodégradables qui n'ont pas été encore converties en biogaz. Il se présente sous la forme d'une suspension de couleur brune à noire. Afin de diminuer la quantité d'eau dans le digestat, des traitements basés sur la séparation du digestat en deux phases, liquide et solide, suivi d'une étape de déshydratation ou de séchage peuvent être appliqués. Ces traitements sont nécessaires pour réduire significativement la teneur en eau du digestat afin d'assurer une réduction des coûts pour son compostage et son transport. La majorité du digestat produit est épandu sur des terres agricoles comme engrais. Même si cet emploi est considéré comme une bonne utilisation des éléments nutritifs du digestat, la valeur commerciale du digestat reste faible.

L'application d'azote issu des matières organiques sur les terres agricoles est réglementée par la directive européenne sur les nitrates (91 / 676 / CEE.) (Fuchs *et al.* 2010). En conséquence, l'épandage du digestat est contrôlé, en se basant sur sa teneur en azote, et en fonction de l'emplacement et de la demande des cultures. Cette réglementation peut entraîner un transport

de digestat sur de grandes distances afin de trouver des marchés appropriés pour éviter une application excessive dans les territoires de production intensive de digestat (comme, par exemple, la Bretagne). En outre, l'épandage n'est autorisé que de façon saisonnière, ce qui peut imposer son stockage pendant plusieurs mois. Le stockage ou le transport du digestat conduisent à la réalisation d'une opération de séchage soit, pour diminuer l'emprise au sol des zones de stockage soit, pour réduire les coûts de transport.

Le séchage vise ainsi à éliminer par évaporation l'eau qui constitue plus de 90% du digestat. Cette quantité d'eau est présente sous deux formes. L'eau dite « libre » qui n'est pas absorbée fortement par le digestat et qui peut être éliminée facilement par des techniques de déshydratation mécanique. L'eau dite « liée » qui est physiquement et/ou chimiquement en contact étroit avec les matières solides du digestat. Pour ce type d'eau, un procédé de séchage avec un apport significatif d'énergie est nécessaire.

Le séchage est ainsi appliqué afin d'éliminer l'eau restant dans le digestat après des étapes d'épaississement et de déshydratation partielle classiquement réalisées par centrifugation. L'obtention d'un digestat sec avec un taux de matière sèche (MS) pouvant atteindre 90% est recherché.

Selon la littérature, la méthode de séchage, la température de séchage, la vitesse et l'humidité de l'air, ainsi que la géométrie du produit ont un effet sur la cinétique du séchage. Dans ce chapitre, une opération de séchage par convection pour deux digestats différents est mise en œuvre. Nous nous sommes intéressés à cette opération pour deux raisons principales. Tout d'abord, les données sur cette opération sont rares dans la littérature. D'autre part, il est connu que le traitement par CEP de matières organiques pouvait faciliter leur séchage. Bien que le digestat, par définition, ait déjà été digéré et donc que les matières organiques les plus fragiles aient largement été déstructurées, nous avons envisagé la possibilité d'un effet positif d'un traitement CEP avant séchage : l'une des hypothèses étant l'électroporation des micro-organismes pour faciliter la déshydratation de cette fraction du digestat.

Nous nous sommes d'abord positionné dans le cadre de l'analyse de la cinétique de séchage du digestat pour un air faiblement chauffé à 40°C. Ce niveau de température pouvant être facilement obtenue par la chaleur résiduelle disponible en cogénération. Pour compenser la faible température, nous avons étudié l'impact d'une vitesse d'air élevée sur la cinétique de séchage grâce à un système de jets impactants. L'évolution de l'humidité du digestat au cours du temps et la vitesse de séchage en fonction de l'humidité sont ainsi décrites pour les différentes vitesses d'air utilisées. Le calcul et la comparaison des coefficients de diffusion

effectifs sont présentés. L'impact de la température sur la cinétique de séchage est aussi analysé. Les effets de trois prétraitements (champs électriques pulsés, micro-ondes et congélation-décongélation) sont également étudiés. Dans tous les cas, les courbes de séchage sont modélisées en utilisant la seconde loi de Fick.

Dans une dernière partie, une opération de séchage par rayonnement est étudiée afin d'évaluer la méthode comme un outil simple, rapide et fiable pour tester l'effet d'un prétraitement sur la cinétique de séchage de digestats.

Notons enfin que nous n'avons pas réalisé de bilan énergétique sur le procédé envisagé. Ceux-ci devraient prendre en compte le bilan thermique sur l'opération de séchage, la consommation électrique des éventuels prétraitements et celle des ventilateurs permettant d'obtenir des vitesses élevées.

V.1. Séchage des digestats par convection

Lors du séchage par convection, l'air chaud crée, par contact avec le digestat, un gradient de pression partielle de vapeur d'eau entre le milieu extérieur et la surface du produit (digestat FH) entraînant l'évaporation de l'eau. Le principe est donc celui d'un transfert couplé de masse et de chaleur. Cette méthode est la plus utilisée pour le séchage des boues et de digestat (Rugani, 2010). On notera que, pour les digestats initialement les plus humides, il est possible d'éliminer de l'eau par entraînement lors des premiers instants du séchage.

V.1.1. Effet de la vitesse d'air sur la cinétique de séchage

Dans cette partie, l'effet de la vitesse d'air sur le séchage du digestat (FH) est étudié. L'objectif est d'analyser la cinétique de séchage du digestat (FH) centrifugé à la température très modérée de 40°C en utilisant six vitesses d'air (25, 60, 80, 100, 135 et 180 m·s⁻¹). Pour chaque vitesse, neuf échantillons ont été testés. La Figure V. 1 présente l'humidité réduite ω en fonction du temps de séchage pour les différentes vitesses appliquées. Le temps de séchage à 40°C varie significativement avec les vitesses d'air étudiées (Fig. V. 1).

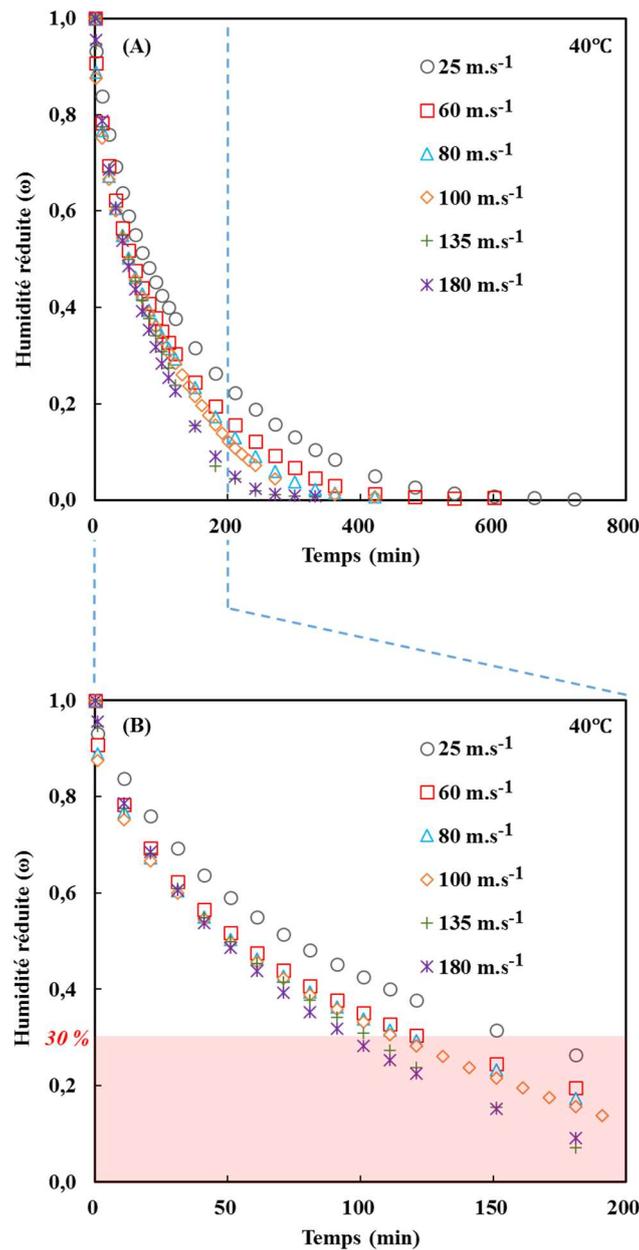


Figure V. 1 : (A) Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour les différentes vitesses d'air appliquées à la température de 40°C (B) Zoom (zone foncée : humidité résiduelle inférieure à 30%)

Par exemple, pour $\omega \approx 0$, le temps de séchage est de 10 heures à une vitesse d'air de 25 m.s⁻¹ et passe à 5,5 heures pour une vitesse d'air de 135 m.s⁻¹ puis à 5,3 heures pour une vitesse de 180 m.s⁻¹. Ainsi, logiquement, ω diminue plus rapidement quand on augmente la vitesse d'air. La vitesse d'air a une influence importante sur l'évolution de ω au cours de séchage. La diffusion de l'eau à l'intérieur du digestat n'est donc pas le seul phénomène limitant au séchage. Les valeurs calculées de D_{eff} ci-après englobent donc l'effet de la vitesse d'air.

Par ailleurs, l'intérêt industriel du séchage du digestat est d'obtenir une humidité résiduelle inférieure ou égale à 30% (70% de matière sèche). Sur la figure (V. 1 b), les résultats

indiquent qu'un temps de séchage compris entre 2,5 et 1,6 heures est nécessaire pour obtenir une humidité résiduelle de 30% pour des vitesses d'air respectives de 25 et 180 m.s⁻¹.

D'après la figure V. 2, on observe que la vitesse de séchage du digestat augmente avec la vitesse d'air : la vitesse d'air a un effet positif sur la vitesse de séchage.

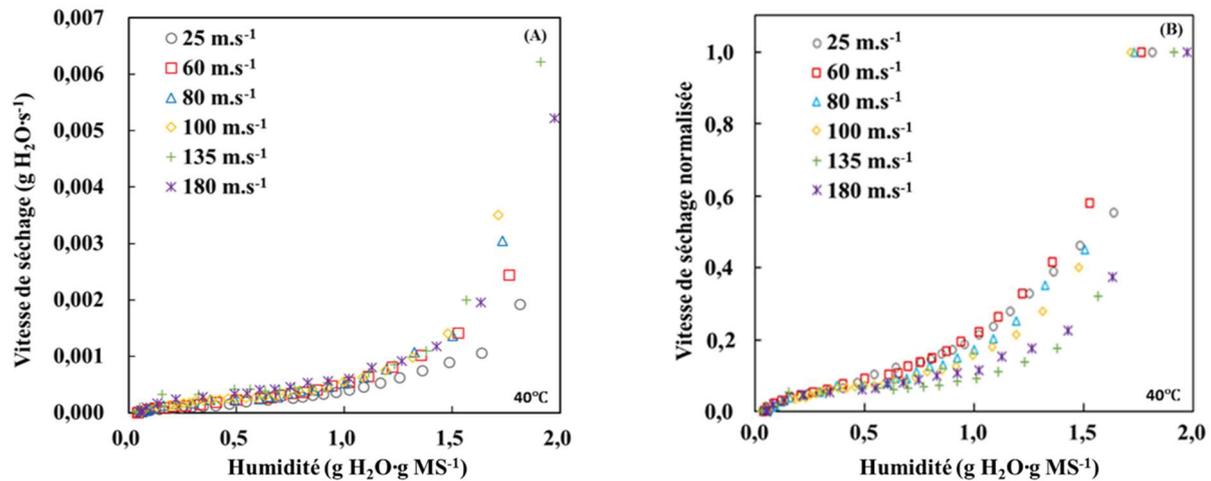


Figure V. 2 : (A) Vitesse de séchage (gH₂O.s⁻¹) en fonction de l'humidité en base sèche (gH₂O.gMS⁻¹) pour différentes vitesses d'air pour la température de 40°C (B) vitesse de séchage normalisée

La vitesse de séchage est d'autant plus importante que la vitesse d'air est élevée. Cependant, l'impact des différentes vitesses d'air sur le séchage se réduit progressivement au cours du temps ; c'est particulièrement notable pour 60, 80 et 100 m.s⁻¹. Quand l'humidité devient inférieure à 0,5 gH₂O.gMS⁻¹, quelle que soit la vitesse d'air, il n'y a plus de différence notable entre les vitesses de séchage.

De plus, on peut remarquer que la période de séchage à vitesse constante, normalement visible en début de séchage, n'est pas observable. Habituellement, la vitesse est constante jusqu'à une humidité dite critique des échantillons. Dans notre cas, cette humidité critique a été dépassée grâce à l'opération préalable de déshydratation partielle par centrifugation.

Afin de compléter les résultats, une manipulation sur le digestat (FH) non centrifugé séché à l'étuve a été effectuée. Le séchage a été réalisé à la température de 80°C et il a duré 13 heures. Le séchage par conduction (à l'étuve) a été choisi pour s'affranchir au maximum des phénomènes liés aux transferts externes (phénomènes convectifs).

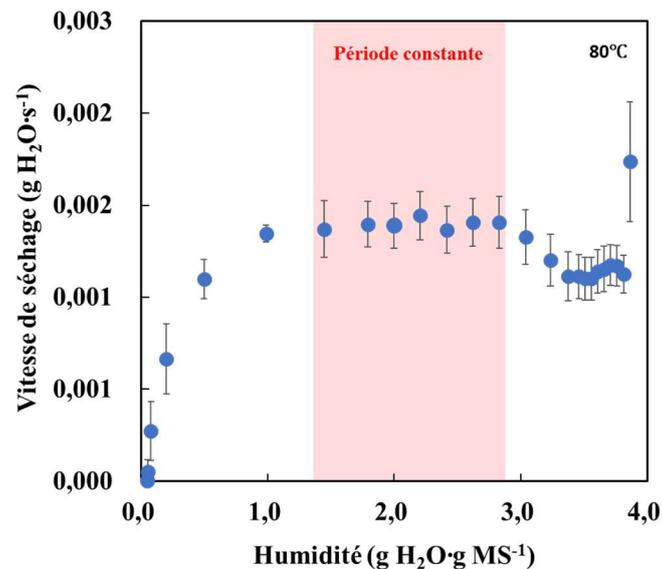


Figure V. 3 : Vitesse de séchage en ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{s}^{-1}$) en fonction de l'humidité en base sèche ($\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{gMS}^{-1}$) lors du séchage d'un échantillon brut (non centrifugé) de digestat FH dans une étuve à 80°C

Sur la figure V.3, on observe une allure typique de la vitesse de séchage. En effet, la courbe de la figure V. 3 peut être divisée en périodes successives d'élimination de l'eau du produit (Bimbenet *et al.*, 2002). La première période représente la phase de mise en équilibre de la température de l'air avec celle du produit. La deuxième période est la période de séchage à vitesse constante, elle représente l'évacuation d'eau « libre ». Cette période se poursuit tant qu'il existe un équilibre entre la diffusion de l'eau dans le produit et son évaporation à la surface. Lors de cette période, la vitesse de séchage est maximale et ne dépend que de la température, de l'humidité et de la vitesse de l'air. Quand l'équilibre à la surface du produit ne peut plus s'établir, on observe une période décroissante de la vitesse de séchage (à partir de l'humidité dite critique). Pendant cette période la vitesse de séchage est déterminée par le flux d'eau et de vapeur d'eau à l'intérieur du produit. L'humidité initiale du digestat (FH) non centrifugé est de $3,9 \text{ gH}_2\text{O}\cdot\text{gMS}^{-1}$ alors qu'après centrifugation l'humidité du digestat est réduite à $2,0 \text{ gH}_2\text{O}\cdot\text{gMS}^{-1}$. La centrifugation élimine ainsi la plupart de l'eau libre du digestat. Cependant, ces humidités ne sont pas rigoureusement comparables car elles n'ont pas été déterminées à la même température (80°C et 40°C).

V.1.2. Modélisation des courbes de séchages et calcul du coefficient de diffusion effectif D_{eff}

Le calcul de D_{eff} pour les différentes conditions appliquées a été réalisé en traçant la solution analytique (Équation V. 1) de la seconde Loi de Fick proposée par Crank (1975) pour modéliser les cinétiques de séchage de chaque échantillon du digestat. Dans cette solution

analytique, ω apparaît comme une fonction d'une série d'exponentielles avec un seul paramètre identifiable D_{eff} . L représente l'épaisseur des échantillons lors du séchage ($L = 0,005$ m pour le séchage du digestat) et n est le nombre de termes exponentiels que l'on prend en compte pour l'identification de D_{eff} . Dans notre cas, on se limite à 3 termes exponentiels ($n = 2$) (Équation V. 2).

$$\omega = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4 L^2}\right) \quad [V.1]$$

$$\omega = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4 L^2}\right) + \frac{8}{9\pi^2} \exp\left(-\frac{9\pi^2 D_{eff} t}{4 L^2}\right) + \frac{8}{25\pi^2} \exp\left(-\frac{25\pi^2 D_{eff} t}{4 L^2}\right) \quad [V.2]$$

Le module « Curve Fitting Tool » du logiciel mathématique MATLAB® (Mathworks, Massachusetts, USA) a été utilisé pour ajuster les courbes (humidité réduite ω en fonction de temps) avec la solution analytique ($n = 2$) et donc pour identifier la valeur de D_{eff} . La valeur initiale pour le paramètre à chercher (D_{eff}) est fixée à $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, le même ordre de grandeur que D_{eff} réel, afin de faciliter le processus numérique. Le nombre maximal d'itération est réglé à 400 et le critère de convergence est fixé à $1,0 \cdot 10^{-6}$. La figure V. 4 présente la comparaison des données expérimentales et modélisées des courbes de séchage à différentes vitesses pour deux types de modélisation : a) la solution analytique proposée par Crank (1979) et b) un modèle qui correspond à une première approche du modèle diffusionnel (Kassem, 1998 ; Nguyen, 2015).

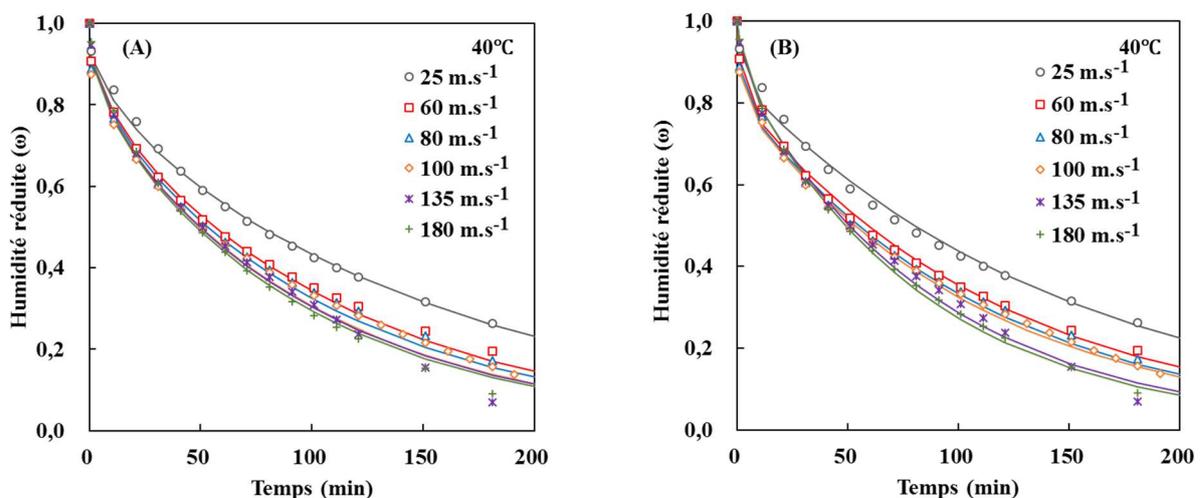


Figure V. 4 : Comparaison entre les données expérimentales et modélisées des courbes de séchage pour différentes vitesses d'air (a) modélisation avec la solution analytique $n = 2$ (1 paramètre identifié) (b) modélisation avec le modèle de diffusionnel (3 paramètres identifiés)

D'après la figure V. 4 (a), on observe que les courbes modélisées sont bien ajustées aux courbes expérimentales pour les 100 premières minutes puis un écart s'installe pour les temps de séchage plus longs. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'une structure poreuse (solide / liquide / gaz) se forme pendant le séchage ce qui induit un transport d'humidité sous forme vapeur à la place d'eau liquide. Le coefficient de diffusion change lorsque l'échantillon devient poreux et la diffusion de l'humidité n'est plus le phénomène limitant pour les temps de séchage longs. L'écart observé est donc dû au phénomène de transition de la diffusion vers la convection interne dans les pores de petites tailles ce qui peut expliquer que, dans ces conditions, la solution analytique qui décrit la diffusion de l'eau à l'intérieur du produit, n'est plus valable. Celma *et al.* (2012) ont tracé l'évolution de D_{eff} en fonction de l'humidité lors du séchage de boues issues de l'industrie de la tomate et ils ont montré que D_{eff} dépendait de l'humidité du produit. Dans notre cas, cela suggère que la structure interne du digestat a été modifiée par l'augmentation de la pression de vapeur d'eau qui a augmenté la porosité du produit (Celma *et al.*, 2012). De plus, il est à noter que pour la figure V. 4 (b), qui correspond au modèle diffusionnel, les points expérimentaux et les valeurs du modèle se superposent légèrement mieux pour les temps de séchage longs.

La solution analytique de Crank avec $n = 2$ a été comparée avec les modèles les plus utilisés pour le séchage (Tab. V. 1). Le modèle diffusionnel avec 3 paramètres identifiés s'ajuste légèrement mieux que la solution analytique pour les temps de séchage longs (Fig. V. 4 b).

Tableau V. 1 : Modèles utilisés pour dans la littérature pour les cinétiques de séchage

Modèle	Équation	Références
Newton (1 paramètre)	$\omega = \exp(-k \cdot t)$	Liu et Bakker-Arkema (1997) O'Callaghan <i>et al.</i> (1971)
Page modifié (2 paramètres)	$\omega = \exp(-(k \cdot t)^n)$	Overhults <i>et al.</i> (1973) White <i>et al.</i> (1981)
Logarithmique (3 paramètres)	$\omega = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	Yagcioglu <i>et al.</i> (1999)
Modèle diffusionnel (3 paramètres)	$\omega = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot b \cdot t)$	Kassem (1998)
Midilli (4 paramètres)	$\omega = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli <i>et al.</i> (2002)

Avec la solution analytique, le coefficient de corrélation R^2 varie entre 0,987 et 0,996 alors que celui du modèle diffusionnel varie de 0,994 à 0,998. On a choisi la solution analytique car elle permet un meilleur ajustement au début du séchage et elle ne nécessite de déterminer

qu'un seul paramètre. La qualité du modèle a été évaluée en calculant différents paramètres statistiques qui sont souvent utilisés dans la littérature comme la Somme des résidus au carré (RSS), la Racine des erreurs quadratiques (RMSE), la valeur du chi-2 (χ^2) et le Coefficient de corrélation (R^2). Ces paramètres sont calculés de la manière suivante (Équations V.3 à V.6). On cherche à obtenir le R^2 le plus grand et en même temps RSS, RMSE et χ^2 les plus petits possibles.

$$RSS = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2 \quad [V. 3] \quad RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2} \quad [V. 4]$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2}{N - p} \quad [V. 5] \quad R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (f(x_i) - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad [V. 6]$$

Le tableau V. 2 présente, en fonction du nombre d'exponentielles (égal à $n + 1$), le calcul de D_{eff} pour les différentes vitesses d'air utilisées. Avec l'augmentation de n , on observe logiquement une diminution de la valeur calculée du coefficient de diffusion effectif et une amélioration des indicateurs de qualité du modèle (augmentation de R^2 et diminution des trois autres indicateurs). Nous avons testé des valeurs de n supérieures à 2 pour confirmer qu'il n'y avait pas d'amélioration significative des résultats (données non présentées).

Tableau V. 2 : Calculs des coefficients de diffusion effectif D_{eff} en fonction du nombre d'exponentielles ($n + 1$) pour les différentes vitesses étudiées

Vitesse d'air (m·s ⁻¹)	n	($D_{eff} \pm$ écart-type) (m ² ·s ⁻¹)	R^2	χ^2	RSS	RMSE
25	0	(1,29 ± 0,25) 10 ⁻⁹	0,959	0,2800	3,217	0,339
	1	(1,09 ± 0,10) 10 ⁻⁹	0,993	0,0006	0,017	0,025
	2	(1,09 ± 0,11) 10 ⁻⁹	0,996	0,0004	0,010	0,019
60	0	(1,64 ± 0,45) 10 ⁻⁹	0,932	0,3772	5,361	0,454
	1	(1,45 ± 0,16) 10 ⁻⁹	0,991	0,0008	0,019	0,027
	2	(1,45 ± 0,16) 10 ⁻⁹	0,994	0,0005	0,013	0,022
80	0	(1,85 ± 0,43) 10 ⁻⁹	0,967	0,2049	1,059	0,215
	1	(1,54 ± 0,20) 10 ⁻⁹	0,989	0,0009	0,020	0,030
	2	(1,54 ± 0,20) 10 ⁻⁹	0,992	0,0007	0,015	0,025
100	0	(1,95 ± 0,42) 10 ⁻⁹	0,965	0,2099	1,678	0,241
	1	(1,65 ± 0,18) 10 ⁻⁹	0,987	0,0009	0,026	0,030
	2	(1,65 ± 0,18) 10 ⁻⁹	0,989	0,0007	0,021	0,027
135	0	(2,78 ± 0,63) 10 ⁻⁹	0,972	0,2524	1,293	0,248
	1	(2,08 ± 0,25) 10 ⁻⁹	0,988	0,0011	0,022	0,032
	2	(2,06 ± 0,23) 10 ⁻⁹	0,990	0,0009	0,018	0,029
180	0	(1,69 ± 0,09) 10 ⁻⁹	0,959	0,0040	0,078	0,061
	1	(1,71 ± 0,09) 10 ⁻⁹	0,985	0,0014	0,029	0,037
	2	(1,71 ± 0,09) 10 ⁻⁹	0,989	0,0010	0,020	0,031

On en déduit que se limiter à une seule exponentielle n'est pas satisfaisant pour une identification correcte de la cinétique de séchage du digestat. Par contre, trois exponentielles

sont suffisantes. Ainsi, les points expérimentaux et les valeurs du modèle se superposent pour toutes les vitesses testées tout au long du séchage (Fig. V.5).

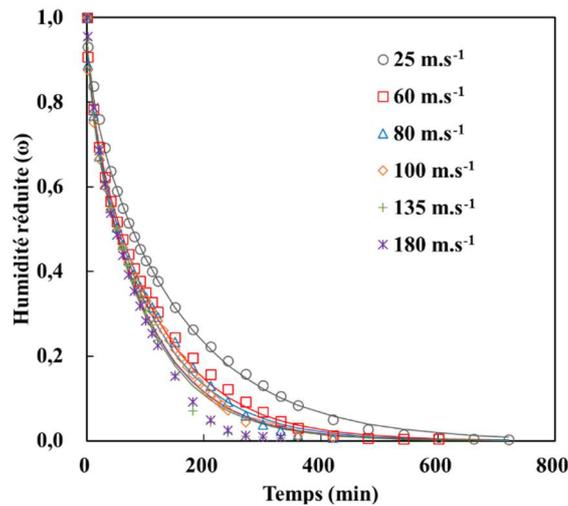


Figure V. 5 : Comparaison des données expérimentales (marques) et modélisées des courbes (lignes) de séchage pour différentes vitesses d'air appliquées

Le tracé de l'évolution de D_{eff} en fonction de la vitesse d'air met en évidence l'augmentation de ce paramètre avec l'augmentation de la vitesse d'air (Fig. V. 6). Ainsi, on montre que l'influence du coefficient d'échange externe diminue alors que la diffusion de l'eau en interne du digestat devient limitante. La valeur de D_{eff} tend vers une valeur asymptotique calculée par l'équation V. 7 et égale à environ $1,74 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est vraisemblablement proche de la valeur réelle du coefficient de diffusivité effective du digestat (FH) à 40°C .

$$D_{eff} = (D_{\infty V} - D_0) \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V}{\tau}\right)} \right) + D_0 \quad [V. 7]$$

Où $D_{\infty V}$ est le coefficient de diffusion effectif à l'infini ($17,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

D_0 est le coefficient de diffusion effectif à vitesse d'air nulle ($1,75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

V est la vitesse d'air ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

τ est la vitesse quand $D_{eff} = (D_0 + D_{\infty})/2$

Cette valeur de D_{eff} est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Celma *et al.* (2012) pour le séchage de boues entre 30 et 50°C ($D_{eff} = 6,1 \cdot 10^{-10}$ à $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (§ I.4.4). L'étude de la vitesse de l'air permet également d'identifier la vitesse limite de l'air au-delà de laquelle l'augmentation de la vitesse d'air n'a plus d'effet sur l'amélioration du séchage du digestat à 40°C . La vitesse limite de l'air est ici de l'ordre de $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. V. 6). Cela indique qu'à partir de cette valeur, le phénomène limitant le séchage du digestat est la diffusion interne de l'eau dans le produit.

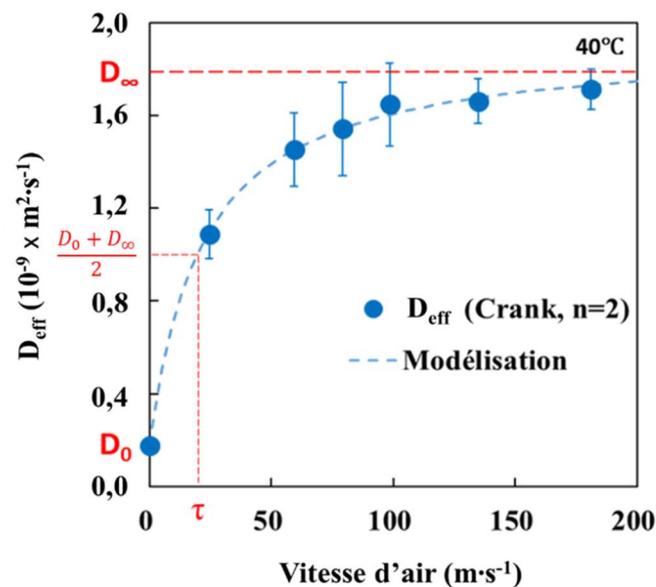


Figure V. 6 : Coefficient de diffusion effectif, D_{eff} , en fonction de la vitesse d'air appliquée. D_{eff} a été calculé à partir de l'Eq. 4 en considérant une série de trois fonctions exponentielles ($n = 2$)

V.1.3. Effet de la température sur la cinétique de séchage

Dans cette partie, l'effet de la température sur le séchage de digestat (FH) est étudié. L'objectif est d'analyser la cinétique de séchage du digestat (FH) centrifugé pour 4 températures (40, 50, 60 et 70°C). La vitesse d'air est constante et égale à 135 m·s⁻¹.

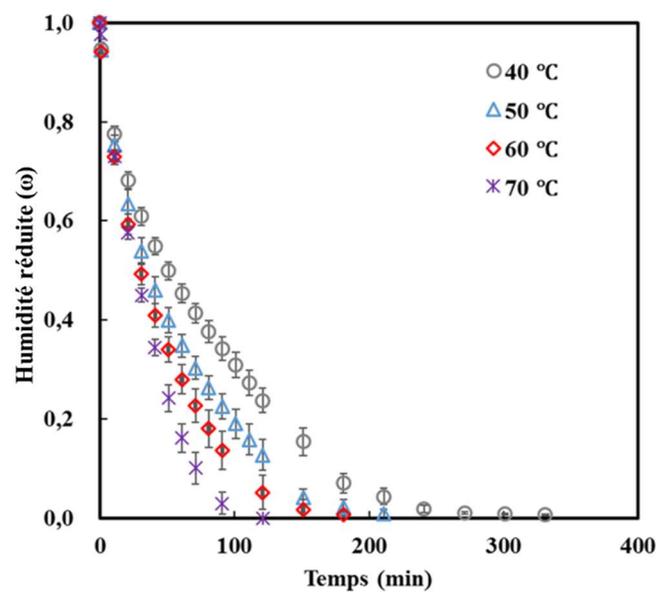


Figure V. 7 : Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour les différentes températures étudiées la vitesse d'air de 135 m·s⁻¹

Pour chaque température, neuf échantillons ont été testés simultanément. La figure V. 7 présente l'humidité réduite ω en fonction du temps de séchage pour les températures étudiées. On observe que le temps de séchage varie significativement avec les températures appliquées. Par exemple, il est de plus de 5,5 heures à 40°C et passe à 2 heures à 70°C. Ainsi, l'humidité

réduite ω diminue plus rapidement quand la température augmente. La température a une influence importante sur l'évolution de ω au cours du séchage.

La solution analytique de la seconde loi de Fick est utilisée afin de modéliser la cinétique de séchage et déterminer la valeur de la diffusivité effective, D_{eff} . Comme indiqué précédemment, D_{eff} caractérise la diffusion de l'eau pour un matériau donné, ici le digestat. D'après la figure V. 8, D_{eff} est égal à $(1,66 \pm 0,10) 10^{-9}$, $(2,33 \pm 0,20) 10^{-9}$, $(3,01 \pm 0,30) 10^{-9}$ et $(3,73 \pm 0,24) 10^{-9}$ pour respectivement 40, 50, 60 et 70°C. Ces valeurs observées de D_{eff} montrent une augmentation de 40,4, 81,3 et 125% en augmentant la température de séchage. D_{eff} est d'autant plus important que la température de séchage est élevée. La température a un effet positif sur la cinétique de séchage.

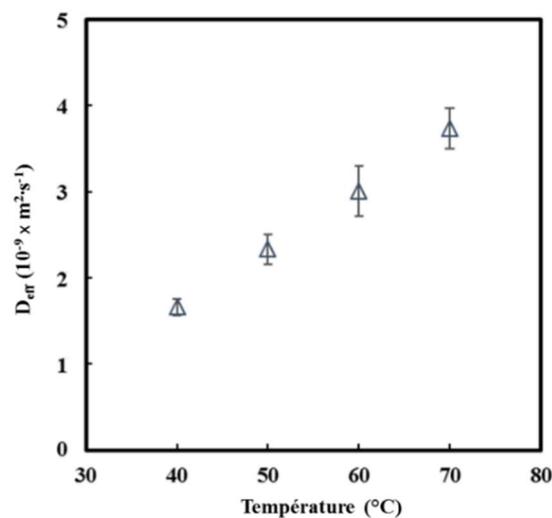


Figure V. 8 : Évolution de D_{eff} en fonction de la température de séchage

Comme la diffusion effective D_{eff} représente les propriétés du transport de l'humidité sommaire incluant la diffusion du liquide et la diffusion de la vapeur, l'augmentation de la température de séchage a une influence sur l'enthalpie d'évaporation et sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} . La corrélation entre la température de séchage et la diffusivité effective, D_{eff} , peut être décrite en utilisant la loi d'Arrhenius (Barbosa-Canovas et Vega-Mercado 1996) :

$$D_{eff} = D_{\infty T} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [V.8]$$

Où T est la température de séchage (K) ; $D_{\infty T}$ est la diffusivité à température infinie ($m^2 \cdot s^{-1}$) ; R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; et E_a est l'énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En traçant le logarithme népérien de D_{eff} en fonction du rapport $(1/RT)$, la pente de la droite donne la valeur de l'énergie de l'activation E_a (équation [V. 9]) :

$$\ln D_{eff} = \ln D_{\infty} - \frac{E_a}{RT} \quad [V.9]$$

La valeur de l'énergie d'activation E_a du digestat FH est de $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fig. V. 9). Cette valeur est proche des énergies d'activation reportées dans la littérature pour des produits biologiques et des boues de l'industrie de transformation de tomate ($30,2 - 36,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Celma *et al.*, 2012) (Tab. V.3).

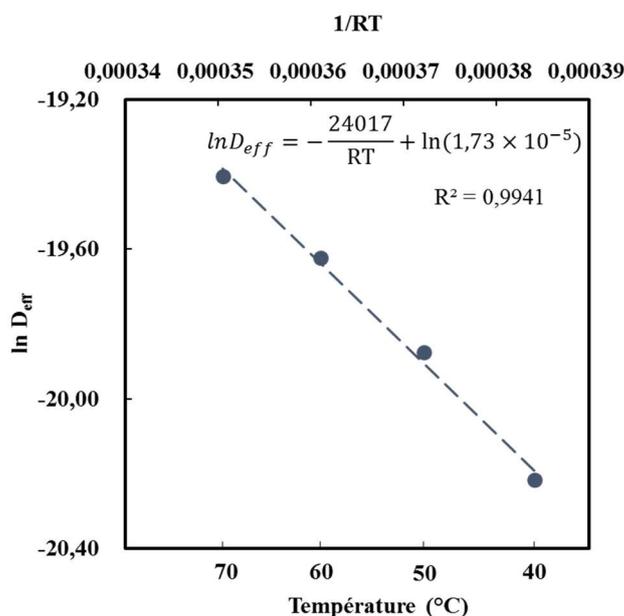


Figure V. 9 : Tracé de la loi d'Arrhenius du coefficient de diffusion effectif D_{eff} en fonction de $1/RT$ pour le digestat FH

Tableau V. 3 : Comparaison des valeurs de l'énergie d'activation du séchage des différents matériels avec les données de littérature (Celma *et al.*, 2012)

Matériau	Énergie d'activation E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Carotte	22,4
Graine des raisins	30,5 – 40,1
Tomate	17,4 – 32,9
Haricot vert	39,5
Piment rouge	42,8
Boues (industrie de transformation de la tomate)	30,2 – 36,7

La diffusivité $D_{\infty T}$ calculée par l'équation [V.9] est $1,73 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Lorsqu'on compare cette valeur avec la diffusivité à vitesse infinie $D_{\infty V}$ obtenue par l'équation [V.7] ($1,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), on peut conclure que la température affecte la cinétique de séchage du digestat de manière plus importante que la vitesse d'air.

V.2. Effets des prétraitements sur le séchage des digestats

Hormis l'ajout de polymères qui favorisent la coagulation et la floculation des boues lors de la centrifugation, l'amélioration du séchage du digestat a été limitée à l'optimisation des technologies et des systèmes de séchage eux-mêmes tout en diminuant leurs consommations énergétiques et en maintenant leurs performances au niveau du taux de MS du produit final (§ I.4.6). Dans cette partie, l'effet de différents prétraitements sur la cinétique de séchage des digestats est étudié.

V.2.1. Effet des champs électriques pulsés, des micro-ondes et de congélation-décongélation sur le séchage des digestats

L'application de prétraitements électriques a été utilisée pour améliorer le séchage des produits alimentaires en gardant une bonne qualité du produit final. Parmi les électrotechnologies utilisées, la technologie des champs électriques pulsés a montré son efficacité dans le séchage de différents produits alimentaires (Barba *et al.*, 2015 ; Bouzrara, 2001 ; Lebovka *et al.*, 2007 ; Rastogi *et al.*, 1999 ; Wiktor *et al.*, 2013). Dans cette partie, le traitement CEP a été appliqué à deux types de digestats, le digestat primaire de fosse d'hydrolyse (FH) et le digestat final à la sortie de digesteur (SD).

Le traitement CEP a été appliqué après une étape de centrifugation (4000 tr/min pendant 20 min). Le protocole de traitement des digestats centrifugés a été le suivant : une intensité de champ $E = 833,3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, une durée d'impulsions $t_i = 50 \mu\text{s}$, une fréquence de répétition $f = 30 \text{ Hz}$ et un temps de repos de $\Delta t = 5 \text{ min}$. Le temps efficace de traitement correspondant est de $t_{CEP} = 0,075 \text{ s}$ et l'énergie injectée a été de 400 et 460 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les digestats SD et FH. Selon ce protocole, la température de l'échantillon à la fin du traitement n'a pas dépassé 40°C, ce qui représente une élévation de température de 15°C au maximum.

L'effet du chauffage ohmique (CO) sur la cinétique de séchage a également été évalué. Ce chauffage a été induit en appliquant le traitement CEP avec le même protocole mais en diminuant les temps de repos entre les trains d'impulsions, ce qui augmente jusqu'à $75 \pm 2^\circ\text{C}$ la température de l'échantillon à la fin du traitement. Pour cela, des échantillons traités par CEP avec CO et sans CO ont été simultanément réalisés. L'énergie injectée pour le traitement CEP est de 400 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le digestat (SD) et de 460 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le digestat (FH).

Les cinétiques des échantillons frais ont été comparées aux cinétiques après deux traitements : le premier est un traitement par micro-ondes (MIC) en injectant la même énergie que celle injectée pour le traitement CEP. Le second consiste en trois cycles de congélation-décongélation (CD).

Pour les manipulations sur le digestat (FH), les échantillons ont été réalisés en 6 exemplaires pour CD et pour MIC, 8 exemplaires pour frais, 4 exemplaires pour CEP + CO et 9 exemplaires pour CEP. Pour les manipulations effectuées sur le digestat (SD), les échantillons ont été réalisés en 5 exemplaires pour CD, 6 exemplaires pour MIC, 8 exemplaires pour les produits frais, 5 exemplaires pour CEP + CO et 5 exemplaires pour CEP.

L'évaluation de l'effet des prétraitements a été faite en utilisant le système de séchage par convection. Une température modérée de 40°C et une vitesse fixe d'air de 135 m·s⁻¹ sont les conditions opératoires. Les manipulations ont été réalisées en mesurant de manière discontinue (prélèvement) la perte en masse des échantillons. Les cinétiques de séchage ont été modélisées en utilisant la seconde loi de Fick pour calculer le coefficient de diffusion effectif.

Pour rappel, afin d'évaluer la significativité des résultats, une analyse statistique de variance, le test HSD de Tukey, a été appliquée en utilisant le logiciel statistique SPSS® (IBM Corporation, New York, USA). Le test HSD de Tukey (*Tukey's Honest Significant Difference test*) est un test statistique qui permet de déterminer les différences significatives entre les moyennes des groupes par l'analyse de variance (ANOVA). Si la significativité (p-value) entre deux groupes est inférieure à 0,05 (valeur généralement appliquée dans le cadre des procédés agro-industriels), on suppose que la différence est significative entre ces deux groupes.

La figure V. 10 présente le coefficient de diffusion effectif D_{eff} en fonction des différents prétraitements. On observe que la valeur initiale de D_{eff} pour le digestat (FH) est de $1,62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (échantillon frais, non traité). Après le traitement CEP sans et avec CO, D_{eff} est respectivement de $1,49 \cdot 10^{-9}$ et de $1,37 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Après le traitement MIC, D_{eff} augmente, la valeur passe à $1,81 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Après la congélation-décongélation, l'augmentation de D_{eff} est la plus importante puisque la valeur atteint $2,51 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Statistiquement, on observe une différence significative entre les échantillons frais et congelés-décongelés puisque la valeur (p-value) est inférieure à 0,001 (Tab. V. 4). Le traitement par congélation-décongélation est d'ailleurs significativement différent de tous les autres traitements. Ce résultat indique que le traitement par congélation-décongélation a un effet significatif sur l'amélioration par air chaud du séchage du digestat (FH). En revanche, aucune significativité n'a été identifiée entre les échantillons frais et CEP, frais et CEP + CO, CEP et CEP + CO et entre frais et MIC (aucune p-value inférieure à 0,05). Ainsi dans les

conditions de l'étude, les prétraitements CEP, CEP + CO et MIC n'ont pas d'effet significatif sur le séchage par air chaud du digestat (FH).

Il est délicat d'émettre une hypothèse sur l'effet favorable de la congélation-décongélation quand par ailleurs des traitements par la chaleur n'ont que peu ou pas d'influence. En premier lieu, il faut retenir que le digestat reste sensible à ce type de prétraitement ce qui montre qu'il ne peut pas être considéré comme une suspension simple. Une fraction de l'eau contenue reste étroitement liée à la matière organique et, en particulier, à l'intérieur des cellules des micro-organismes.

Il est connu que la congélation lente conduit à la formation de cristaux de taille significative à l'extérieur des cellules ce qui pourrait faciliter le séchage après décongélation. Ce phénomène est visible lorsque l'on décongèle des tissus entiers (légumes, viandes, ...) car il apparaît de l'eau liquide (exsudation).

Les traitements par la chaleur qui ont été testés conduisent également à la destruction des micro-organismes. Il faudrait donc supposer que la cuisson induite contrebalancerait cet effet positif. Ainsi, il est également connu que la coagulation de certaines protéines peut piéger de l'eau. Bien entendu, les essais que nous avons effectués et qui n'ont pas été accompagnés d'une analyse fine de la répartition de l'eau dans le produit ne nous permettent pas d'aller au-delà de ces conjectures.

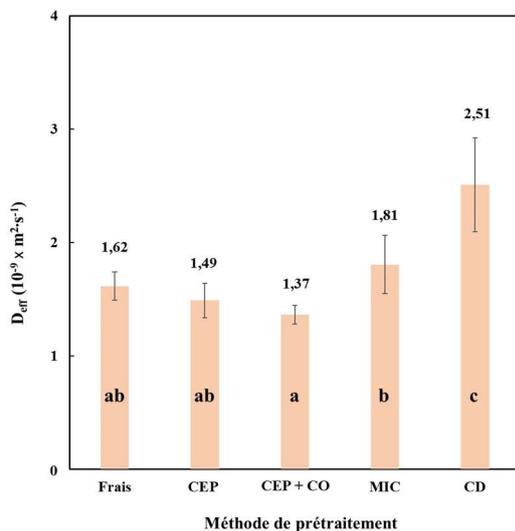


Figure V. 10 : Effet des prétraitements sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (FH). Comparaison entre les échantillons traités par CEP, MIC, congelés-décongelés et frais (non traités)

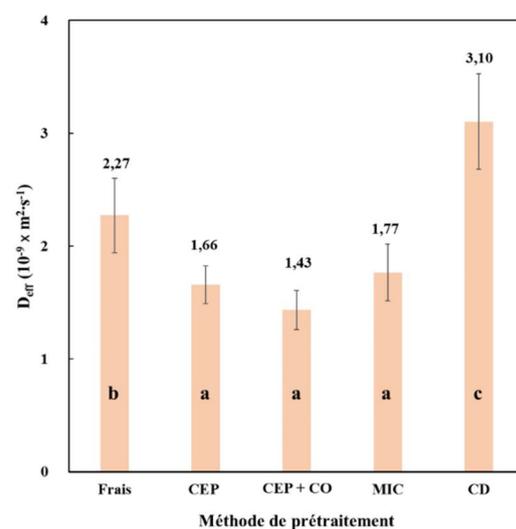


Figure V. 11 : Effet des prétraitements sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (SD). Comparaison entre les échantillons traités par CEP, MIC, congelés-décongelés et frais (non traités)

Les barres signalées par une lettre identique (a, b ou c) ne sont pas significativement différentes

Tableau V. 4 : Test HSD de Tukey sur les effets des prétraitements sur la cinétique de séchage du digestat FH

Test Tukey (p-value)					
Prétraitement	Frais	CEP	CEP + CO	MIC	CD
Frais	—	0,600	0,228	0,332	0,000**
CEP	0,600	—	0,863	0,052	0,000**
CEP + CO	0,228	0,863	—	0,020*	0,000**
MIC	0,332	0,052	0,020*	—	0,000**
CD	0,000**	0,000**	0,000**	0,000**	—

** très significatif (p-value $\leq 0,01$), * significatif ($0,01 < \text{p-value} \leq 0,05$)

De manière identique, la figure V. 11 représente le coefficient de diffusion effectif du digestat (SD) D_{eff} en fonction des prétraitements. La valeur initiale du D_{eff} pour le digestat (SD) est de $2,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (échantillon frais, non traité). Après le traitement CEP sans et avec CO, D_{eff} diminue, les valeurs sont respectivement de $1,66 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Après le traitement MIC, D_{eff} est également réduit, la valeur est de $1,77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Après la congélation-décongélation, D_{eff} augmente puisque la valeur atteint $3,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Afin d'évaluer la significativité des résultats, une analyse statistique de variance, le test HSD de Tukey, a été appliqué de manière identique à celle présentée pour le digestat (FH). Le tableau V. 5 répertorie les résultats obtenus. Comme pour le précédent digestat, le traitement congélation-décongélation a un effet significatif sur l'amélioration du séchage par air chaud du digestat (SD) (p-value $\leq 0,01$). On remarque un effet significatif, défavorable au séchage, pour les traitements CEP, CEP + CO et MIC (p-value $< 0,05$). Les mêmes commentaires que précédemment pour la digestat FH peuvent être énoncés quant à l'effet des prétraitements.

Tableau V. 5 : Test HSD de Tukey sur les effets des prétraitements sur la cinétique de séchage du digestat SD

Test Tukey (p-value)					
Prétraitement	Frais	CEP	CEP + CO	MIC	CD
Frais	—	0,014*	0,001**	0,042*	0,001**
CEP	0,014*	—	0,739	0,969	0,000**
CEP + CO	0,001**	0,739	—	0,345	0,000**
MIC	0,042*	0,969	0,345	—	0,000**
CD	0,001**	0,000**	0,000**	0,000**	—

** très significatif (p-value $\leq 0,01$), * significatif ($0,01 < \text{p-value} \leq 0,05$)

Par ailleurs, le coefficient de diffusion effectif D_{eff} du digestat (FH) est de $1,62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et celui du digestat (SD) est de $2,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les échantillons frais (*i.e.* non traités) (Fig. V. 10 et 11). Cette étude montre un comportement lors du séchage et une efficacité des prétraitements différents pour les deux digestats. Cette différence est sans doute liée à leurs compositions. En effet, le digestat (FH) est partiellement digéré alors que le digestat (SD) est complètement digéré.

D'après nos résultats, cela signifierait que le traitement CEP est une méthode efficace pour améliorer le séchage lorsque les CEP sont appliqués à des produits biologiques non détériorés. Une dégradation même partielle de la structure cellulaire des produits annihilerait l'effet du traitement CEP.

L'étude réalisée par Apul *et al.* (2010) soutient cette conclusion. En effet, ces auteurs ont montré que quel que soit le traitement appliqué (micro-ondes, ultrasons, alcalin, acide) l'effet positif de ce dernier était gommé par la digestion anaérobie. Ce résultat confirme l'importance de disposer de produits présentant une structure cellulaire intacte (non détériorée) pour observer l'effet positif du prétraitement CEP dans les conditions étudiées.

En ce qui concerne le traitement par congélation-décongélation, l'effet positif systématiquement observé sur le séchage des deux digestats (FH) et (SD) est parfaitement en accord avec de nombreuses études réalisées sur des boues des stations d'épuration par une étape congélation-décongélation avant l'étape de déshydratation (Katsiris et Kouzeli-Katsiri, 1987 ; Knocke et Trahern, 1989 ; Martel, 1989 ; Örmeci et Aarne Vesilind, 2001 ; Tuan et Sillanpää, 2010 ; Yin *et al.*, 2004).

L'effet positif du traitement par congélation-décongélation sur la déshydratation des boues est lié à deux phénomènes induits. D'une part, le traitement affecte la capacité de liaison de l'eau avec les particules en détruisant les floccs des boues (Katsiris et Kouzeli-Katsiri, 1987). D'autre part, une augmentation des concentrations des protéines, des carbohydrates et des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} et Al^{3+}) dans la phase continue d'échantillons de boues activées congelées à -8°C pendant 36 heures et décongelées à température ambiante pendant 10 heures (Örmeci et Aarne Vesilind, 2001).

V.2.2. Investigation de l'effet du prétraitement par micro-ondes sur le séchage des digestats

Dans cette partie, l'effet de l'énergie injectée (300, 400, 500 et $600 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) par le traitement micro-ondes (MIC) sur le séchage de digestat est étudié. Cette étude est réalisée pour les deux digestats (FH) et (SD). L'effet du prétraitement MIC est estimé en comparant les échantillons frais et les échantillons congelés-décongelés. Le protocole opératoire des manipulations est identique à celui présenté précédemment. Chaque manipulation comporte 9 échantillons (2 échantillons pour chaque type d'énergie, 2 échantillons pour l'état frais et 1 échantillon congelé-décongelé).

La figure V. 12 présente le coefficient de diffusion effectif du digestat (FH), en fonction de l'énergie micro-ondes injectée. Pour les énergies injectées supérieures à $300 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, on observe une légère augmentation du D_{eff} . En effet, D_{eff} est compris entre $1,75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour $500 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $1,93 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour $600 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ par rapport à $1,62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'échantillon frais (non traité). Après la congélation/décongélation, l'augmentation du D_{eff} est plus importante puisque la valeur atteint $2,51 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

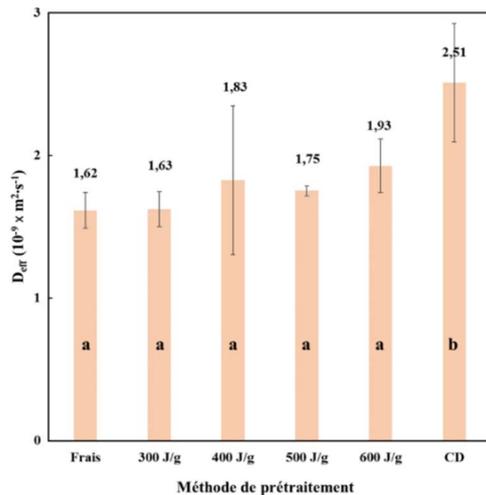


Figure V. 12 : Effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (FH). Comparaison entre les échantillons traités par MIC, congelés-décongelés et frais (non traités)

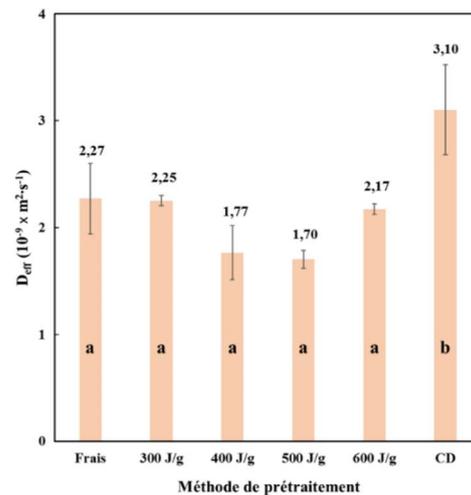


Figure V. 13 : Effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} pour le digestat (SD). Comparaison entre les échantillons traités par MIC, congelés-décongelés et frais (non traités)

Les barres signalées par une lettre identique (a, b ou c) ne sont pas significativement différentes

Tableau V. 6 : Test HSD de Tukey sur l'effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur la cinétique de séchage du digestat FH

Prétraitement	Test Tukey (p-value)					
	Frais	$300 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	$400 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	$500 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	$600 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	CD
Frais	—	1,000	0,904	0,988	0,607	0,000**
$300 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	1,000	—	0,980	0,998	0,869	0,002**
$400 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	0,904	0,980	—	1,000	0,999	0,025*
$500 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	0,988	0,998	1,000	—	0,990	0,010**
$600 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	0,607	0,869	0,999	0,990	—	0,081
CD	0,000**	0,002**	0,025**	0,010**	0,081	—

** très significatif ($p\text{-value} \leq 0,01$), * significatif ($0,01 < p\text{-value} \leq 0,05$)

Le tableau V. 6 présente les résultats du test HSD de Tukey. On observe une différence significative entre les échantillons frais et congelés-décongelés. Ce résultat indique que le traitement par congélation-décongélation a un effet significatif sur l'amélioration du séchage par air chaud du digestat (FH). En revanche, aucune différence significative n'est identifiée entre les échantillons frais et ceux traités par micro-ondes ($p\text{-value}$ inférieure à 0,05). Cela

signifie que le prétraitement micro-ondes pour différentes énergies injectées (300 à 600 J·kg⁻¹) n'a pas d'effet significatif sur l'amélioration de la cinétique de séchage du digestat (FH).

La figure V. 13 présente le coefficient de diffusion effectif du digestat (SD) en fonction des différentes énergies micro-ondes injectées. La valeur initiale pour le digestat (SD) est de 2,27 10⁻⁹ m²·s⁻¹ (échantillon frais, non traité). Pour les énergies supérieures à 300 J·kg⁻¹, on observe une diminution de D_{eff} . Par exemple, D_{eff} est égal à 1,77 10⁻⁹ m²·s⁻¹ pour 400 J·kg⁻¹ et 2,17 10⁻⁹ m²·s⁻¹ pour 600 J·kg⁻¹. À partir de tels résultats, aucune tendance générale ne peut être définie. Le prétraitement par congélation-décongélation est la méthode la plus efficace pour améliorer la cinétique de séchage du digestat (SD) puisque D_{eff} est égal à 3,10 10⁻⁹ m²·s⁻¹.

Le tableau V. 7 présente le test HSD de Tukey associé. Aucun effet significatif n'a été observé pour le traitement micro-ondes à différentes énergies injectées. Comme attendu, seul le prétraitement par congélation-décongélation a un effet significatif (p-value < 0,05) sur l'amélioration de la cinétique de séchage du digestat (SD).

Tableau V. 7 : Test HSD de Tukey sur l'effet des énergies injectées par le traitement micro-ondes sur la cinétique de séchage du digestat SD.

Prétraitement	Test Tukey (p-value)					CD
	Frais	300 J·g ⁻¹	400 J·g ⁻¹	500 J·g ⁻¹	600 J·g ⁻¹	
Frais	—	1,000	0,094	0,258	0,999	0,004**
300 J·g ⁻¹	1,000	—	0,408	0,495	1,000	0,039*
400 J·g ⁻¹	0,094	0,408	—	1,000	0,588	0,000**
500 J·g ⁻¹	0,258	0,495	1,000	—	0,647	0,001**
600 J·g ⁻¹	0,999	1,000	0,588	0,647	—	0,021*
CD	0,004**	0,039*	0,000**	0,001**	0,021*	—

** très significatif (p-value ≤ 0,01), * significatif (0,01 < p-value ≤ 0,05)

V.3. Séchage par rayonnement

Afin de trouver une méthode simple, rapide et fiable pour évaluer les effets des prétraitements sur la cinétique de séchage de digestats, un système de séchage par rayonnement a été mis en place à l'aide d'un analyseur d'humidité par infrarouge (§II.4.3). Un système similaire a été également utilisé par Toğrul (2006) pour l'étude du séchage de carottes.

La figure V. 14 illustre l'évolution de l'humidité réduite ω en fonction du temps de séchage pour le digestat (FH) aux trois températures étudiées (40, 50 et 60°C). Des échantillons frais (non traités), traités par CEP et par congélation-décongélation (CD) sont comparés. On constate que le temps de séchage varie significativement avec les températures étudiées (Fig. V. 14).

La vitesse d'air est faible et non contrôlée contrairement au système de séchage par convection. Cette différence entre les deux systèmes affecte aussi le temps de séchage. Pour le système infrarouge, il est de 10 heures à 40°C et de à 5 heures à 60°C (pour atteindre $\omega = 0,1$).

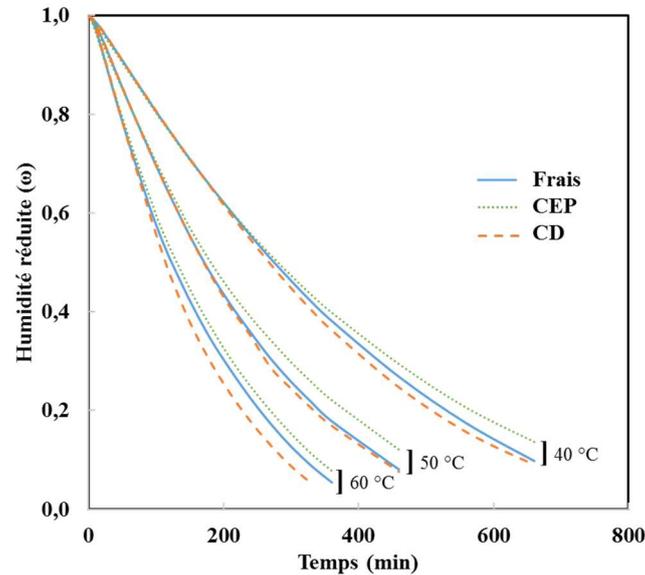


Figure V. 14 : Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour 3 températures (40, 50 et 60°C) pour le digestat FH non traité (Frais), traité par CEP (CEP), et par congélation-décongélation (CD)

À la température de 40°C, le temps nécessaire pour atteindre 30% d'humidité résiduelle est de 430 min contre 165 min avec un séchage par convection et une vitesse d'air de 100 m·s⁻¹. Ainsi, ω diminue plus rapidement quand on augmente la température de séchage. Comme attendu, la température a une influence importante sur l'évolution de ω au cours de séchage par rayonnement. On peut également noter qu'il y a peu de différence pour les échantillons frais (non traités), traités par CEP et par congélation-décongélation (CD). Néanmoins, pour les 3 températures, la vitesse de séchage la plus rapide est toujours celle des échantillons traités par CD et la moins rapide celle des échantillons traités par CEP.

Les courbes présentant l'humidité réduite ω en fonction du temps sont modélisées par la solution analytique en utilisant une seule exponentielle ($n = 0$). Son expression est donnée par l'Équation V. 10 :

$$\omega = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff}}{4L^2} t\right) \quad [V. 10]$$

Où D_{eff} est la diffusivité effective (m²·s⁻¹) et caractérise la diffusion de l'eau pour un matériau donné et L représente l'épaisseur des échantillons lors du séchage.

La représentation graphique de $\ln(\omega)$ en fonction du temps conduit alors à une droite conformément à l'Équation V. 11 :

$$\ln(\omega) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D_{eff}}{4L^2} t \quad [V. 11]$$

La pente de la droite $\ln(\omega)$ permet de déterminer la valeur D_{eff} . De la même façon que pour le séchage par convection d'air, le module « Curve Fitting Tool » du logiciel MATLAB® a été utilisé pour cette régression linéaire et en identifie le coefficient de corrélation R^2 et la racine des erreurs quadratiques RMSE. Le tableau V. 8 illustre les valeurs de D_{eff} des trois types de digestat FH (Frais, traité CEP, traité CD) en fonction de cinq températures de séchage 40, 45, 50, 55 et 60°C.

Tableau V. 8 : Calculs des coefficients de diffusion effectif D_{eff} et des indicateurs de qualité du modèle

Échantillon		Température				
		40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
Frais	D_{eff} (m ² ·s ⁻¹)	3,82 10 ⁻¹⁰	5,98 10 ⁻¹⁰	6,17 10 ⁻¹⁰	6,07 10 ⁻¹⁰	8,69 10 ⁻¹⁰
	RMSE	1,88	3,141	1,765	1,068	1,504
	R ²	0,796	0,840	0,839	0,857	0,870
CEP	D_{eff} (m ² ·s ⁻¹)	3,43 10 ⁻¹⁰	5,00 10 ⁻¹⁰	5,31 10 ⁻¹⁰	6,64 10 ⁻¹⁰	7,86 10 ⁻¹⁰
	RMSE	1,4	2,195	1,233	1,096	1,267
	R ²	0,808	0,8421	0,8469	0,8724	0,8675
Congélation / Décongélation	D_{eff} (m ² ·s ⁻¹)	4,04 10 ⁻¹⁰	5,38 10 ⁻¹⁰	6,38 10 ⁻¹⁰	7,10 10 ⁻¹⁰	10,3 10 ⁻¹⁰
	RMSE	2,040	2,502	1,879	1,488	2,311
	R ²	0,801	0,844	0,840	0,855	0,859

La figure V. 15 présente les coefficients de diffusion effectifs pour le digestat (FH) en fonction des cinq températures étudiées 40, 45, 50, 55 et 60°C. Les échantillons frais, traités par CEP et par congélation-décongélation (CD) sont comparés. On observe que D_{eff} varie significativement avec les températures étudiées. Par exemple, D_{eff} est égal à 3,82 10⁻¹⁰ m²·s⁻¹ à 40°C contre 8,69 10⁻¹⁰ m²·s⁻¹ à 60°C pour le digestat frais.

Ainsi, D_{eff} est d'autant plus important que la température de séchage est élevée. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus lors du séchage par convection où un effet positif de la température a également été observé. Si l'on compare les valeurs de D_{eff} obtenues pour les deux modes de séchage, par convection et par rayonnement, on constate que les valeurs obtenues lors du séchage par rayonnement sont systématiquement inférieures à celles obtenues lors du séchage par convection. Par exemple, D_{eff} est égal à 3,82 10⁻¹⁰ m²·s⁻¹ lors du séchage par rayonnement contre 16,2 10⁻¹⁰ m²·s⁻¹ lors du séchage par convection avec jets impactant (échantillons frais à 40°C).

Pour chaque température, le rapport entre les valeurs de D_{eff} est de l'ordre d'un facteur quatre. Ce résultat montre que si l'on cherche à augmenter le coefficient de diffusion effectif du digestat (FH), il est préférable de le sécher par convection forcée. Pour l'effet des

prétraitements, on constate que D_{eff} diminue après le traitement CEP pour toutes les températures étudiées excepté pour 55°C. À titre d'exemple, D_{eff} est égal à $3,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 40°C et $7,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 60°C (contre respectivement $3,82 \cdot 10^{-10}$ et $8,69 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sans traitement). Après le traitement par congélation-décongélation, D_{eff} augmente sur la gamme de température étudiée excepté pour 45°C. D_{eff} est ainsi égal à $4,04 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 40°C et $10,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 60°C (toujours contre respectivement $3,82 \cdot 10^{-10}$ et $8,69 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sans traitement) (Tab. V. 8).

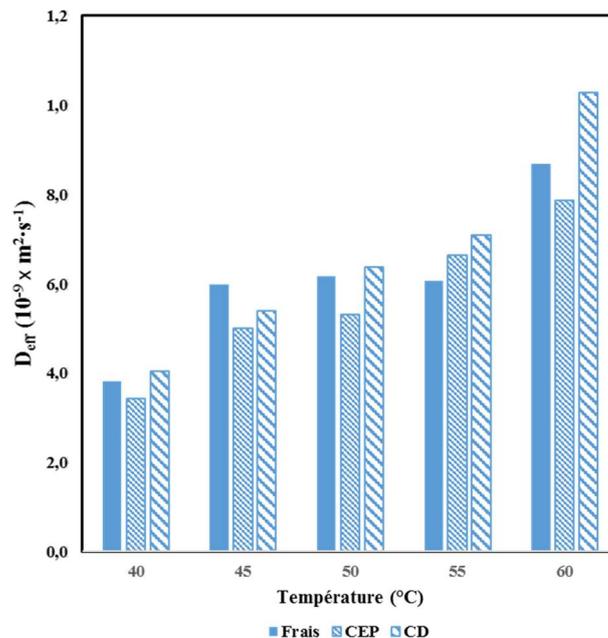


Figure V. 15 : Effet de la température de séchage sur le coefficient de diffusion effectif D_{eff} . Comparaison entre les échantillons traités par CEP, congelés-décongelés et frais (non traités) – Séchage par rayonnement

L'effet semble d'autant plus visible que la température de séchage est élevée. Faute de temps, ces résultats n'ont pas été répétés, ce qui ne permet pas de discuter de leurs significativités. Néanmoins, il semblerait que ces résultats préliminaires corroborent, en grande partie, les précédents résultats obtenus lors de l'étude du séchage par convection. D'après les résultats préliminaires, on observe que le prétraitement CEP ne semblerait pas avoir d'effet positif sur la cinétique de séchage du digestat (FH) dans les conditions étudiées. Cependant, des effets positifs seraient systématiquement observés pour les échantillons traités par congélation-décongélation. Bien entendu, des essais complémentaires, agrémentés d'une analyse statistique de variance, restent très souhaitables afin de confirmer ou d'infirmer les conclusions établies.

D'autre part, les traitements CEP ont été réalisés sur une structure cellulaire intacte (*i.e.* non détériorée à l'inverse du digestat). Cette étude a été réalisée sur de la pomme de terre pour des échantillons frais et traités par CEP (variété Agata, de forme cylindrique : diamètre 2,7 cm et

hauteur 0,5 cm). Des travaux similaires ont été conduits par (Lebovka *et al.*, 2007) ce qui permet comparer directement nos résultats avec ceux de la littérature. Le traitement CEP a été appliqué selon les conditions opératoires suivantes : intensité du champ électrique pulsé E de $400 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, temps spécifique de traitement t_{CEP} de $5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ (conformément aux travaux de Lebovka *et al.* 2007). La figure V. 16 présente l'humidité réduite ω en fonction du temps de séchage pour la pomme de terre aux températures étudiées, 50 et 70°C. Les résultats obtenus pour les échantillons frais et traités par CEP sont comparés. Le traitement CEP améliore la cinétique de séchage de la pomme de terre à 50°C (Fig. V. 16).

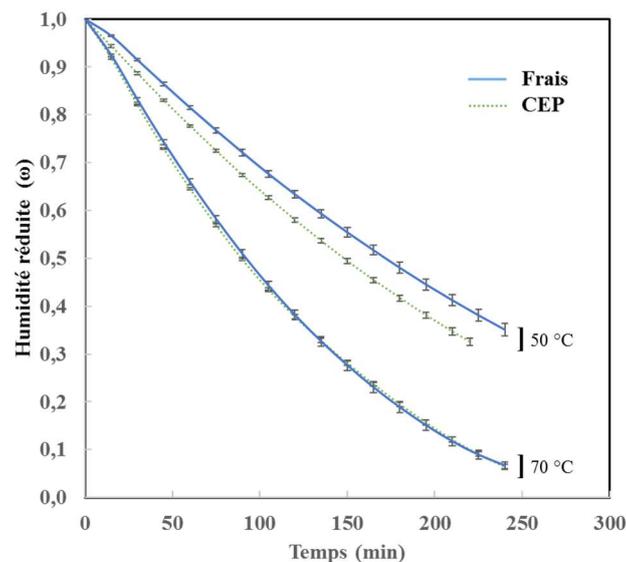


Figure V. 16 : Humidité réduite (ω) en fonction du temps de séchage pour la pomme de terre aux différentes températures étudiées. Comparaison entre les échantillons traités par CEP ($E = 400 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, $t_{CEP} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$) et frais (non traités)

On observe une diminution du temps de séchage de 32 min pour une humidité réduite ω identique ($\omega = 0,36$). Sur le temps total de séchage qui est de 240 min, cela représente une réduction de 13%. À partir de 70°C, l'effet des CEP diminue avec l'augmentation de la température de séchage; plus aucun effet n'est observable sur l'évolution de ω au cours du séchage.

Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} des échantillons de pommes de terre traités par CEP est égal à $7,49 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ contre $6,77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour les échantillons frais. Ce qui représente une augmentation de 10,6% par comparaison avec $6,77 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour les échantillons non traités. L'effet du traitement a disparu pour la température de 70°C, pour laquelle D_{eff} est de $1,46 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ et $1,44 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pour les échantillons traités et non traités. Le coefficient de détermination R^2 est compris entre 0,9924 à 0,9978 pour l'ensemble des valeurs de D_{eff} .

Les résultats obtenus pour la pomme de terre sont parfaitement en accord avec les observations de la littérature (Lebovka *et al.*, 2007). Ces auteurs ont observé une amélioration des cinétiques de séchage après le traitement CEP. Ils ont également montré que pour des températures supérieures à 60°C l'effet des CEP est moins prononcé. La comparaison entre les essais réalisés sur le digestat et la pomme de terre montre clairement l'influence de l'état de la structure cellulaire des produits sur l'efficacité des traitements CEP. Cette partie de l'étude nous permet de conclure, *a posteriori*, sur la bonne conduite de nos essais, en particulier, sur une mise en œuvre correcte du traitement par CEP.

V.4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'opération de séchage de digestats a été étudiée. Les cinétiques de séchage ont été modélisées en utilisant la seconde loi de Fick. Le coefficient de diffusion effectif, D_{eff} , a été calculé pour les paramètres étudiés. C'est à notre connaissance, l'une sinon la seule étude disponible dans la littérature sur ce type de produit (à l'exception de Pantelopoulos *et al.*, 2016, mais qui porte sur des températures supérieures à 100°C et dans laquelle aucune modélisation n'est proposé).

Cette étude a été réalisée pour deux modes de séchage, le séchage par convection d'air et le séchage par rayonnement. Dans les deux cas, l'approche expérimentale et la modélisation ont été validées.

Pour le mode de séchage par convection, l'influence de la vitesse d'air (25, 60, 80, 100, 135 et 180 m·s⁻¹) sur le séchage de digestat a été étudié. Les résultats ont permis d'établir la vitesse limite de l'air (100 m·s⁻¹) et la valeur réelle du coefficient de diffusivité effectif (1,74 10⁻⁹ m²·s⁻¹ à 40°C. La vitesse limite de l'air est une condition nécessaire pour l'étude des prétraitements.

Pour le séchage par convection, l'effet de la température (40, 50, 60 et 70°C) a aussi été investigué. Comme attendu, une augmentation de la température diminue le temps de séchage (2 heures à 70°C contre 5,5 heures à 40°C). La température a également un effet positif sur la valeur de D_{eff} . En effet, D_{eff} augmente de 1,66 10⁻⁹ à 3,73 10⁻⁹ m²·s⁻¹ (soit un facteur supérieur à 2) lorsque la température augmente de 40°C à 70°C.

Enfin, cette étude a permis de déterminer les conditions optimales de séchage du digestat par convection pour atteindre 30% d'humidité résiduelle. Les conditions optimisées de séchage

par air chaud sont, à 40°C, une vitesse d'air de 100 m·s⁻¹ qui correspond à un temps de séchage de 165 min pour atteindre 30% d'humidité résiduelle.

Les effets des Champs Électriques Pulsés (CEP) et des micro-ondes (MIC) comme prétraitements sur la cinétique de séchage de digestats ont également été étudiés. Dans les conditions étudiées (température de l'air = 40°C et vitesse de l'air = 135 m·s⁻¹ donc dans des conditions où la diffusion interne, représentative des caractéristiques du matériau, est limitante), les CEP et les MIC n'ont pas eu d'effet sur l'amélioration de la cinétique du séchage. Cependant, des effets positifs ont été systématiquement observés pour les échantillons congelés-décongelés.

Concernant le mode de séchage par rayonnement, un effet positif de la température sur l'amélioration des cinétiques de séchage du digestat a également été montré. Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} est d'autant plus important que la température de séchage est élevée. Pour les effets des prétraitements par CEP et par congélation-décongélation, les résultats préliminaires indiquent une tendance identique à ceux obtenus pour le séchage par convection. Une étude complémentaire est cependant nécessaire pour évaluer la significativité des résultats.

Conclusion générale

Cette thèse, portant sur le procédé de méthanisation, avait pour objectifs d'évaluer l'efficacité de prétraitements par électrotechnologies sur l'intensification de la production de biogaz et le séchage du digestat afin d'améliorer l'ensemble du procédé.

En ce qui concerne l'optimisation de la production de biogaz de substrats variés, l'électrotechnologie innovante utilisée est : les champs électriques pulsés (CEP). La première étape a été d'évaluer la désintégration cellulaire induite par l'application des CEP avec des intensités de champs $< 5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ sur des produits de différentes origines (végétale ou animale). L'efficacité du traitement CEP dépend des propriétés électriques ainsi que de la nature et de la forme du substrat à traiter.

La théorie d'électroporation prédit une accélération du traitement par augmentation de l'intensité du champ appliqué. Les données obtenues pour les produits traités ont montré un lien direct entre l'augmentation de l'indice de désintégration Z et l'élévation de l'intensité ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$), ce qui est en accord avec la littérature.

Dans le cas du traitement CEP de substrats d'origines différentes (carotte et foie de porc) avec différentes tailles de particules, il a été observé que plus les particules sont petites plus la désintégration cellulaire est importante. Le broyage a donc un effet positif sur le traitement CEP, cet effet s'atténue en augmentant l'intensité du champ appliqué.

L'effet assouplissant d'un prétraitement thermique sur l'efficacité du traitement CEP a été montré après l'application d'une étape de préchauffage modéré à une température de 55°C pour deux produits végétaux, pour lesquels la consommation énergétique a été diminuée de 50% et 64%. Le même effet a été obtenu après hygiénisation du foie de porc avec une économie d'énergie comprise entre 18 et 26% selon la taille des particules.

Après l'étape d'évaluation de la désintégration cellulaire, la deuxième étape a été d'examiner cet effet sur la digestion anaérobie des substrats traités. Une matrice de substrats traités au niveau du traitement CEP ($Z_{0.25}$, $Z_{0.5}$, $Z_{0.75}$ et Z_1) a été réalisée selon le substrat en fonction de l'intensité du champ appliqué et du temps spécifique de traitement.

Avec des intensités de champs modérés ($500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour les produits frais de différentes origines (végétale et animale) et des intensités plus élevées (700 à $3600 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour les déchets organiques, les traitements CEP ont permis d'améliorer la production de biogaz des différents substrats testés. Les résultats obtenus montrent que la désintégration cellulaire et l'électroporation induites par le traitement CEP peuvent intensifier la production de biogaz

(+5,2 à +12,5% de CH₄) de manière statistiquement significative (valeur de p comprise en 0,01 et 0,07). Au niveau du taux d'hydrolyse k_H , l'effet statistiquement non significatif du traitement CEP a varié selon la nature du substrat et sa forme. Seul l'ensilage de maïs et la carotte traités ont montré une hydrolyse plus rapide que les protocoles standards, avec +7,44 et +17,6% d'augmentation de k_H . Pour le reste des substrats, les valeurs de k_H ont varié et la plupart des protocoles a montré des diminutions de k_H après traitements.

L'évolution de k_H ne caractérise pas seulement l'effet du prétraitement CEP ni de la combinaison des traitements (Z/G) sur le substrat, mais dépend aussi du couple inoculum/substrat. Quand la vitesse de digestion est limitée par l'inoculum, la production additionnelle de CH₄ par le traitement induit une diminution de k_H pour les produits traités.

La variation de l'effet du traitement CEP sur la production de méthane et les effets quadratiques obtenus par les analyses des variances montrent que l'indice de désintégration Z mesuré par la conductivité électrique n'explique pas totalement les effets induits par les CEP sur l'intensification de la production de CH₄. Cette observation a été déjà faite concernant l'effet des CEP sur l'extraction des polyphénols et la congélation des produits traités.

Par rapport à d'autres traitements appliqués, le broyage a eu un effet négatif et statistiquement significatif pour la carotte traitée avec son jus. Pour les haricots verts, le broyage a été appliqué après le traitement CEP et son effet est devenu négatif mais statistiquement non significatif. L'hygiénisation des produits frais d'origine animale leur traitement CEP ont permis d'améliorer la production de méthane. Le prétraitement thermique à 55°C pour les produits frais d'origine végétale (carotte et pomme de terre) n'a pas eu d'effet sur la production de méthane. Par contre, ce prétraitement a amélioré l'hydrolyse de la carotte de 50,9% par rapport au protocole standard.

Au niveau des gains énergétiques du traitement CEP, et selon les résultats obtenus, il peut être déclaré qu'avec des compromis au niveau de l'amélioration de la production de méthane, le traitement CEP devient intéressant énergétiquement. En effet, dû aux quantités plus importantes d'énergies consommées pour atteindre la désintégration cellulaire totale Z_1 , le gain énergétique diminue en augmentant le niveau de Z .

La troisième partie de cette thèse a portée sur le traitement du digestat. Les effets du traitement CEP et d'autres traitement électriques comme les micro-ondes et la congélation-décongélation sur le séchage des digestats ont été étudiés dans le but d'accélérer la cinétique du séchage, et d'améliorer le procédé en obtenant un produit plus sec. Au début, l'influence de la vitesse de l'air sur le séchage de digestat a été étudiée. À partir de la seconde loi de Fick,

le coefficient de diffusion effectif D_{eff} a été calculé en considérant une, deux ou trois fonctions exponentielles. Les courbes modélisées étant bien ajustées aux courbes expérimentales, D_{eff} augmente avec la vitesse d'air ce qui montre que le coefficient d'échange convectif externe peut être limitant. L'étude de l'effet de la vitesse d'air chaud sur le séchage du digestat a été faite en validant l'approche expérimentale et la modélisation. Les conditions de séchage optimisées : vitesse d'air de $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, température de séchage de 40°C , et temps de séchage de 165 minutes permettent d'atteindre 30% d'humidité résiduelle. Il a également été observé un effet positif de l'augmentation de la température sur la cinétique de séchage.

Les effets des différents prétraitements sur la cinétique de séchage des digestats ont été évalués. Selon les conditions étudiées, les résultats obtenus montrent que les champs électriques pulsés et les micro-ondes n'ont pas d'effet bénéfique sur la cinétique de séchage. Toutefois, des effets positifs ont été systématiquement observés pour les échantillons prétraités par congélation-décongélation. La significativité obtenue par les analyses statistiques supporte ses conclusions.

Pour évaluer l'effet des prétraitements sur l'évolution des cinétiques de séchage de manière automatique, rapide et autonome, l'efficacité d'un système de séchage par rayonnement (Infrarouge) a été examinée. Selon les résultats obtenus pour un produit complexe comme le digestat et un produit végétal comme la pomme de terre, l'efficacité de ce système est affectée par la nature du produit à sécher.

Perspectives

Au cours de cette thèse, le traitement CEP a été appliqué en batch afin d'évaluer le potentiel de ce traitement pour intensifier la production de biogaz de substrats variés et améliorer la cinétique du séchage des digestats.

Ce mode de traitement dépend principalement des caractéristiques du système du traitement CEP comme l'intensité maximale du champ appliqué qui est limitée par la résistance électrique minimale du substrat à traiter. Normalement, l'utilisation d'un système plus puissant est la solution pour surmonter les limites d'intensités pouvant être appliquées. En changeant le mode de traitement de batch à continu, et selon la chambre de traitement, la limite liée à la faible résistance électrique peut être surmontée, ce qui permet de diminuer la distance entre les électrodes et donc d'augmenter l'intensité du champ appliqué permettant un traitement plus intense.

Au cours de cette thèse, un système de traitement CEP en continu (échelle laboratoire) a été conçu et mis en place (Figure VI.1) mais il n'a pu être utilisé dans le temps imparti. Avec ce système, une intensité maximale de $20 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ peut être obtenue. Ce système est composé d'une cellule de traitement modulable reliée au système CEP, de deux réservoirs, un pour le substrat à traiter et un pour le substrat traité, d'une pompe péristaltique, et d'un bain marie. En ajustant le nombre de chambres de traitement (de 1 à 12 chambres), l'énergie injectée peut être contrôlée. Le bain marie sert à limiter l'augmentation de la température dû au chauffage ohmique induit par le traitement.

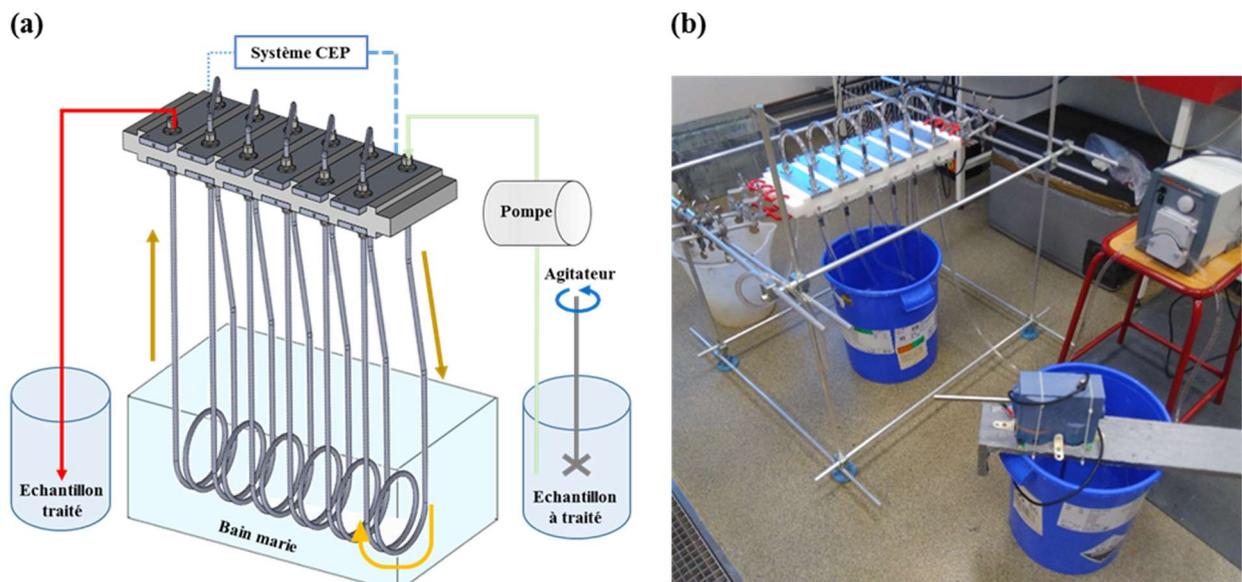


Figure VI. 1 : (a) Schéma représentatif du système du traitement CEP en continu, (b) image du système au laboratoire

Cette unité pilote peut être utile pour traiter des effluents liquides comme les boues et les digestats pour lesquelles nous étions limités par leur faible résistance, ce qui nous a empêché d'augmenter l'intensité appliquée, afin de tester l'intensification de la production de biogaz et du séchage du digestat.

Concernant la cellule de traitement, sa conception permet d'ajuster l'intensité, par exemple en modifiant la distance entre les électrodes. La solution est généralement d'avoir différentes cellules adaptées et conçues sur mesure selon le substrat à traiter et l'objectif du traitement. Cette solution est réalisable grâce à une imprimante 3D, disponible au laboratoire.

En ce qui concerne la mesure de l'indice de désintégration, une combinaison des autres méthodes de mesures (microscopique, texture) en plus de la mesure de la conductivité électrique peut être utile afin de mieux expliquer les différents effets obtenus par le traitement CEP et de permettre une meilleure évaluation de la désintégration cellulaire des substrats hétérogènes.

En ce qui concerne les plans d'expériences, un grand nombre d'expériences de potentiel méthanogènes a été réalisé dans le but de tester différents substrats. Des plans avec plus de 15 points expérimentaux (limite imposée par le nombre de postes du système AMPTS) peuvent être utile pour tester plusieurs protocoles en même temps. Ces plans peuvent être envisageables en utilisant plusieurs systèmes AMPTS.

Références bibliographiques

- Ade-Omowaye, B.I.O., Rastogi, N.K., Angersbach, A., Knorr, D., 2003. Combined effects of pulsed electric field pre-treatment and partial osmotic dehydration on air drying behaviour of red bell pepper. *J. Food Eng.* 60, 89–98.
- Allaf, K., Mounir, S., Allaf, T., 2012. Swell-drying: séchage et texturation par DIC des végétaux. *Tech. Ing. Rochelle Fr.*
- Almohammed, F., Mhemdi, H., Vorobiev, E., 2016. Pulsed electric field treatment of sugar beet tails as a sustainable feedstock for bioethanol production. *Appl. Energy* 162, 49–57.
- Alvarez, I., Pagán, R., Condón, S., Raso, J., 2003. The influence of process parameters for the inactivation of *Listeria monocytogenes* by pulsed electric fields. *Int. J. Food Microbiol.* 87, 87–95.
- Amami, E., Khezami, L., Jemai, A.B., Vorobiev, E., 2014. Osmotic dehydration of some agro-food tissue pre-treated by pulsed electric field: Impact of impeller's Reynolds number on mass transfer and color. *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* 26, 93–102.
- Amon, T., Kryvoruchko, V., Amon, B., Zollitsch, W., Pötsch, E., Mayer, K., 2004. Estimation of biogas production from maize and clover grass by the new methane energy value system, in: *Anaerobic Digestion. Proceedings of the 10th World Congress.* pp. 1716–1719.
- Angersbach, A., Heinz, V., Knorr, D., 2000. Effects of pulsed electric fields on cell membranes in real food systems. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 1, 135–149.
- Angersbach, A., Heinz, V., Knorr, D., 1999. Electrophysiological Model of Intact and Processed Plant Tissues: Cell Disintegration Criteria. *Biotechnol. Prog.* 15, 753–762.
- Appels, L., Houtmeyers, S., Degève, J., Van Impe, J., Dewil, R., 2013. Influence of microwave pre-treatment on sludge solubilization and pilot scale semi-continuous anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 128, 598–603.
- Apul, O.G., Atalar, I., Zorba, G.T., Sanin, F.D., 2010. The Dewaterability of Disintegrated Sludge Samples Before and After Anaerobic Digestion. *Dry. Technol.* 28, 901–909.
- Aquino, S.F., Stuckey, D.C., 2008. Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions. *Biochem. Eng. J.* 38, 138–146.
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P.N.L., 2014. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Appl. Energy* 123, 143–156.
- Arlabosse, P., Ferrasse, J.H., Lecomte, D., Crine, M., Dumont, Y., Léonard, A., 2012. Efficient sludge thermal processing: from drying to thermal valorisation. *Mod. Dry. Technol. Vol 4 Energy Sav.* 295–329.
- Asavasanti, S., Ersus, S., Ristenpart, W., Stroeve, P., Barrett, D.M., 2010. Critical electric field strengths of onion tissues treated by pulsed electric fields. *J. Food Sci.* 75, E433–E443.
- Badshah, M., Lam, D.M., Liu, J., Mattiasson, B., 2012. Use of an Automatic Methane Potential Test System for evaluating the biomethane potential of sugarcane bagasse after different treatments. *Bioresour. Technol.* 114, 262–269.

- Banaszak, J.E., Rittmann, B.E., Pagilla, K., Lukicheva, I., Lopez, R., 2010. Greenhouse Gas Emission Reductions from Improved Anaerobic Digestion and Methanol Replacement Via Focused Pulsed Treatment of Wastewater Sludge. *Proc. Water Environ. Fed.* 2010, 1033–1047.
- Barba, F.J., Brianceau, S., Turk, M., Boussetta, N., Vorobiev, E., 2015a. Effect of Alternative Physical Treatments (Ultrasounds, Pulsed Electric Fields, and High-Voltage Electrical Discharges) on Selective Recovery of Bio-compounds from Fermented Grape Pomace. *Food Bioprocess Technol.* 8, 1139–1148.
- Barba, F.J., Parniakov, O., Pereira, S.A., Wiktor, A., Grimi, N., Boussetta, N., Saraiva, J.A., Raso, J., Martin-Belloso, O., Witrowa-Rajchert, D., Lebovka, N., Vorobiev, E., 2015b. Current applications and new opportunities for the use of pulsed electric fields in food science and industry. *Food Res. Int., Innovative food processing technologies: chemical, nutritional and microbiological aspects* 77, Part 4, 773–798.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Altunakar, B., 2006. Pulsed Electric Fields Processing of Foods: An Overview, in: Raso, J., Heinz, V. (Eds.), *Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry*. Springer US, pp. 3–26.
- Barbosa-Canovas, G.V., Gongora-Nieto, M.M., Pothakamury, U.R., Swanson, B.G., 1999. *Preservation of Foods with Pulsed Electric Fields*. Academic Press.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Vega-Mercado, H., 1996. *Dehydration of Foods*. Springer Science & Business Media.
- Bauer, A., Leonhartsberger, C., Bösch, P., Amon, B., Friedl, A., Amon, T., 2009. Analysis of methane yields from energy crops and agricultural by-products and estimation of energy potential from sustainable crop rotation systems in EU-27. *Clean Technol. Environ. Policy* 12, 153–161.
- Bazhal, M., Lebovka, N., Vorobiev, E., 2003a. Optimisation of Pulsed Electric Field Strength for Electroporation of Vegetable Tissues. *Biosyst. Eng.* 86, 339–345.
- Bazhal, M., Lebovka, N., Vorobiev, E., 2003b. Optimisation of Pulsed Electric Field Strength for Electroporation of Vegetable Tissues. *Biosyst. Eng.* 86, 339–345.
- Bazhal, M., Vorobiev, E., 2000. Electrical treatment of apple cossettes for intensifying juice pressing. *J. Sci. Food Agric.* 80, 1668–1674.
- Ben Ammar, J., 2011. Étude de l'effet des champs électriques pulsés sur la congélation des produits végétaux. Compiègne.
- Ben Ammar, J., Lanoisellé, J.-L., Lebovka, N. i., Van Hecke, E., Vorobiev, E., 2011. Impact of a Pulsed Electric Field on Damage of Plant Tissues: Effects of Cell Size and Tissue Electrical Conductivity. *J. Food Sci.* 76, E90–E97.
- Ben Ammar, J., Lanoisellé, J.-L., Lebovka, N.I., Hecke, E.V., Vorobiev, E., 2010. Effect of a Pulsed Electric Field and Osmotic Treatment on Freezing of Potato Tissue. *Food Biophys.* 5, 247–254.
- Bernstad, A., Malmquist, L., Truedsson, C., la Cour Jansen, J., 2013. Need for improvements in physical pretreatment of source-separated household food waste. *Waste Manag., Special Thematic Issue: Urban Mining* 33, 746–754.
- Beszédes, S., László, Z., Horváth, Z.H., Szabó, G., Hodúr, C., 2011. Comparison of the effects of microwave irradiation with different intensities on the biodegradability of sludge from the dairy- and meat-industry. *Bioresour. Technol.* 102, 814–821.
- Beveridge, J.R., MacGregor, S.J., Marsili, L., Anderson, J.G., Rowan, N.J., Farish, O., 2002. Comparison of the effectiveness of biphasic and monophasic rectangular pulses for the

- inactivation of micro-organisms using pulsed electric fields. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30, 1525–1531.
- Bolado-Rodríguez, S., Toquero, C., Martín-Juárez, J., Travaini, R., García-Encina, P.A., 2016. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 201, 182–190.
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J.P., Carrère, H., 2006. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 45, 711–718.
- Bougrier, C., Delgenès, J.P., Carrère, H., 2008. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 139, 236–244.
- Bouzzara, H., 2001. Amélioration du pressage de produits végétaux par Champ Electrique Pulsé. Cas de la betterave à sucre. Compiègne.
- Bouzzara, H., Vorobiev, E., 2000. Beet juice extraction by pressing and pulsed electric fields. *Int. Sugar J.* 102, 194–200.
- Brianceau, S., 2015. Vers une amélioration quantitative et qualitative de l'extraction des composés phénoliques du marc de raisin rouge à l'aide d'électrotechnologies. Compiègne.
- Brianceau, S., Turk, M., Vorobiev, E., 2013. Intensification de l'extraction des polyphénols du marc de raisin rouge par champs électriques pulsés. doi:10.13140/RG.2.1.1561.6404
- Bruni, E., Jensen, A.P., Pedersen, E.S., Angelidaki, I., 2010. Anaerobic digestion of maize focusing on variety, harvest time and pretreatment. *Appl. Energy* 87, 2212–2217.
- Buffiere, P., Loisel, D., Bernet, N., Delgenès, J.P., 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties.
- Canatella, P.J., Black, M.M., Bonnicksen, D.M., McKenna, C., Prausnitz, M.R., 2004. Tissue Electroporation: Quantification and Analysis of Heterogeneous Transport in Multicellular Environments. *Biophys. J.* 86, 3260–3268.
- Canatella, P.J., Karr, J.F., Petros, J.A., Prausnitz, M.R., 2001. Quantitative study of electroporation-mediated molecular uptake and cell viability. *Biophys. J.* 80, 755–764.
- Carlsson, M., 2015. When and why is Pre-Treatment of Substrates for Anaerobic Digestion Useful? Luleå University of Technology.
- Carlsson, M., Anox Kaldnes, A.D., Lagerkvist, S.A., Ecke, H., 2008. Electroporation for enhanced methane yield from municipal solid waste. *ORBIT* 1–8.
- Carlsson, M., Lagerkvist, A., Morgan-Sagastume, F., 2012. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Manag.* 32, 1634–1650.
- Carlsson, M., Schnürer, A., 2011. Handbok metanpotential (biochemical methane potential handbook), Svenskt Gastekniskt Center. ed.
- Carrere, H., Antonopoulou, G., Affes, R., Passos, F., Battimelli, A., Lyberatos, G., Ferrer, I., 2016. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. *Bioresour. Technol., Pretreatment of Biomass* 199, 386–397.

- Celma, A.R., Cuadros, F., López-Rodríguez, F., 2012. Convective drying characteristics of sludge from treatment plants in tomato processing industries. *Food Bioprod. Process.* 90, 224–234.
- Cesaro, A., Belgiorno, V., 2013. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. *Ultrason. Sonochem.* 20, 931–936.
- Cesaro, A., Naddeo, V., Amodio, V., Belgiorno, V., 2012. Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis. *Ultrason. Sonochem.* 19, 596–600.
- Choi, H., Jeong, S.-W., Chung, Y., 2006. Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. *Bioresour. Technol.* 97, 198–203.
- Costa, A.G., Pinheiro, G.C., Pinheiro, F.G.C., Dos Santos, A.B., Santaella, S.T., Leitão, R.C., 2014. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. *Chem. Eng. J.* 248, 363–372.
- Crank, J., 1979. *The mathematics of diffusion.* Oxford university press.
- Cresson, R., 2006. *Etude du démarrage de procédés intensifs de méthanisation.*
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2011. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction.* John Wiley & Sons.
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S.I., Fdz-Polanco, F., 2010. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. *Chem. Eng. J.* 160, 607–614.
- Dunn, J.E., Pearlman, J.S., 1987. *Methods and apparatus for extending the shelf life of fluid food products.* Google Patents.
- Efremov, G., Kudra, T., 2004. Calculation of the Effective Diffusion Coefficients by Applying A Quasi-Stationary Equation for Drying Kinetics. *Dry. Technol.* 22, 2273–2279.
- El Achkar, J.H., Lendormi, T., Hobaika, Z., Salameh, D., Louka, N., Maroun, R.G., Lanoisellé, J.-L., 2016. Anaerobic digestion of grape pomace: Biochemical characterization of the fractions and methane production in batch and continuous digesters. *Waste Manag.* 50, 275–282.
- El Zakhem, H., 2006. Inactivation des suspensions microbiennes de *Saccharomyces cerevisiae* et d'*Escherichia coli* par champs électriques pulsés modérés. Compiègne.
- Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K.J., Droste, R.L., Hamoda, M., 2007. Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Res.* 41, 2457–2466.
- Evans, T.D., 2008. An independent review of sludge treatment processes and innovations, in: *Australian Water Association Bio-Solids Conference, Adelaide.*
- Evrendilek, G.A., Zhang, Q.H., 2005. Effects of pulse polarity and pulse delaying time on pulsed electric fields-induced pasteurization of *E. coli* O157:H7. *J. Food Eng.* 68, 271–276.
- Fdez.-Güelfo, L.A., Álvarez-Gallego, C., Sales Márquez, D., Romero García, L.I., 2011. Biological pretreatment applied to industrial organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW): Effect on anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 172, 321–325.
- Fincan, M., Dejmek, P., 2002. In situ visualization of the effect of a pulsed electric field on plant tissue. *J. Food Eng.* 55, 223–230.

- Fincan, M., DeVito, F., Dejmek, P., 2004. Pulsed electric field treatment for solid–liquid extraction of red beetroot pigment. *J. Food Eng.* 64, 381–388.
- Fuchs, W., Wäger, F., Kirchmayr, R., Braun, R., Drosig, B., 2010. Digestate treatment: comparison and assessment of existing technologies, in: *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*. Venice, Italy.
- Gao, Y., Deng, Y.D., Zhang, J., Liu, F.J., Men, Y.K., Wang, Z., Du, B.X., 2015. Effect of pulsed electric field on pretreatment efficiency in anaerobic digestion of excess sludge, in: *Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), 2015 IEEE 11th International Conference on the*. Presented at the *Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), 2015 IEEE 11th International Conference on the*, pp. 840–843.
- Garoma, T., Shackelford, T., 2014. Electroporation of *Chlorella vulgaris* to enhance biomethane production. *Bioresour. Technol.* 169, 778–783.
- Gavala, H.N., Yenal, U., Skiadas, I.V., Westermann, P., Ahring, B.K., 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Res.* 37, 4561–4572.
- Gebrezgabher, S.A., Meuwissen, M.P.M., Prins, B.A.M., Lansink, A.G.J.M.O., 2010. Economic analysis of anaerobic digestion—A case of Green power biogas plant in The Netherlands. *NJAS - Wagening. J. Life Sci.* 57, 109–115.
- Grim, J., Malmros, P., Schnürer, A., Nordberg, Å., 2015. Comparison of pasteurization and integrated thermophilic sanitation at a full-scale biogas plant – Heat demand and biogas production. *Energy* 79, 419–427.
- Grimi, N., Mamouni, F., Lebovka, N., Vorobiev, E., Vaxelaire, J., 2010. Acoustic impulse response in apple tissues treated by pulsed electric field. *Biosyst. Eng.* 105, 266–272.
- Hamdami, N., Monteau, J.-Y., Le Bail, A., 2004. Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. Part 2: Evaluation of the effective moisture diffusivity from drying data. *J. Food Eng.* 62, 385–392.
- Hamilton, W.A., Sale, A.J.H., 1967. Effects of high electric fields on microorganisms: II. Mechanism of action of the lethal effect. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Gen. Subj.* 148, 789–800.
- Hansen, T.L., Schmidt, J.E., Angelidaki, I., Marca, E., Jansen, J. la C., Mosbæk, H., Christensen, T.H., 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manag.* 24, 393–400.
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18.
- Hülshager, H., Potel, J., Niemann, E.-G., 1983. Electric field effects on bacteria and yeast cells. *Radiat. Environ. Biophys.* 22, 149–162.
- Izumi, K., Okishio, Y., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., Toda, T., 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64, 601–608.
- Jackowiak, D., Frigon, J.C., Ribeiro, T., Paus, A., Guiot, S., 2011. Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment. *Bioresour. Technol.* 102, 3535–3540.
- Jaeger, H., Meneses, N., Knorr, D., 2009. Impact of PEF treatment inhomogeneity such as electric field distribution, flow characteristics and temperature effects on the

- inactivation of *E. coli* and milk alkaline phosphatase. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 10, 470–480.
- Jaffar, M., Pang, Y., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Korai, R.M., Li, X., 2016. Wheat straw pretreatment with KOH for enhancing biomethane production and fertilizer value in anaerobic digestion. *Chin. J. Chem. Eng.* 24, 404–409.
- Jäkel, K., Mau, S., Wanka, U., Albert, E., 2000. Grundlagen der Biogasproduktion. *Bau. Für Landwirtsch.* 3, 3–7.
- Jemai, A.B., Vorobiev, E., 2003. Enhanced leaching from sugar beet cosettes by pulsed electric field. *J. Food Eng.* 59, 405–412.
- Jensen, P.D., Ge, H., Batstone, D.J., 2011. Assessing the role of biochemical methane potential tests in determining anaerobic degradability rate and extent. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 64, 880–886.
- Kassem, A.S., 1998. Comparative studies on thin layer drying models for wheat, in: 13th International Congress on Agricultural Engineering. pp. 2–6.
- Katsiris, N., Kouzeli-Katsiri, A., 1987. Bound water content of biological sludges in relation to filtration and dewatering. *Water Res.* 21, 1319–1327.
- Keles, C., Icemer, G.T., Ozen, S., 2010. Inactivation of *Salmonella* spp. by Low-Frequency Electric Fields in Sewage Sludge.
- Ki, D., Parameswaran, P., Popat, S.C., Rittmann, B.E., Torres, C.I., 2015. Effects of pre-fermentation and pulsed-electric-field treatment of primary sludge in microbial electrochemical cells. *Bioresour. Technol., Microbial Fuel Cells* 195, 83–88.
- Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris, D., 1995. Heat and mass transfer model building in drying with multiresponse data. *Int. J. Heat Mass Transf.* 38, 463–480.
- Knocke, W.R., Trahern, P., 1989. Freeze-thaw conditioning of chemical and biological sludges. *Water Res.* 23, 35–42.
- Knorr, D., Angersbach, A., 1998. Impact of high-intensity electric field pulses on plant membrane permeabilization. *Trends Food Sci. Technol.* 9, 185–191.
- Knorr, D., Geulen, M., Grahl, T., Sitzmann, W., 1994. Food application of high electric field pulses. *Trends Food Sci. Technol.* 5, 71–75.
- Koners, U., Heinz, V., Knorr, D., Löffler, M., Schmidt, W., 2006. Effects of pulsed electric field (PEF) application on activated wastewater treatment sludge, in: 1st Euro-Asian Pulsed Power Conference (EAPPC06). pp. 18–22.
- Koners, U., Schmidt, W., Löffler, M., Schwartz, F., Heinz, V., Knorr, D., 2007. Impact of Pulsed Electric Field (PEF) Application on Particle Size of Activated Wastewater Treatment Sludge, in: Proceedings of PARTEC 2007, International Congress on Particle Technology, March. pp. 27–29.
- Kopplow, O., Barjenbruch, M., Heinz, V., 2004. Sludge pre-treatment with pulsed electric fields. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 49, 123–129.
- Kotnik, T., Kramar, P., Pucihar, G., Miklavcic, D., Tarek, M., 2012. Cell membrane electroporation- Part 1: The phenomenon. *IEEE Electr. Insul. Mag.* 28, 14–23.
- Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P., 2011. Pulsed Electric Field Pretreatment of Switchgrass and Wood Chip Species for Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 10996–11001.

- Lanoiselle, J.-L., Blel, W., Munoz, Y., 2004. Application de la technologie des jets d'air à la surgélation des denrées alimentaires. *Rev. Générale Froid* 41–48.
- Lebovka, N., Vorobiev, E., Chemat, F., 2011. *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*. CRC Press.
- Lebovka, N.I., Bazhal, M.I., Vorobiev, E., 2002. Estimation of characteristic damage time of food materials in pulsed-electric fields. *J. Food Eng.* 54, 337–346.
- Lebovka, N.I., Bazhal, M.I., Vorobiev, E., 2001. Pulsed electric field breakage of cellular tissues: visualisation of percolative properties. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2, 113–125.
- Lebovka, N.I., Bazhal, M.I., Vorobiev, E., 2000. Simulation and experimental investigation of food material breakage using pulsed electric field treatment. *J. Food Eng.* 44, 213–223.
- Lebovka, N.I., Praporscic, I., Vorobiev, E., 2004. Combined treatment of apples by pulsed electric fields and by heating at moderate temperature. *J. Food Eng.* 65, 211–217.
- Lebovka, N.I., Praporscic, I., Vorobiev, E., 2003. Enhanced expression of juice from soft vegetable tissues by pulsed electric fields: consolidation stages analysis. *J. Food Eng.* 59, 309–317.
- Lebovka, N.I., Shynkaryk, N.V., Vorobiev, E., 2007a. Pulsed electric field enhanced drying of potato tissue. *J. Food Eng.* 78, 606–613.
- Lebovka, N.I., Shynkaryk, N.V., Vorobiev, E., 2007b. Pulsed electric field enhanced drying of potato tissue. *J. Food Eng.* 78, 606–613.
- Lee, I.-S., Parameswaran, P., Alder, J.M., Rittmann, B.E., 2010. Feasibility of Focused-Pulsed Treated Waste Activated Sludge as a Supplemental Electron Donor for Denitrification. *Water Environ. Res.* 82, 2316–2324.
- Lee, I.-S., Rittmann, B.E., 2016. Using Focused Pulsed Technology to Remove Siloxane from Municipal Sewage Sludge. *J. Environ. Eng.* 142, 04015056.
- Lee, I.-S., Rittmann, B.E., 2011. Effect of low solids retention time and focused pulsed pre-treatment on anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresour. Technol.* 102, 2542–2548.
- Levasseur, P., Rugani, A., Marcon, M., 2010. Déshydratation des digestats de méthanisation Analyse économique de 4 procédés. *Tech. Porc* 33.
- Lindmark, J., Lagerkvist, A., Nilsson, E., Carlsson, M., Thorin, E., Dahlquist, E., 2014. Evaluating the Effects of Electroporation Pre-treatment on the Biogas Yield from Ley Crop Silage. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 174, 2616–2625.
- Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H.M., Dong, R., 2009. Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. *Bioresour. Technol.* 100, 5103–5108.
- Liu, Q., Bakker-Arkema, F.W., 1997. Stochastic Modelling of Grain Drying: Part 2. Model Development. *J. Agric. Eng. Res.* 66, 275–280. doi:10.1006/jaer.1996.0145
- Liu, X., Wang, W., Gao, X., Zhou, Y., Shen, R., 2012. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. *Waste Manag.* 32, 249–255.
- Lu, J., Gavala, H.N., Skiadas, I.V., Mladenovska, Z., Ahring, B.K., 2008. Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyper-thermophilic prehydrolysis step. *J. Environ. Manage.* 88, 881–889.

- Luengo, E., Martínez, J.M., Álvarez, I., Raso, J., 2016. Effects of millisecond and microsecond pulsed electric fields on red beet cell disintegration and extraction of betanines. *Ind. Crops Prod.* 84, 28–33.
- Luste, S., Luostarinen, S., 2010. Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge – Effect of hygienization and organic loading rate. *Bioresour. Technol.* 101, 2657–2664.
- Luste, S., Luostarinen, S., Sillanpää, M., 2009. Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *J. Hazard. Mater.* 164, 247–255.
- Luyben, K., Olieman, J.J., Bruin, S., 1980. Concentration dependent diffusion coefficients derived from experimental drying curves. *Drying* 80, 233–243.
- Ma, J., Duong, T.H., Smits, M., Verstraete, W., Carballa, M., 2011. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. *Bioresour. Technol.* 102, 592–599.
- Mahnert, P., Heiermann, M., Linke, B., 2005. Batch- and Semi-continuous Biogas Production from Different Grass Species.
- Marcato, C.E., Pinelli, E., Pouech, P., Winterton, P., Guiresse, M., 2008. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry. *Bioresour. Technol.* 99, 2340–2348.
- Marin, J., Kennedy, K.J., Eskicioglu, C., 2010. Effect of microwave irradiation on anaerobic degradability of model kitchen waste. *Waste Manag., Anaerobic Digestion (AD) of Solid Waste* 30, 1772–1779.
- Martel, C.J., 1989. Dewaterability of freeze-thaw conditioned sludges. *J. Water Pollut. Control Fed.* 237–241.
- Midilli, A., Kucuk, H., Yapar, Z., 2002. A New Model for Single-Layer Drying. *Dry. Technol.* 20, 1503–1513.
- Miklavcic, D., Towhidi, L., 2010. Numerical study of the electroporation pulse shape effect on molecular uptake of biological cells. *Radiol. Oncol.* 44, 34–41.
- Moletta, R., 2011. *La méthanisation*, 2ème. ed. Lavoisier.
- Moletta, R., 1993. *Les bases biochimiques de la méthanisation*.
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H., 2014. Enhancement of methane production with horse manure supplement and pretreatment in a full-scale biogas process. *Energy* 73, 523–530.
- Monlau, F., Barakat, A., Steyer, J.P., Carrere, H., 2012. Comparison of seven types of thermo-chemical pretreatments on the structural features and anaerobic digestion of sunflower stalks. *Bioresour. Technol.* 120, 241–247.
- Montgomery, L.F., Bochmann, G., 2014. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production.
- Montusiewicz, A., Lebiocka, M., Rozej, A., Zacharska, E., Pawłowski, L., 2010. Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 101, 3466–3473.
- Mujumdar, A.S., 2014. *Handbook of industrial drying*. CRC Press.
- Mulet, A., Berna, A., Borr, M., Pinaga, F., 1987. Effect of Air Flow Rate on Carrot Drying. *Dry. Technol.* 5, 245–258.

- Neves, L., Ribeiro, R., Oliveira, R., Alves, M.M., 2006. Enhancement of methane production from barley waste. *Biomass Bioenergy* 30, 599–603.
- Nizami, A.-S., Korres, N.E., Murphy, J.D., 2009. Review of the Integrated Process for the Production of Grass Biomethane. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8496–8508.
- Nizami, A.S., Orozco, A., Groom, E., Dieterich, B., Murphy, J.D., 2012. How much gas can we get from grass? *Appl. Energy* 92, 783–790.
- O’Callaghan, J.R., Menzies, D.J., Bailey, P.H., 1971. Digital simulation of agricultural drier performance. *J. Agric. Eng. Res.* 16, 223–244.
- Oechsner, H., 2001. Biogas—Stand der Technik, in: *Proc. 3. Graskraft-Seminar*. pp. 11–20.
- Örmeci, B., Aarne Vesilind, P., 2001. Effect of dissolved organic material and cations on freeze-thaw conditioning of activated and alum sludges. *Water Res.* 35, 4299–4306.
- Oshita, K., Ishihara, Y., Takaoka, M., Takeda, N., Matsumoto, T., Morisawa, S., Kitayama, A., 2010. Behaviour and adsorptive removal of siloxanes in sewage sludge biogas. *Water Sci. Technol.* 61, 2003–2012.
- Overhults, D.G., White, G.M., Hamilton, H.E., Ross, I.J., 1973. Drying soybeans with heated air. *Trans. ASAE* 16, 112-0113.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy Jr., J.B., Young, L.Y., McCarty, P.L., 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Res.* 13, 485–492.
- Paavola, T., Rintala, J., 2008. Effects of storage on characteristics and hygienic quality of digestates from four co-digestion concepts of manure and biowaste. *Bioresour. Technol.* 99, 7041–7050.
- Pantelopoulos, A., Magid, J., Jensen, L.S., 2016. Thermal drying of the solid fraction from biogas digestate: Effects of acidification, temperature and ventilation on nitrogen content. *Waste Manag.* 48, 218–226.
- Park, B., Ahn, J.H., Kim, J., Hwang, S., 2004. Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 50, 17–23.
- Pereira, C.P.P., Castañares, G., Lier, J.B. van, 2012. An OxiTop® protocol for screening plant material for its biochemical methane potential (BMP). *Water Sci. Technol.* 66, 1416–1423.
- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R.J., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2011. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrason. Sonochem.* 18, 1–18.
- Ploechl, M., Zacharias, H., Herrmann, C., Heiermann, M., Prochnow, A., 2009. Influence of silage additives on methane yield and economic performance of selected feedstock. *Agric. Eng. Int. CIGR J.* 0.
- Pognani, M., D’Imporzano, G., Scaglia, B., Adani, F., 2009. Substituting energy crops with organic fraction of municipal solid waste for biogas production at farm level: A full-scale plant study. *Process Biochem.* 44, 817–821.
- Pantelopoulos, A. Magid, J., 1 Jensen, L. S. (2016). Thermal drying of the solid fraction from biogas digestate: Effects of acidification, temperature and ventilation on nitrogen content. *Waste Management*, 48, 218-226.
- Praporscic, I., 2005. Influence du traitement combiné par champ électrique pulsé et chauffage modéré sur les propriétés physiques et sur le comportement au pressage de produits végétaux. *Compiègne*.

- Praporscic, I., Ghnimi, S., Vorobiev, E., 2005. Enhancement of Pressing of Sugar Beet Cuts by Combined Ohmic Heating and Pulsed Electric Field Treatment. *J. Food Process. Preserv.* 29, 378–389.
- Praporscic, I., Muravetchi, V., Vorobiev, E., 2004. Constant Rate Expressing of Juice from Biological Tissue Enhanced by Pulsed Electric Field. *Dry. Technol.* 22, 2395–2408.
- Qasim, S.R., 1998. *Wastewater Treatment Plants: Planning, Design, and Operation*, Second Edition. CRC Press.
- Qiao, W., Yan, X., Ye, J., Sun, Y., Wang, W., Zhang, Z., 2011. Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. *Renew. Energy* 36, 3313–3318.
- Rafique, R., Poulsen, T.G., Nizami, A.-S., Asam, Z.-Z., Murphy, J.D., Kiely, G., 2010. Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production. *Energy, The 3rd International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection, SEEP 2009* 35, 4556–4561.
- Raposo, F., De la Rubia, M.A., Fernández-Cegrí, V., Borja, R., 2012. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 861–877.
- Rastogi, N. k., Eshtiaghi, M. n., Knorr, D., 1999. Accelerated Mass Transfer During Osmotic Dehydration of High Intensity Electrical Field Pulse Pretreated Carrots. *J. Food Sci.* 64, 1020–1023.
- Rittmann, B.E., Lee, H., Zhang, H., Alder, J., Banaszak, J.E., Lopez, R., 2008. Full-scale application of focused-pulsed pre-treatment for improving biosolids digestion and conversion to methane. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 58, 1895–1901.
- Rogov, I.A., Gorbato, A.V., 1974. *Physical methods of processing food products*.
- Rozzi, A., Remigi, E., 2004. Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: a literature review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 93–115.
- Rugani, A., 2010. Méthanisation dans la filière porcine - Séparation de phases, séchage et normalisation d'un digestat.
- Sakin, M., Kaymak-Ertekin, F., Ilicali, C., 2007. Modeling the moisture transfer during baking of white cake. *J. Food Eng.* 80, 822–831.
- Salerno, M.B., Lee, H.-S., Parameswaran, P., Rittmann, B.E., 2009. Using a Pulsed Electric Field as a Pretreatment for Improved Biosolids Digestion and Methanogenesis. *Water Environ. Res.* 81, 831–839.
- Sapienza, F., 2005. Thermal drying of wastewater solids. *Proc. Water Environ. Fed.* 2005, 690–700. doi:10.2175/193864705783868205
- Saulis, G., 2010. Electroporation of Cell Membranes: The Fundamental Effects of Pulsed Electric Fields in Food Processing. *Food Eng. Rev.* 2, 52–73.
- Scaglione, D., Caffaz, S., Ficara, E., Malpei, F., Lubello, C., 2008. A simple method to evaluate the short-term biogas yield in anaerobic codigestion of WAS and organic wastes. *Water Sci. Technol.* 58, 1615–1622.
- Schievano, A., Pognani, M., D'Imporzano, G., Adani, F., 2008. Predicting anaerobic biogasification potential of ingestates and digestates of a full-scale biogas plant using chemical and biological parameters. *Bioresour. Technol.* 99, 8112–8117.

- Shahriari, H., Warith, M., Hamoda, M., Kennedy, K.J., 2012. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. *Waste Manag.* 32, 41–52.
- Shin, H.S., Han, S.K., Song, Y.C., Lee, C.Y., 2001. Multi-Step Sequential Batch Two-Phase Anaerobic Composting of Food Waste. *Environ. Technol.* 22, 271–279.
- Shynkaryk, M., 2007. Influence de la perméabilisation membranaire par champ électrique sur la performance de séchage des végétaux. Compiègne.
- Shynkaryk, M.V., Lebovka, N.I., Vorobiev, E., 2008. Pulsed Electric Fields and Temperature Effects on Drying and Rehydration of Red Beetroots. *Dry. Technol.* 26, 695–704.
- Singer, S.J., Nicolson, G.L., 1972. The fluid mosaic model of the structure of cell membranes. *Membr. Viruses Immunopathol.* Day SB Good RA Eds 7–47.
- Stuckey, D.C., McCarty, P.L., 1984. The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. *Water Res.* 18, 1343–1353.
- Tambone, F., Genevini, P., D'Imporzano, G., Adani, F., 2009. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresour. Technol.* 100, 3140–3142.
- Tambone, F., Scaglia, B., D'Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., Adani, F., 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere* 81, 577–583.
- Tang, B., Yu, L., Huang, S., Luo, J., Zhuo, Y., 2010. Energy efficiency of pre-treating excess sewage sludge with microwave irradiation. *Bioresour. Technol.* 101, 5092–5097.
- Teater, C., Yue, Z., MacLellan, J., Liu, Y., Liao, W., 2011. Assessing solid digestate from anaerobic digestion as feedstock for ethanol production. *Bioresour. Technol.* 102, 1856–1862.
- Thuwapanichayanan, R., Prachayawarakorn, S., Soponronnarit, S., 2008. Drying characteristics and quality of banana foam mat. *J. Food Eng.* 86, 573–583.
- Toepfl, S., 2006. Pulsed Electric Fields (PEF) for Permeabilization of Cell Membranes in Food-and Bioprocessing—Applications, Process and Equipment Design and Cost Analysis.
- Toepfl, S., Heinz, V., Knorr, D., 2007. High intensity pulsed electric fields applied for food preservation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46, 537–546.
- Toğrul, H., 2006. Suitable drying model for infrared drying of carrot. *J. Food Eng., Special Section: CHISA 2004* (pp. 379-471)CHISA 2004 Congress 77, 610–619.
- Tuan, P.-A., Sillanpää, M., 2010. Effect of freeze/thaw conditions, polyelectrolyte addition, and sludge loading on sludge electro-dewatering process. *Chem. Eng. J.* 164, 85–91.
- Umesh Hebbar, H., Rastogi, N.K., 2001. Mass transfer during infrared drying of cashew kernel. *J. Food Eng.* 47, 1–5.
- Vervaeren, H., Hostyn, K., Ghekiere, G., Willems, B., 2010. Biological ensilage additives as pretreatment for maize to increase the biogas production. *Renew. Energy* 35, 2089–2093.
- Vito, F.D., Ferrari, G., Lebovka, N.I., Shynkaryk, N.V., Vorobiev, E., 2008. Pulse Duration and Efficiency of Soft Cellular Tissue Disintegration by Pulsed Electric Fields. *Food Bioprocess Technol.* 1, 307–313.

- Vivekanand, V., Ryden, P., Horn, S.J., Tapp, H.S., Wellner, N., Eijssink, V.G.H., Waldron, K.W., 2012. Impact of steam explosion on biogas production from rape straw in relation to changes in chemical composition. *Bioresour. Technol.* 123, 608–615.
- Vorobiev, E., Lebovka, N., 2009. Pulsed-Electric-Fields-Induced Effects in Plant Tissues: Fundamental Aspects and Perspectives of Applications, in: *Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials*. Springer New York, pp. 39–81.
- Wagner, A.O., Schwarzenauer, T., Illmer, P., 2013. Improvement of methane generation capacity by aerobic pre-treatment of organic waste with a cellulolytic *Trichoderma viride* culture. *J. Environ. Manage.* 129, 357–360.
- Wang, J.-Y., Liu, X.-Y., Kao, J.C., Stabnikova, O., 2006. Digestion of pre-treated food waste in a hybrid anaerobic solid–liquid (HASL) system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 345–351.
- Ward, O.P., 2012. *Bioprocessing*. Springer Science & Business Media.
- Warthmann, R., Meier, U., Hersener, J.-L., 2012. Massnahmen zur Optimierung der Vergärung durch Vorbehandlung, Prozess- und Verfahrenstechnik und Hilfsstoffe - Schlussbericht.
- Weaver, J.C., Chizmadzhev, Y.A., 1996. Theory of electroporation: A review. *Bioelectrochem. Bioenerg.* 41, 135–160.
- Wett, B., Phothilangka, P., Eladawy, A., 2010. Systematic comparison of mechanical and thermal sludge disintegration technologies. *Waste Manag.* 30, 1057–1062.
- White, G.M., Ross, I.J., Poneleit, C.G., 1981. Fully-exposed drying of popcorn. *Trans. ASAE* 24, 466-0468.
- Wiktor, A., Iwaniuk, M., Śledź, M., Nowacka, M., Chudoba, T., Witrowa-Rajchert, D., 2013. Drying Kinetics of Apple Tissue Treated by Pulsed Electric Field. *Dry. Technol.* 31, 112–119.
- Yagcioglu, A., Degirmencioglu, A., Cagatay, F., 1999. Drying characteristic of laurel leaves under different conditions, in: *Proceedings of the 7th International Congress on Agricultural Mechanization and Energy*. Faculty of Agriculture, Cukurova University, Adana, Turkey, pp. 565–569.
- Yin, X., Han, P., Lu, X., Wang, Y., 2004. A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment. *Ultrason. Sonochem.* 11, 337–348.
- Zhang, D., Chen, Y., Zhao, Y., Zhu, X., 2010. New Sludge Pretreatment Method to Improve Methane Production in Waste Activated Sludge Digestion. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4802–4808.
- Zhang, H., Banaszak, J.E., Parameswaran, P., Alder, J., Krajmalnik-Brown, R., Rittmann, B.E., 2009. Focused-Pulsed sludge pre-treatment increases the bacterial diversity and relative abundance of acetoclastic methanogens in a full-scale anaerobic digester. *Water Res.* 43, 4517–4526.
- Zhang, Q., Barbosa-Cánovas, G.V., Swanson, B.G., 1995. Engineering aspects of pulsed electric field pasteurization. *J. Food Eng.* 25, 261–281.
- Zhang, Q., Monsalve-González, A., Qin, B.-L., Barbosa-Cánovas, G.V., Swanson, B.G., 1994. Inactivation of *Saccharomyces Cerevisiae* in apple juice by square-wave and exponential-decay pulsed electric fields. *J. Food Process Eng.* 17, 469–478.

Zimmermann, U., 1986. Electrical breakdown, electropermeabilization and electrofusion, in: *Reviews of Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, Volume 105. Springer Berlin Heidelberg, pp. 175–256.

