



HAL
open science

Prétraitement des déchets agricoles pour l'optimisation de leur valorisation par méthanisation

Helen Laura Coarita Frenandez

► **To cite this version:**

Helen Laura Coarita Frenandez. Prétraitement des déchets agricoles pour l'optimisation de leur valorisation par méthanisation. Environnement et Société. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI024 . tel-03411620

HAL Id: tel-03411620

<https://theses.hal.science/tel-03411620v1>

Submitted on 2 Nov 2021

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.



INSA

N°d'ordre NNT : 2021LYSEI024

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliqués de Lyon

Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité/ discipline de doctorat : Environnement

Soutenue publiquement le 30/04/2021, par :
Helen Laura Coarita Fernandez

Prétraitement des déchets agricoles pour l'optimisation de leur valorisation par méthanisation

Devant le jury composé de :

Gourdon Rémy Professeur/ Insa Lyon

Carrère, Hélène Directrice de Recherche/ INRAE Narbonne
Fontanille, Pierre Professeur/ Université Clermont Auvergne
Gourdon, Rémy Professeur/ Insa Lyon
Ribeiro, Thierry Maître de conférences HDR/UNILASALLE
Bayard, Rémy Maître de conférences HDR/ Insa Lyon
Buffière, Pierre Professeur/ Insa Lyon
Pacaud, Stéphane Docteur/ENSAIA

Rapporteure
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr *ScSo

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

RESUME

La croissance rapide de la filière de méthanisation agricole en France depuis une vingtaine d'années s'accompagne de nombreuses questions associées à la rentabilité des installations. Malgré les connaissances acquises par retour d'expérience sur les sites de méthanisation agricoles et les développements pour l'optimisation des procédés, les défis sont encore nombreux, et plus particulièrement pour les éleveurs français : les effluents d'élevage constituent en effet 64% des tonnages entrant en méthanisation, principalement sous la forme de fumiers pailleux complétés par d'autres biomasses agricoles tels que des résidus de culture, produits de cultures intermédiaires à vocation énergétique et autres déchets de l'industrie agro-alimentaire. Or, la grande majorité des installations françaises aujourd'hui sont des technologies de type cuve agitée en voie humide développées principalement en Europe du Nord et conçus pour traiter des résidus d'élevage principalement sous forme liquide. En France, la grande majorité des ressources mobilisables est de caractère hétérogène avec une teneur élevée en matières ligno-cellulosiques, nécessitant le recours à des opérations de préparation de la ration au moyen de systèmes mécaniques. Si les techniques de prétraitements mécaniques disponibles sur le marché sont nombreuses, les retours d'expérience sont encore rares et nécessitent de développer une approche scientifique permettant de relier l'aptitude à la méthanisation d'une biomasse à la modification de ses caractéristiques au cours d'un prétraitement. Pour répondre à cet enjeu, la thèse s'est structurée dans l'objectif d'identifier les principales fonctions des opérations mécaniques de préparation de biomasses agricoles solides. Premièrement, une méthodologie d'approche générale de caractérisation bio-physico-chimique a été développée afin d'évaluer les principaux effets des prétraitements mécaniques avant méthanisation. Dans un deuxième temps, une étude des opérations mécaniques successives à l'échelle laboratoire a été réalisée sur différentes biomasses agricoles telles que les fumiers bovins et l'ensilage de maïs et triticale. La fonctionnalité de chaque opération de prétraitement a été identifiée et une corrélation entre paramètres physiques et paramètres biochimiques a été proposée. Dans un troisième temps, plusieurs techniques de prétraitement mécaniques *in situ* ont été testées et comparées aux opérations à l'échelle laboratoire pour identifier leurs fonctions de transformation de la biomasse et évaluer leur coût énergétique. Ainsi, plusieurs effets ont été mis en évidence : l'amélioration de la vitesse de bioconversion de la matière et l'amélioration des propriétés rhéologiques. La compréhension en détail du mécanisme d'action des prétraitements mécaniques sur des substrats complexes et hétérogènes est le prochain enjeu.

Mots clés : méthanisation, déchets agricoles, fumiers, caractérisation de la matière, potentiel bio-méthanogène.

ABSTRACT

Over the last 20 years, the rapid growth of agricultural management by anaerobic digestion in France comes with many questions related to biogas installations profitability. Despite of acquired knowledge through feedback on agricultural biogas sites and developments for process optimization, there are diverse challenges to deal, especially for French livestock farmers. Livestock effluents are 64% of the tons entering into anaerobic digestion, mainly on straw manure form supplemented by other agricultural products such as crop residues, energy culture and other waste from the food industry. However, nowadays majority of French facilities operate wet agitated tank technologies which were developed in Northern Europe and designed to treat livestock residues mainly in liquid form. In France, most of available resources for anaerobic digestion are heterogeneous with a high content of lignocellulosic material. So, they require the use of ration preparation operations using mechanical systems. Although there are many available mechanical pretreatment techniques on the market, the feedback is still limited. Therefore, a scientific approach development in order to link the anaerobic digestion suitability of biomass to the modification of its characteristics during the pretreatment is required. Facing up this challenge, this thesis was structured with the objective of identifying the main functions of mechanical operations for solid agricultural biomass preparation. First, a general approach methodology of bio-physical-chemical characterization has been developed to assess the main effects of mechanical pretreatments before anaerobic digestion. Second, a study of successive mechanical operations at laboratory scale was carried out on different agricultural biomasses such as cattle manure and corn and triticale silage. The functionality of each pre-treatment operation was identified and a correlation between physical and biochemical parameters was proposed. Third, several full-scale mechanical pretreatment techniques were tested and compared to laboratory scale operations in order to identify their biomass transformation functions and evaluate their energy cost. Thus, several effects have been highlighted: organic matter kinetics and rheological properties improvement. Next challenge to deal is understanding the mechanism of action of mechanical pretreatments on complex and heterogeneous substrates in detail.

Keywords : anaerobic digestion, agricultural waste, cattle manure, matter characterization, BMP.

REMERCIEMENTS

L'aventure de la thèse a démarré il y a un peu plus de trois ans et je peux encore me souvenir le premier jour de mon arrivée au laboratoire DEEP. Une belle époque et un chapitre de ma vie se termine avec ce travail. Ce travail qui n'aura pas été possible sans l'immense aide de plusieurs personnes, lesquelles m'ont aidé au plan scientifique, professionnel et personnel. C'est pour cela, que je profite de cette partie de la thèse pour les remercier.

Tout d'abord, au "Ministerio de Educacion del Estado Plurinacional de Bolivia" pour le soutien financier de ma formation avec le programme "100 Becas para la soberania Cientifica y Tecnologica" et à l'ADEME pour le soutien financier du projet PAM.

A mes encadrants de thèse : Rémy Bayard et Pierre Buffière, premièrement pour me permettre de travailler au laboratoire DEEP avec eux. Deuxièmement, pour m'avoir guidé et eu de la patience tout ce temps de travail. Je vous remercie énormément de tout ce que vous m'avez apporté dans ma vie professionnelle. Merci pour votre soutien scientifique et personnel. J'ai acquis de l'expérience et des connaissances scientifiques grâce à vous. Merci pour tous vos encouragements notamment sur la fin !

A Ruben Teixeira Franco, merci de m'avoir aidé et guidé dès le début jusqu'à la fin de ma thèse. Merci d'être présent lorsque j'avais une question ou même lorsque je commençais à debuter avec les manipulations. Merci de ta patience et de m'avoir aidée à réfléchir sur le travail que je devais faire. Mais surtout un grand grand merci pour ton amitié ! Toutes les discussions et les conseils scientifiques et personnels m'ont aidé à continuer jusqu'au bout. Je n'imagine pas la réussite de cette thèse sans toi, merci beaucoup! Ha sido un placer trabajar y coincidir contigo. *Vejo- te em Portugal !*

A Nathalie Dumont et David Lebouil pour leur travail avec les analyses des échantillons.

A Hervé Perier-Camby et Richard Poncet: je me souviendrai toujours de la journée entière qu'on a eu à Montpellier, la folie! Merci d'avoir accepté de travailler jusqu'au bout avec moi. Merci pour m'avoir aidé: à récupérer la boue et prélever les fumiers, broyer les échantillons pendant toute la journée, vider et nettoyer les seaux, sécher les échantillons, tester le cône... mais aussi merci pour avoir pris soin de moi *avec ma chère Valentine* lorsque j'en ai eu besoin... (quelle sacré chute!). Merci de m'avoir écouté et encouragé. Je vous apprécie beaucoup et je vous tiendrai au coeur où que je sois.

A Diana Amaya, merci d'y être pour les grosses séances de manip 2019. Merci de ton investissement et de ta présence. J'ai beaucoup apprécié ton travail, ça a été dur mais nous avons réussi à faire tout ce qu'on devait faire à ce moment. Les manip ont été plus sympa avec toi.

Aux personnes des sites de méthanisation qui nous ont accueillis très gentilleement pour prélever des échantillons, pour échanger et nous décrire leurs sites et leurs inquiétudes par rapport à la méthanisation.

A Sebastien Pommier et Pascal Peu pour m'avoir guidée et conseillée au niveau scientifique lors des comités de pilotage.

A Mitra Tehranchi, Stéphane Pacaud et toutes les personnes qui ont participées au programme PAM et ont partagé leur savoir-faire mais aussi leur temps avec moi afin d'atteindre les objectifs du programme.

A Frédéric Blanc d'ARKOLIA Energies pour la mise à disposition de leurs équipements à Montpellier et pour sa disponibilité à échanger avec moi sur cet aspect intéressant mais assez complexe comme la rhéologie.

A Boram Kim pour ton aide avec R, j'ai beaucoup appris avec toi ces derniers temps. De même, je te remercie pour ton amitié et ton temps lorsque j'en avais besoin. Merci pour tous tes conseils scientifiques et personnels.

La plus grande chance que j'ai eu ça a été de rencontrer des personnes comme celles que j'ai trouvées au poderoso bureau 124!! Valentine [mi amiga del alma] et Camille (tout d'abord) les DEEP NS puis l'Elite avec Kevin (guapecito) et Julie (la reine de Word). Merci d'être là. Ce parcours de la thèse a été simplement incroyable grâce à vous ! Vous êtes tous dans mon cœur, et je vous remercie de m'avoir écoutée avec de la patience et de la bonne humeur mes sujets de toujours: La Bolivie, les manips, les fumiers, la métha et d'autres beaucoup moins sympas... Je vous remercie profondément de votre soutien dans tous les aspects de ma vie. Vous allez tous me manquer mais je suis sûre qu'on sera en contact pour la vie... ! On est la plus belle team !

A Manon Kania, merci pour ton amitié et tout le temps que tu m'as accordée lorsque je racontais des choses et de choses... Je me souviendrai nos séances à la salle de sports (lorsqu'elles ouvraient), nos séances de footing (avec Valentine aussi) ou tout simplement les discussions quotidiennes. *Quelles fit girls !* Un grand merci pour les relectures de ce travail! Je suis très contente qu'on se soit plus rapprochées et que tu sois mon amie. *Puedes contar conmigo, nos espera Bolivia ! Butterflies soon !*

Merci pour la bonne ambiance au labo, du début jusqu'à la fin: Ola (tellement bienveillante), José Miguel (el highlight 2018-2019), Corrado (les meilleurs pizzas du monde), Rubenito (oh, amigo querido), Jérémie (te aprecio mucho, merci pour ce Noël en famille!), Bruno Sialve (tu es trop cool), Rémy Bournique (nos discussions me manquent), Maxime (tu es trop gentil), Basile (quelle connaissance sur la Bolivie!), Qiufang (the best piñata), Amin (le collègue de 19h), Janett (fosfo fosfo), Anaëlle (les bonnes discussions avant la fin de thèse), Violeta (mais quel bon réveillon!), Santiago (viva Latinoamérica), Bardia (salut) et tous les autres doctorants/postdoctorants qui sont passés au labo.

Aux chercheurs du laboratoire DEEP que j'ai croisés (pendant la thèse et avant le télétravail) et qui ont été toujours souriants et disponibles pour en discuter avec moi, tout en particulier: gracias Hassen (tu es super sympa, merci pour l'aide avec l'ANOVA aussi), Boram, Christine, Vincent, Denise, Mathieu,

Rémy Gourdon, Gislain, Jean-Luc, Jean-Baptiste (merci pour l'aide avec mes données, je vais retravailler ci-dessous); également au personnel administratif: Nathalie, Valérie et Frédérique.

A Corradito, Genny, Luisito, Manon et notre groupe avec Monty. Vous n'imaginez pas ce que vous m'avez aidé avec ces bons repas! Je vous aime et je vous remercie d'être à mes côtés, de votre soutien et de votre bonne humeur!

¡Gracias Carlos y Diana, somos los latinos mas geniales de este mundo! Merci d'avoir été près de moi et de m'avoir écouté lorsque je n'allais pas très bien., votre support a été très important ce moment. Il nous reste à faire tout ce qu'on a dit de faire... ¡ Viva la gente del swim !

Merci à la communauté bolivienne en France, petite, mais très importante dans ma vie tout ce temps. Merci: Daniela et Graciela à Lyon; Claudia à Bordeaux , Tati, Juanito et Luis à Paris et à Weymar, Rode, Fabio qui ont été pendant un temps près de moi lors ma thèse. Merci à tous de m'avoir donné des mots de soutien, partagé de votre temps ou de repas avec moi.

Merci aux différentes personnes que j'ai rencontrée en France avec lesquelles "le quotidien" et mon séjour est devenu plus sympa, notamment à celles trouvées à la salle de sports.

Je suis reconnaissante aux amis en Bolivie et ailleurs qui m'ont soutenu chacun à leur manière malgré la distance et le temps.

Mi agradecimiento mas profundo para mis papás : Juan Carlos y Mery por haberme apoyado incondicionalmente en cada etapa de mi vida, por crear en mi y brindarme la oportunidad de ser, hacer y tener lo que anhelo. Valoro enormemente su esfuerzo y me disculpo por las angustias que les he creado estando lejos. Gracias Carlos, Yami y Orlandito por ser. Los amo a los cinco, son mi vida entera.

Je vous remercie infiniment chers parents, vous pouvez être tranquilles maintenant, je m'envole sur des nouveaux horizons avec l'espoir de meilleures aventures plus près ou plus loin de vous... *vous y êtes !*

Cette thèse est un petit apport que je fais à l'immense monde de la recherche scientifique et à la méthanisation.

Ce sont des temps difficiles pour tous mais je tiens à cœur tout ce que j'ai appris durant cette période pour continuer et pour construire à un monde plus équitable.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donné lieu aux communications scientifiques suivantes :

Publications en revue à comité de lecture

Teixeira Franco R, Coarita H, Bayard R, Buffière P. An improved procedure to assess the organic biodegradability and the biomethane potential of organic wastes for anaerobic digestion. *Waste Management & Research*. 2019;37(7):746-754. doi:[10.1177/0734242X19851201](https://doi.org/10.1177/0734242X19851201)

Coarita Fernandez, H., Teixeira Franco, R., Bayard, R., Buffière, P. Mechanical Pre-treatments Evaluation of Cattle Manure Before Anaerobic Digestion. *Waste Biomass Valor* 11, 5175–5184 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01022-4>

Coarita Fernandez, H.; Amaya Ramirez, D.; Teixeira Franco, R.; Buffière, P.; Bayard, R. Methods for the Evaluation of Industrial Mechanical Pretreatments before Anaerobic Digesters. *Molecules* **2020**, *25*, 860. <https://doi.org/10.3390/molecules25040860>

Coarita Fernandez, H.; Buffière, P.; Bayard. Understanding the role of mechanical pretreatment before anaerobic digestion: lab-scale investigations. *Soumis à Renewable Energy en Janvier 2021*.

Communications orales en congrès internationaux

H. Coarita Fernandez, R. Teixeira Franco, P. Buffière, R. Bayard, Mechanical pretreatments of cattle manure before anaerobic digestion. 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management Crete Island, Greece, 26-29 Juin 2019.

H. Coarita Fernandez, D. Amaya Ramirez, R. Bayard, P. Buffière. Development of Simple methods for the characterization of rheological properties of biomass feedstocks for anaerobic digestion. 8th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation à Guelph (Réportée à 2021).

H. Coarita Fernandez, R. Bayard, P. Buffière. Agricultural waste extensive mechanical pretreatment at lab-scale before anaerobic digestion: An integral approach. 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management (Réportée à 2021).

Communications par poster en congrès internationaux

H. Coarita Fernandez, R. Teixeira Franco, P. Buffière, R. Bayard. Physical properties of biomass feedstock as indicators of mechanical pre-treatments efficiency. 16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion. Delft, Pays Bas. 23-27 Juin 2019

Communications en congrès nationaux

H. Coarita Fernandez, R. Teixeira Franco, P. Buffière, R. Bayard, Prétraitements avant méthanisation. Journées Recherche Innovation (JRI) Biogaz et Méthanisation, Rennes, 2018

H. Coarita Fernandez, P. Buffière, R. Bayard. Valorisation de déchets agricoles et prétraitements avant méthanisation. Journée Scientifique CODEGEPRA- SFGP Sud Est, 21 novembre 2019

TABLE DE MATIERES

RESUME.....	v
ABSTRACT	vii
REMERCIEMENTS	ix
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	xiii
TABLE DE MATIERES.....	xv
LISTE DE FIGURES	xix
LISTE DE TABLEAUX	xxiii
LISTE DES ABREVIATIONS	xxv
INTRODUCTION.....	27
1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	31
1.1 Introduction	32
1.2 La méthanisation agricole.....	32
1.2.1 Les chiffres clés et l'états de lieux.....	32
1.2.2 La méthanisation	34
1.2.2.1 Hydrolyse.....	35
1.2.2.2 Acidogenèse	35
1.2.2.3 Acétogenèse	35
1.2.2.4 Méthanogenèse.....	36
1.3 Les gisements	36
1.3.1 Les résidus de l'élevage.....	38
1.3.2 Les résidus de cultures.....	39
1.3.3 Les résidus de l'industrie agro-alimentaire	40
1.3.4 Les cultures énergétiques	41
1.4 Prétraitements de biomasses avant méthanisation.....	41
1.4.1 Objectifs et principes généraux	41
1.4.2 Classification	43
1.4.2.1 Prétraitements mécaniques	43
1.4.2.2 Prétraitements thermiques.....	43

1.4.2.3	Prétraitements chimiques	44
1.4.2.3.1	Hydrolyse acide	45
1.4.2.3.2	Hydrolyse alcaline	45
1.4.2.3.3	Ozonation	46
1.4.2.4	Prétraitements biologiques	46
1.4.2.4.1	Prétraitement d'hydrolyse en conditions d'aérobiose	46
1.4.2.4.2	Ensilage.....	47
1.4.2.4.3	Prétraitements enzymatiques.....	47
1.4.2.5	Prétraitements combinés.....	47
1.4.2.6	Comparaison des prétraitements.....	48
1.5	Prétraitements mécaniques	49
1.5.1	Caractéristiques et principes généraux	49
1.5.2	Techniques de préparation mécanique de biomasses	50
1.5.3	Les différentes fonctions des prétraitements mécaniques	51
1.5.4	Impact des prétraitements mécaniques sur les propriétés des intrants	52
1.5.4.1	Modification des propriétés physiques	53
1.5.4.2	Conséquences de la modification des propriétés physiques	58
1.5.4.3	Modification des propriétés de biomasses types fumiers	59
1.6	Comment caractériser les effets de prétraitements mécaniques ?	60
1.6.1	Evaluation des propriétés de bioconversion	60
1.6.2	Evaluation des propriétés physiques et mécaniques.....	61
1.7	Bilan de l'analyse bibliographique.....	62
2	DEMARCHE ET METHODOLOGIE.....	65
2.1	Démarche : combiner l'échelle laboratoire et l'échelle de terrain.....	66
2.2	Sélection de sites et collecte d'échantillons	67
2.2.1	Sélection de sites de méthanisation agricoles.....	67
2.2.2	Collecte d'échantillons dédiés aux essais de prétraitement mécanique au laboratoire..	69
2.2.3	Gestion des échantillons après collecte	69
2.3	Procédure de caractérisation de biomasses.....	70
2.3.1	Caractérisation physique	70
2.3.1.1	Capacité de Rétention en Eau	70
2.3.1.2	Distribution de la taille de particules	71

2.3.1.3	Propriétés rhéologiques	72
2.3.1.3.1	Mesure du seuil de contrainte	76
2.3.1.3.2	Mesure de la viscosité apparente	77
2.3.1.3.3	Mesure avec un rhéomètre de grande dimension.....	78
2.4	Caractérisation de la matière organique	82
2.4.1	Procédure d'analyse des échantillons.....	82
2.4.2	Modes opératoires des techniques analytiques.....	83
2.4.2.1	Détermination des teneurs en matière sèche et matière volatile	83
2.4.2.2	Détermination du pH.....	84
2.4.2.3	Analyse des AGV et des sucres solubles.....	84
2.4.2.4	Dosage de l'azote Kjeldahl et ammonium.....	84
2.4.2.5	Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	84
2.4.2.6	Détermination du potentiel bio-méthanogène (PBM).....	85
2.5	Synthèse des essais réalisés	87
3	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	89
3.1	Introduction	90
3.2	Effets de prétraitements sur propriétés physiques	91
3.2.1	Réduction de la taille de particules.....	91
3.2.2	Capacité de Rétention en Eau.....	96
3.2.3	Propriétés rhéologiques	98
3.2.3.1	Seuil de contrainte	98
3.2.3.2	Viscosité apparente	101
3.3	Effets de prétraitements sur les propriétés biochimiques	105
3.3.1	Distribution de la demande chimique en oxygène.....	105
3.3.2	Distribution des différentes formes de l'azote.....	107
3.3.3	Effets des prétraitements sur le potentiel bio-méthanogène et sur la cinétique de bioconversion	109
3.3.4	Contribution de la fraction soluble au potentiel bio-méthanogène.....	112
3.4	Discussions.....	114
3.4.1	Paramètres influençant la dégradation biologique.....	114
3.4.2	Fonctionnalités des prétraitements de l'échelle laboratoire et in situ.....	117
3.4.3	Impact des prétraitements sur le bilan énergétique d'une installation.....	119

3.4.3.1	Méthodologie d'analyse énergétique et cas d'étude.....	120
3.4.3.1.1	Méthodologie d'analyse énergétique	120
3.4.3.1.2	Définition du cas d'étude	122
4	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	129
4.1	Conclusions générales	130
4.2	Perspectives.....	133
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	135
	ANNEXES	145
	Annexe 1	146
	Annexe 2	164
	Annexe 3	180
	Annexe 4	195
	Annexe 5	216
	Annexe 6	217
	Annexe 7	218
	Annexe 8	219
	Annexe 9	220

LISTE DE FIGURES

Figure 1—1. Les étapes de la biodégradation anaérobie de la matière organique.	35
Figure 1—2. Potentiel Bio-méthanogène de fumiers bovins, volailles et porcins issus de la littérature (Farghali et al., 2020; Li et al., 2015, 2019; Molinuevo-Salces et al., 2016; Rahman et al., 2018; Shen et al., 2019; Wei et al., 2015).	39
Figure 1—3. Potentiel Bio-méthanogènes de substrats ligno-cellulosiques (Buffiere et al., 2008; Dell’Omo and Spena, 2020; Liu et al., 2015; Monlau et al., 2013; Zhang and Zhang, 1999).	40
Figure 1—4. Principe général d’un prétraitement (adapté de Taherzadeh and Karimi, 2008).....	42
Figure 1—5. Classification des prétraitements selon la nature des opérations mises en œuvre.....	42
Figure 1—6. Schéma des objectifs et enjeux de la thèse.....	63
Figure 2—1. Tamis utilisés pour la mesure de la distribution de taille de particules. Substrat : Fumiers bovins.	72
Figure 2—2. Principe théorique des propriétés rhéologiques.	73
Figure 2—3. Evolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de rotation de l’agitateur pour un fluide à fort seuil de contrainte F1 (200 Pa) et à faible seuil F2 (20 Pa).	74
Figure 2—4. Essais d’effondrement avec le cône d’Abrams. Substrat : fumiers bovins.	76
Figure 2—5. Principe de mise en œuvre du test d’effondrement – Slump test.....	76
Figure 2—6. Slump test. Substrat : fumiers bovins.....	77
Figure 2—7. Spécifications des dimensions du dispositif V-funnel.	78
Figure 2—8. Seuil de contrainte obtenu par "Cône d’Abrams" vs "RGDS"	79
Figure 2—9. Rhéogramme de fumiers bovins broyés (FB5). (•) Points expérimentaux (-) Modèle. ...	80
Figure 2—10. Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement mesuré par le RGDS et par le V-Funnel.....	81
Figure 2—11. Procédure de caractérisation de la matière organique.	82
Figure 2—12. Production de CH ₄ cumulée net d’un échantillon et du témoin.....	86
Figure 2—13. Production de CH ₄ cumulée et simulation avec cinétique du premier ordre.....	87
Figure 3—1. Réduction de la taille de particules des échantillons étudiés à l’échelle laboratoire.	92
Figure 3—2. Réduction de la taille de particules des échantillons étudiés à l’échelle in situ. FB3 : fumier bovin, broyeur à marteaux 1 (BM1) ; FB4 : fumier bovin, broyeur à marteaux 2 (BM2) ; FE1 : mélange fumier + ensilage, broyeur à chaîne (BC).	94
Figure 3—3. Capacité de rétention en eau des biomasses étudiées à l’échelle laboratoire.	96
Figure 3—4. Capacité de rétention en eau des échantillons étudiés à l’échelle in situ. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes (BC).....	97

Figure 3—5. Seuil de contrainte des échantillons FB1, FB5 et FE1 à différents taux de matières sèches, non traités et traités, à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; B : Broyage.....	99
Figure 3—6. Seuil de contrainte du Fumier Bovin FB4 non traité et traité, testé à différents taux de matière sèche. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BC : Broyeur à chaînes.....	100
Figure 3—7. Viscosité apparente du Fumier Bovin FB1 à 10 % _{MS} lors des prétraitements à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; Broyage : Broyage ; BM : Broyage +Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.....	101
Figure 3—8. Viscosité apparente d'ensilage + fumiers (FE1) à 8% _{MS} (ST) et 10% _{MS} (B). ST : Sans traitement ; B : Broyage à l'échelle laboratoire.....	102
Figure 3—9. Viscosité apparente de fumiers bovins à l'échelle in situ (FB4) à deux matières sèches : 10% et 12% ; le prétraitement est un broyeur à marteaux. ST : Sans traitement ; BM2 : Broyage à marteaux (2).	103
Figure 3—10. Viscosité apparente d'ensilage + fumiers à l'échelle in situ (FE1) à 8% _{MS} ; le prétraitement est un broyeur à chaîne (BC).....	104
Figure 3—11. Distribution de la DCO des substrats non traités et prétraités à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; Broyage : Broyage ; BM : Broyage +Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.....	105
Figure 3—12. Distribution de la DCO des substrats non traités et prétraités à l'échelle in situ. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes (BC).....	107
Figure 3—13. Distribution de l'azote dans les biomasses non traités et prétraités à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; B : Broyage ; BM : Broyage +Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.....	108
Figure 3—14. Distribution du NTK des substrats non traités et prétraités à l'échelle in situ. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2).	109
Figure 3—15. Contribution de la fraction soluble au PBM total des échantillons avant et après prétraitement à l'échelle laboratoire. ST : Sans Traitement ; B : Broyage ; BM : Broyage +Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.....	113
Figure 3—16. Contribution de la fraction soluble au PBM total des échantillons non prétraités et prétraités à l'échelle in situ. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes (BC).....	114
Figure 3—17. Pourcentage de variance des axes d'ACP.....	115
Figure 3—18. ACP de propriétés physico-chimiques.....	116
Figure 3—19. ACP des prétraitements appliqués à l'échelle laboratoire et échelle in situ.....	118
Figure 3—20. Diamètre de la pale d'agitation (inox) après 3 ans de fonctionnement sur un fumier non broyé. Le diamètre a été divisé par deux (Photo : Pacaud, S., Domaine expérimental de La Bouzule).	125

Figure 3—21. Bilan des gains et dépenses énergétiques liés à la mise en place des prétraitements sur un scénario médian.....	125
Figure 3—22. Analyse de sensibilité aux paramètres du prétraitement (gain sur le potentiel biométhanogène, gain sur la vitesse de production de méthane, gain sur la viscosité apparente et énergie dépensée par le prétraitement).....	126

LISTE DE TABLEAUX

Tableau 1-1. Principales ressources mobilisables pour la filière méthanisation agricole.	37
Tableau 1-2. Déjections animales collectées en France (en Mt par an), d'après (Vedrenne, 2007).	38
Tableau 1-3. Principaux avantages et inconvénients des prétraitements avant méthanisation (adapté de Carrere et al., 2016; Montgomery and Bochmann, 2014; Zheng et al., 2014).....	48
Tableau 1-4. Techniques de prétraitements mécaniques de biomasses avant méthanisation agricole actuellement disponibles sur le marché français (Bayard et al., 2019).	51
Tableau 1-5. Synthèse des fonctions et des effets potentiels directs attendus des prétraitements mécaniques.	52
Tableau 1-6. Liste non exhaustive des études sur les prétraitements mécaniques utilisés en méthanisation agricole et leurs effets sur les caractéristiques bio-physico-chimiques des biomasses traitées.....	54
Tableau 2-1. Prétraitements réalisés en condition contrôlée (échelle laboratoire).....	67
Tableau 2-2. Gamme de validité des mesures en %MS pour le Cône d'Abrams et V-Funnel.....	75
Tableau 2-3. Comparaison des résultats de la détermination de la viscosité apparente avec le RGDS et le V-Funnel.....	81
Tableau 2-4. Présentation des essais de prétraitement mécanique réalisés au laboratoire et in situ.	87
Tableau 2-5. Propriétés physico-chimiques initiales des intrants.....	88
Tableau 3-1. Potentiel bio-méthanogène et cinétique de bioconversion des biomasses avant et après traitements mécaniques réalisés à l'échelle laboratoire.....	110
Tableau 3-2. PBM et cinétique des substrats avant et après prétraitements mécaniques in situ.	111
Tableau 3-3. Bilan énergétique lié à la mise en place d'un prétraitement.....	124

LISTE DES ABREVIATIONS

<i>Abréviations</i>		<i>Français</i>	<i>Anglais</i>
AA	[AA]	Acide Acétique	<i>Acetic acid</i>
DA	[AD]	Méthanisation	<i>Anaerobic digestion</i>
ADEME	-	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie	<i>French environment and energy management agency</i>
AGV	[VFA]	Acides gras volatils	<i>Volatile fatty acids</i>
B	-	Broyage	<i>Shredding</i>
BC	-	Broyeur à chaînes	
BM	-	Broyage + Malaxage	<i>Shredding + Mixing</i>
BM1	-	Broyeur à marteaux (1)	
BM2	-	Broyeur à marteaux (2)	
BMMI	-	Broyage + Malaxage + Mixage	<i>Shredding + Mixing + Blending</i>
CLHP	[HPLC]	Chromatographie liquide à haute performance	<i>High performance liquid chromatography</i>
CIVE	-	Culture intermédiaire à vocation énergétique	<i>Catch crop</i>
CRE	[WRC]	Capacité de rétention en eau	<i>Water retention capacity</i>
DCO	[COD]	Demande chimique en oxygène	<i>Chemical oxygen demand</i>
DEEP	-	Déchets Eaux Environnement Pollutions	<i>Wastes Water Environment Pollutions</i>
-	[FID]	Détecteur d'ionisation de flamme	<i>Flame ionization detector</i>
-	[GC-TCD]	Chromatographie gazeuse couplée avec un détecteur par conductivité thermique-	<i>Gas chromatography with thermal conductivity detector</i>
MH	-	Matière humide	<i>Total weight</i>
MS	[TS]	Matière sèche	<i>Total solids</i>
MV	[VS]	Matière volatile	<i>Volatile solids</i>
NH3-N	[NH3-N]	Ammonium	<i>Ammonia nitrogen</i>
NTK	[TKN]	Azote Kjeldahl total	<i>Total Kjeldahl nitrogen</i>
PAM	-	Prétraitements avant méthanisation	<i>Pretreatments before anaerobic digestion</i>

PBM	<i>[BMP]</i>	Potentiel bio-méthanogène	<i>Biochemical methane potential</i>
-	<i>[RID]</i>	Détecteur à indice de réfraction	<i>Refractive index detector</i>
ST		Sans traitement	<i>No treatment</i>
-	<i>[STP]</i>	Conditions normales de température et de pression	<i>Standard temperature and pressure</i>
-	<i>[WSC]</i>	Sucres solubles	<i>Water soluble carbohydrates</i>

INTRODUCTION

Face à la raréfaction des ressources fossiles, les résidus agricoles apparaissent comme une source de matières organiques renouvelables susceptibles d'être facilement mobilisables et valorisables pour la production d'énergie (Mata-Alvarez et al., 2000). La production de méthane par digestion anaérobie de biomasse est considérée comme l'une des filières d'avenir pour contribuer à réduire notre dépendance vis-à-vis des énergies fossiles. Le méthane est un vecteur énergétique qui présente l'avantage de pouvoir être produit à partir de résidus organiques et d'être utilisé en tant que substituant du gaz naturel. En effet, le biogaz est produit à partir de la décomposition biologique de la matière organique sous conditions anaérobies où le méthane et le dioxyde de carbone sont les deux principaux composants. Le résidu de cette dégradation biologique est dénommé digestat. Il s'agit d'un produit riche en azote, en matière minérale et en matière difficilement biodégradable. Etant donné ses caractéristiques, le digestat peut être valorisé comme amendement organique après séparation des phases solide et liquide (Pellecuer, 2015; Weiland, 2010). Ainsi, cette filière ne constitue pas seulement une voie intéressante de production d'énergie, elle permet également de valoriser les déchets organiques, de diversifier l'économie notamment dans le secteur agricole, de contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre au retour au sol du carbone organique biogénique.

La production d'énergie primaire en Europe à partir du biogaz a été de 16,6 MTEP (Millions de Tonne Equivalent Pétrole) en 2019 dont près de 12,4 MTEP issus de la fermentation anaérobie en digesteur. (EurObserv'ER, 2020). Grâce à l'appui des politiques publiques sur la filière méthanisation, la production est en croissance continue depuis une vingtaine d'années en Europe et plus récemment en France. Pour la France, la production globale d'énergie primaire à partir du biogaz a été de 9,7 MTEP en 2019. Cette production est majoritairement issue de la méthanisation de déchets organiques non dangereux ou des matières végétales brutes, correspondant à près de 60%, des centres de stockage de déchets non dangereux (30%) et de la production issue de la digestion des boues d'épuration (4%).

La majorité des installations françaises actuelles de méthanisation sont des technologies de type cuve agitée en voie humide (André et al., 2018). Ces technologies ont été majoritairement développées dans les pays comme l'Allemagne, l'Autriche, l'Italie et les pays nordiques. Elles ont été conçues pour le traitement de matières liquides telles que les lisiers ovins et porcins. Par conséquent, ces technologies impliquent une adaptation aux gisements agricoles français constitués majoritairement des biomasses solides : fumiers pailleux, souvent complétés par d'autres gisements tels que les cultures intermédiaires à vocations énergétiques ou par des résidus de cultures. La présence de matières ligno-cellulosiques leur confèrent un caractère partiellement solide, et hétérogène, nécessitant une préparation des gisements avant injection dans le digesteur.

En effet, la diversité des intrants et la possibilité d'utiliser différentes ressources justifient l'intérêt à améliorer et optimiser le processus de la digestion anaérobie, et plus précisément la préparation de la ration d'alimentation des digesteurs. Toutefois, il est fréquent d'observer des installations qui

n'atteignent pas la productivité escomptée en méthane, notamment en raison du caractère hétérogène de l'intrant et, des difficultés d'homogénéisation et de mélange dans les digesteurs.

Les opérations de prétraitement des biomasses avant injection sont l'objet de nombreux travaux de recherche visant à optimiser l'expression du potentiel bio-méthanogène, afin d'améliorer les performances des digesteurs dans les installations de méthanisation agricole. Leur étude a particulièrement augmenté dans la dernière décennie (Carrere et al., 2016). Ces prétraitements peuvent être de nature physique, biologique ou chimique, et souvent la combinaison de plusieurs opérations. L'objectif global est d'améliorer la bioconversion des biomasses en méthane : augmentation du potentiel bio-méthanogène (PBM) et amélioration de la cinétique de production du méthane dans le digesteur (Zheng et al., 2014). Des objectifs opérationnels sont également recherchés tels que la préparation de la charge et son homogénéisation, le brassage dans le digesteur, l'hygiénisation, ou la réduction des opérations de maintenance (André et al., 2018).

Parmi les techniques de prétraitement mises en œuvre dans les installations de méthanisation, les prétraitements mécaniques sont les plus couramment utilisés (Carrere et al., 2016). De nombreux systèmes de trituration de matières solides ou semi-solides sont disponibles sur le marché (pulpeurs, pompes dilacératrices, broyeurs, malaxeurs). Or, les retours d'expérience sont encore limités et ne permettent pas de disposer d'informations claires sur la quantification des gains d'efficacité obtenus par le biais de leur application. Au niveau scientifique, les effets des prétraitements mécaniques ont été majoritairement étudiés sur des substrats tels que les boues d'épuration (Carlsson et al., 2012) et sur des biomasses ligno-cellulosiques résidus de cultures céréalières, résidus de sylviculture pour la production de bioéthanol (Kratky and Jirout, 2011; Sarkar et al., 2012). A notre connaissance, les travaux de recherche dirigés aux prétraitements mécaniques sur des fumiers bovins, notamment à l'échelle *in situ*, sont encore restreints jusqu'à présent.

Cette thèse a pour enjeu l'acquisition des connaissances scientifiques et la contribution à la mise au point des procédures de caractérisation bio-physico-chimique avant et après prétraitement mécanique sur des biomasses agricoles telles que les fumiers, l'ensilage et des déchets de l'agriculture. Deux aspects sont soulignés : l'aspect scientifique et l'aspect pratique. En effet, ce travail se focalise sur l'analyse des changements de propriétés physiques et biochimiques lors des prétraitements mécaniques. Il vise également à identifier les fonctionnalités des prétraitements mécaniques et de distinguer les effets produits par les dispositifs industriels sur les installations de méthanisation. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur des essais réalisés en laboratoire et sur des essais de terrain.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du projet PAM « Préparation des intrants avant méthanisation » lequel se positionne sur l'Axe 1 de l'APR Graine, « *Eco-efficience des systèmes de production, transformation et valorisation des biomasses* » et qui est financé par l'ADEME. L'objectif de ce projet est de contribuer au développement de la filière de méthanisation en France : constructeurs,

maîtres d'œuvres, maîtres d'ouvrage, bureaux d'étude, exploitants à partir de l'identification et qualification des bénéficiaires et de la pertinence des différentes techniques de préparation de rations /d'intrants utilisées.

1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

La partie bibliographique de ce mémoire vise à analyser l'état des connaissances scientifiques sur les conditions de prétraitement de biomasses agricoles avant méthanisation, avec un focus sur les opérations mécaniques de préparation. De nombreuses synthèses bibliographiques ont été publiées depuis une vingtaine d'années sur les multiples conditions de prétraitement sur un large éventail biomasses organiques (Carlsson et al., 2012; Carrère et al., 2016; Kratky and Jirout, 2011; Patinvoh et al., 2017), ou bien sur des gisements spécifiques comme les boues de station d'épuration d'eaux usées domestiques (Carrère et al., 2010), les boues de station d'épuration des eaux de l'industrie papetière (Elliott and Mahmood, 2007; Veluchamy and Kalamdhad, 2017), les biodéchets alimentaires (Ariunbaatar et al., 2014; Cesaro et al., 2014; Fisgativa et al., 2016; Kondusamy and Kalamdhad, 2014; Ma et al., 2011; Parthiba Karthikeyan et al., 2018; Ren et al., 2018; Zhang et al., 2014), les biomasses herbues (Rodriguez et al., 2017), les biomasses ligno-cellulosiques (Barakat et al., 2013; Harmsen et al., 2010; Hendriks and Zeeman, 2009; Monlau et al., 2013; Mosier, 2005; Shrestha et al., 2017; Talebnia et al., 2010), les biomasses agricoles (Angelidaki and Ahring, 2000; Paudel et al., 2017; Sarkar et al., 2012; Ward et al., 2008). Malgré une littérature abondante et diversifiée en termes de gisements étudiés, d'opérations de prétraitements testés et de filières de valorisation des biomasses traitées, les connaissances disponibles sur les préparations mécaniques sont, curieusement, encore peu nombreuses. Ils sont en effet beaucoup moins étudiés que les prétraitements thermiques, chimiques ou biologiques (Kamusoko et al., 2019).

Sur la base de ce premier constat général, cet état de l'art est organisé en quatre parties :

- La première partie est consacrée aux éléments de contexte sur la méthanisation agricole, le procédé et les principaux gisements de biomasses mobilisés ;
- La deuxième partie présente les principales techniques de prétraitement de biomasses susceptibles d'être mises en œuvre sur des biomasses dédiées à la méthanisation agricole ;
- La troisième partie détaille les techniques de prétraitement mécanique et propose une grille d'analyse de ces techniques et de leurs effets sur la matière.
- La quatrième partie présente les méthodologies disponibles pour la caractérisation de la matière afin d'évaluer les prétraitements, notamment mécaniques.

1.2 La méthanisation agricole

1.2.1 Les chiffres clés et l'états de lieux

Le développement de la méthanisation s'explique avant tout par un soutien des politiques publiques des états membres de l'Union Européenne, encadré par plusieurs Directives Européennes pour produire de l'énergie primaire à partir de ressources renouvelables. La Directive Européenne 2001/77/CE visait à

atteindre en 2010 12% d'énergie brute consommée issues de ressources renouvelables : l'énergie éolienne, solaire, géothermique, énergies issues de la biomasse dont le biogaz. Plus récemment, la Directive Européenne 2009/28/CE fixe de nouveaux objectifs à atteindre en termes de production d'énergies renouvelables : 20% à l'horizon de 2020, objectifs toutefois déclinés selon les états membres (pour la France : 23%). La France a mis en place un Plan National d'Action (PNA EnR) qui prévoit 32% de consommation finale d'énergie issue de ressources renouvelables et 30% de réduction de l'utilisation d'énergies fossiles pour 2030 (loi n° 2015-992 du 17 août).

En 2019, l'Europe comptait avec 18 200 installations de méthanisation¹, soit trois fois de plus qu'en 2009. Ces unités génèrent une puissance électrique d'environ 11 000 MW et une production de 63000 GWh de biogaz. La majeure partie du biogaz est utilisée comme combustible afin de générer de l'électricité ou électricité et chaleur (Scarlat et al., 2018). La production de biogaz et l'utilisation de substrats varient selon le pays. Plusieurs types de substrats sont utilisés pour l'alimentation des digesteurs tels que des fumiers, des lisiers, des déchets municipaux et des résidus agricoles (pailles, rafles de maïs, résidus d'élevage, ...), etc. La France est le troisième pays en termes de nombre d'unités de méthanisation avec 1176 installations dont plus de 900 sites de méthanisation de résidus agricoles et biodéchets issus des industries ou des collectivités². L'Italie et l'Allemagne disposent de 1 600 et 11 000 unités, respectivement.

En France, l'augmentation de la production est en grande partie liée au développement de filière méthanisation agricole avec près de 400 installations de méthanisation à la ferme recensées en 2018 (EUROBSERV'ER, 2017). Cette croissance s'explique par le fait que les résidus agricoles représentent la majeure partie des 130 Mt de matière brute mobilisable en 2030 selon l'étude réalisée par SOLAGRO et INDIGGO pour l'ADEME (ADEME, 2013). Cette matière mobilisable pour la filière méthanisation correspond à près de 56 TWh d'énergie primaire. Le gisement global est constitué à 90% en masse de résidus agricoles, et représente près 30% du gisement net globale disponible estimé dans cette étude à 185 TWh.

Les unités de méthanisation en milieu rural peuvent être classées en plusieurs catégories, selon l'étude ADEME portant sur le « *Suivi technique, économique, environnemental et social d'installations de méthanisation à la ferme, centralisées industrielles et en station d'épuration* » réalisée par l'APESA (ADEME, 2014) :

¹ Eurostat

<https://www.infometha.org/liste-des-sources?name=stat>

² <https://atee.fr/energies-renouvelables/club-biogaz/observatoire-du-biogaz-en-france>

- **Unités de type agricole**, « à la ferme », lorsque l'unité est rattachée à une exploitation agricole ou à une activité dédiée traitant en majorité des flux agricoles en provenance d'une seule exploitation agricole ;

- **Unités de type centralisé**, « collective » pour les unités rattachées à une activité dédiée, portée soit par un développeur/exploitant, soit par une association d'agriculteurs.

1.2.2 La méthanisation

La méthanisation ou la digestion anaérobie est un processus permettant de produire du biogaz à partir de matière organique sous l'effet de microorganismes. Le biogaz est constitué de méthane (50-80%) et de dioxyde de carbone (20-50%). Il est utilisé comme combustible pour générer de l'électricité ou de l'électricité et chaleur en même temps (cogénération). Il peut être aussi valorisé sous forme de biocarburant ou être injecté au réseau de gaz. Cependant une épuration de l' H_2S , de l'eau et du CO_2 est nécessaire (Frigon and Guiot, 2010). Le digestat, résidu solide produit au cours de la méthanisation, est également valorisé comme amendement organique des sols, avec ou sans opération de maturation aérobie complémentaire.

Le processus de la digestion anaérobie implique plusieurs populations microbiennes aux caractéristiques métaboliques et physiologiques très diverses. Elles sont associées dans des fonctions spécifiques lors des quatre étapes successives de la dégradation de la matière organique : l'hydrolyse, l'acidogenèse, l'acétogenèse et la méthanogenèse (Escudie and Cresson, 2017).

La figure suivante illustre les étapes de la digestion anaérobie :

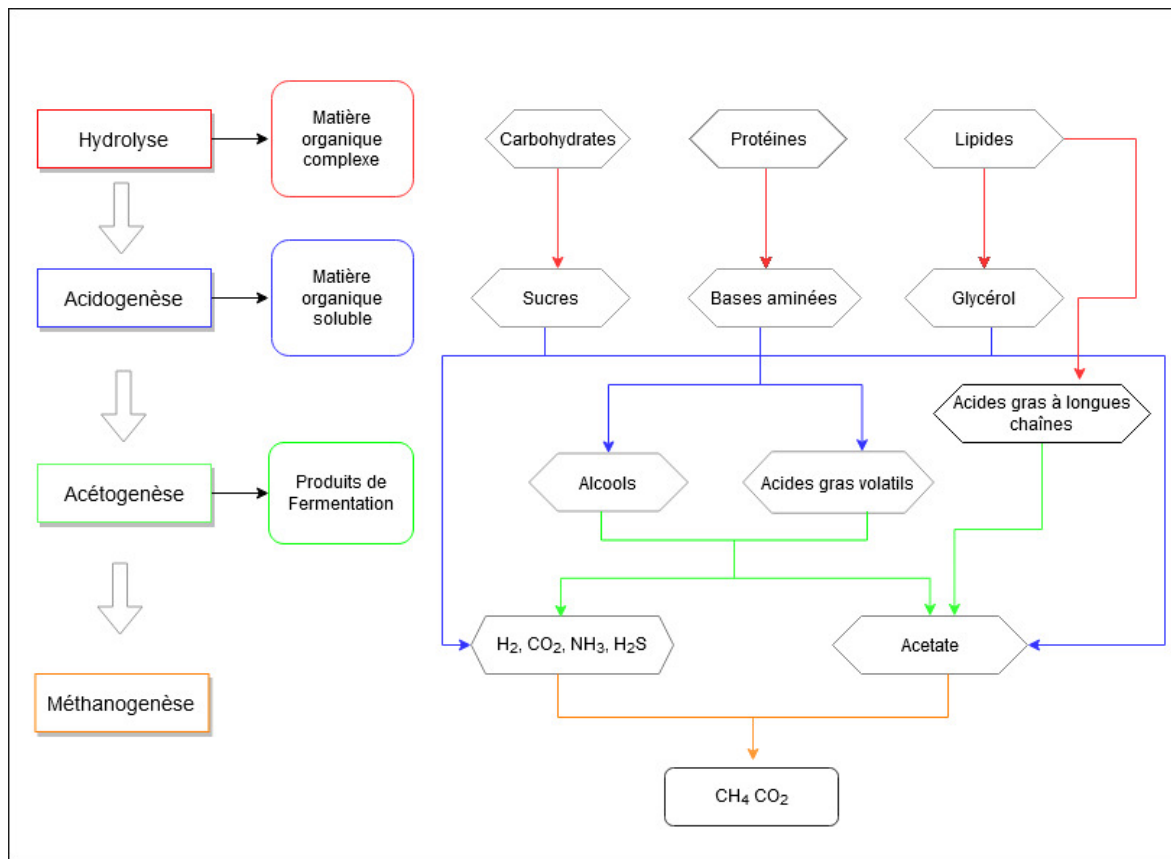


Figure 1—1. Les étapes de la biodégradation anaérobie de la matière organique.

1.2.2.1 Hydrolyse

En conditions anaérobies, l'étape d'hydrolyse est réalisée par des bactéries acidogènes hydrolytiques par l'intermédiaire d'enzymes extracellulaires. C'est la transformation des molécules organiques complexes telles que les polysaccharides, les protéines, les lipides, et les acides nucléiques en monomères (monosaccharides, acides aminés, acides gras à longue chaîne). Cette étape est considérée comme une étape limitante notamment pour les substrats ligno-cellulosiques de structure complexe (Carrère et al., 2016; Mata-Alvarez et al., 2000; Vavilin et al., 2008).

1.2.2.2 Acidogénèse

L'acidogénèse est une étape fermentaire anaérobie qui conduit à la formation d'acides organiques à partir des monomères issus de l'hydrolyse. Au cours de l'acidogénèse, la production d'acides gras volatils (AGV : acétate, propionate, butyrate, ...), s'accompagne souvent d'une production de gaz : dioxyde de carbone et dihydrogène. C'est une étape très rapide par rapport aux étapes suivantes (Amani et al., 2010; Bayard and Gourdon, 2007).

1.2.2.3 Acétogénèse

L'acétogénèse est la transformation des AGV, alcools, acide lactique, ... en acétate, dihydrogène et dioxyde de carbone. Deux voies métaboliques sont connues pour l'acétogénèse :

- *Voie hétérofermentaire* : production de l'acétate et de l'hydrogène à partir du pyruvate, du butyrate et du propionate issus de l'acidogenèse ;
- *Voie homoacétogène* : deux groupes de bactéries sont impliqués. Un groupe qui produit de l'acétate et butyrate parmi d'autres molécules à partir de la consommation de composés organiques et un second groupe qui produit exclusivement de l'acétate à partir de la réduction de CO₂ par l'H₂.

1.2.2.4 Méthanogenèse

La dernière étape de la méthanisation permet de convertir les produits de l'acétogenèse en méthane. C'est un processus effectué par des archées (microorganismes anaérobies stricts). Les substrats utilisés sont l'acétate, le formate, le dioxyde de carbone et le dihydrogène. Deux groupes d'archées sont impliqués dans cette étape.

- *Les méthanogènes acétoclastes ou acétotrophes* : ces microorganismes dégradent l'acétate en méthane et CO₂. Cette réaction produit autour de 70% de méthane ;
- *Les méthanogènes hydrogénophiles ou hydrogénotrophes* : afin de produire le méthane, ces organismes réduisent le dioxyde de carbone par l'hydrogène.

1.3 Les gisements

La filière s'est principalement développée en Europe sur la méthanisation de résidus agricoles liquides tels que les lisiers de porcs ou de bovins, complétée par des co-substrats à forts potentiels bio-méthanogènes tels que des déchets agro-alimentaires (graisses, huiles, sous-produits végétaux tels que les issues de céréales, etc.) mais également des cultures énergétiques dédiées (céréales, maïs, ...) et des cultures intermédiaires à vocation énergétique (CIVEs).

Une ressource « éligible » pour la méthanisation agricole est une biomasse qui peut être convertie en méthane. L'éligibilité de ces ressources dépend de leur potentiel bio-méthanogène et, de fait, de leurs propriétés bio-physico-chimiques. La structure du gisement, la présence de matériaux indésirables, la composition biochimique et la biodégradabilité des composés hydrocarbonés sont des sources de limitations techniques à la conversion en méthane. En effet, toutes les ressources organiques n'ont pas le même potentiel de production de méthane. Cela dépend de leurs propriétés structurelles - physique (hétérogénéité de la taille des particules, capacité de rétention d'eau) et de leur composition biochimique (sucres solubles ou polymères glucidiques non-solubles, lipides et protéines). Parmi ces ressources organiques, on trouve des produits facilement biodégradables, tels que les sucres simples, les graisses et les acides organiques à chaîne courte. Mais d'autres composés sont moins facilement biodégradables (ou plus difficilement accessibles), tels que les héli-celluloses, la cellulose et la lignine.

Parmi les ressources éligibles pour la digestion anaérobie, les résidus solides de culture et les fumiers sont considérés comme potentiellement mobilisables sur des territoires ruraux. Leur potentiel de mobilisation dépend de plusieurs critères tels que leur disponibilité (gisements facilement mobilisables), leurs conditions de production (saisonnalité par exemple) et de leur aptitude à la bioconversion en biogaz par méthanisation (gisements facilement biodégradables). En effet, la diversité des ressources rend complexe l'estimation du potentiel énergétique en Europe où les pratiques culturales et d'élevage varient d'une région à l'autre. Le tableau suivant présente les principales ressources mobilisées en Europe pour la digestion anaérobie (FranceAgriMer, 2016).

Tableau 1-1. Principales ressources mobilisables pour la filière méthanisation agricole.

Source	Origine	Résidus
Agriculture		
Résidus d'élevage	Production laitière Production de viande	Lisiers et fumiers
Résidus de cultures	Production végétale	Parties végétales sans valeur nutritive
Produits de culture	Production végétale	Cultures dérobées et couverts dits environnementaux ; Cultures "conventionnelles" à double fin – alimentaire et énergétique ; Cultures dédiées à la production d'énergie type biogaz
Déchets industriels		
Résidus des activités de transformation des produits agricoles	Industries agro-alimentaires (IAA) : activités de transformation des produits agricole en produits alimentaires (transformations primaires et secondaire	Mélasses, Déchets d'abattoirs, Déchets de fruits et légumes Déchets de la transformation du lait, Boues ; graisses ; déchets solides : Drèches de pommes, Déchets de céréales, Déchets de pâtes, biodéchets Chapelures ; Déchets liquides : Matières stercoraires
Déchets de la distribution de denrées alimentaires		
Résidus de la petite, moyenne et grande distribution	Activités de distribution de produits alimentaires : marchés, épiceries, supermarchés, hypermarchés	Déchets alimentaires
Déchets alimentaires		
Résidus issus de la préparation d'aliments	Activités domestiques ou de la restauration	Déchets alimentaires

Une grande majorité des gisements éligibles pour la méthanisation agricole contiennent de la biomasse d'origine végétale. Elle est majoritairement constituée de composés hydrocarbonés plus ou moins difficilement convertibles en méthane, comme par exemple les composés ligno-cellulosiques (Paudel et al., 2017). C'est le cas plus particulièrement des résidus de cultures (pailles de blé et d'orge, rafles de maïs, bagasses de maïs et de tournesol, tiges, etc...), des fumiers constitués du mélange de pailles et de

déjection animales, mais également des déchets issus des IAA (retraits de légumes et de fruits, issues de céréales, etc...). Les déjections animales constituent le gisement le plus important, avec une part mobilisable de ce gisement estimée à près de 100 Mt à l'horizon 2030, soit 22 TWh d'énergie primaire issu du biogaz.

1.3.1 Les résidus de l'élevage

Les principaux déchets de l'élevage sont les lisiers et les fumiers. Les lisiers sont des mélanges de fèces, d'urine, avec parfois des résidus de litière, des eaux de lavage, et résidus d'aliments. Les fumiers sont des mélanges de fèces et d'urine avec une quantité importante de litière. L'agriculture française produit annuellement près de 300 Mt_{MB} de déjections animales. La disponibilité de ces résidus dépend du mode d'élevage, c'est pourquoi les quantités collectées sont moins importantes (voir Tableau 1-2), d'autant qu'une partie de ces produits peut être valorisée par épandage direct sur les terres agricoles.

Tableau 1-2. Déjections animales collectées en France (en Mt par an), d'après (Vedrenne, 2007).

	Fumiers	Lisiers
Bovins	89	19
Porcins	6	19
Avicole et cunicole	3	6
Ovins et caprins	8	0
Total	106	44

Ce gisement de déjections animales potentiellement mobilisable en méthanisation se compose de matières organiques très différentes en termes de caractéristiques bio-physico-chimiques, pouvant aller de 2 à 3% de matière sèche pour certains lisiers à plus 30-40% pour certaines fientes avicoles. Les déjections sont d'ailleurs généralement classées en fonction de leur teneur en matière sèche (MS) : lisiers (6,5 %) ; fumiers mous ($6,5 \% \leq MS < 18 \%$) ; fumiers compacts ($18 \% \leq MS < 25 \%$) et fumiers très compacts ($MS \geq 25 \%$). La variation des caractéristiques provient du type d'élevage et également du mode d'alimentation des animaux (Degueurce et al., 2016). Les potentiel bio-méthanogènes de quelques produits est présentés dans la Figure 1—2.

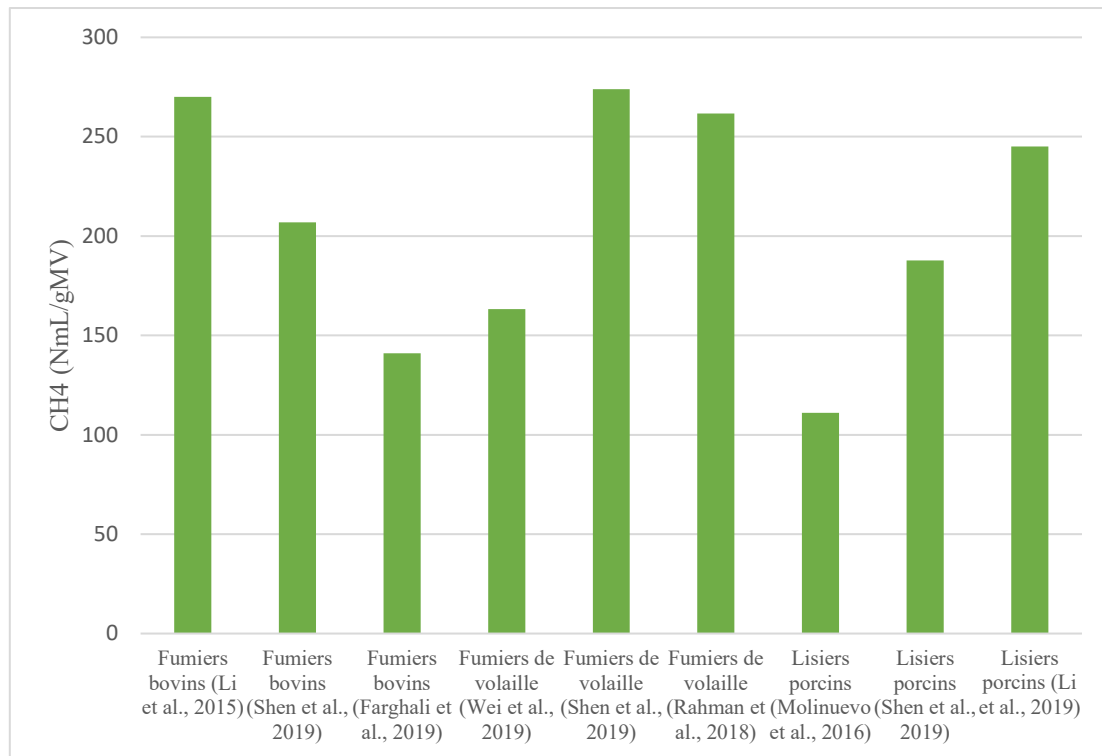


Figure 1—2. Potentiel Bio-méthanogène de fumiers bovins, volailles et porcins issus de la littérature (Farghali et al., 2020; Li et al., 2015, 2019; Molinuevo-Salces et al., 2016; Rahman et al., 2018; Shen et al., 2019; Wei et al., 2015).

1.3.2 Les résidus de cultures

Les résidus des cultures se caractérisent généralement par une matière organique majoritairement constituée de composés ligno-cellulosiques, pauvre en composés à haute valeur nutritive comme les sucres, protéines et lipides. De fait, ils sont généralement laissés en place sur le site de récolte. Les principaux résidus sont :

- Les restes de plantes (par exemple les feuilles ou les tiges) ;
- Les résidus de l'exploitation forestière ;
- Les fruits et légumes abimés ou déclassés ;
- Les pailles (plantes céréalières).

La production céréalière est largement dominante en Europe, avec par exemple en France une production annuelle en 2017/2018 de l'ordre de 68,5 Mt_{MH} de résidus, principalement issue de la culture du blé, du maïs et de l'orge, qui représentent 53, 23 et 18% de la production céréalière respectivement (FranceAgriMer, 2018). Près de 23 Mt_{MH} sont collectés et utilisés comme litières pour les animaux élevés en étable sur litière pailleuse.

Les résidus peuvent être potentiellement utilisés comme ressources pour la méthanisation à la ferme, en co-digestion avec les déjections animales. Mais, contrairement aux flux de déjections animales dont les quantités sont mesurées, il est plus délicat de connaître des chiffres de production brute des résidus de

cultures. Non collectés, leur production n'est pas directement quantifiée. D'après France AgriMer (2016), 55% des pailles de céréales sont supposés récoltables. Le retour au sol minimum permettant le maintien du potentiel agronomique est de 40 % du volume récoltable, incluant la paille contenue dans le fumier. Ainsi, le volume théorique disponible en paille de céréale est estimé de 24,5 Mtd_{MS}.

Les résidus de culture végétale se caractérisent généralement par une teneur en matière sèche élevée, une faible concentration en azote et une teneur élevée en composés ligno-cellulosiques. Ces propriétés sont peu favorables à leur bioconversion en biogaz. Toutefois, leur usage comme co-substrats pour le traitement de lisiers ou de fumiers a fait l'objet de nombreux travaux de recherche (Mata-Alvarez et al., 2014; Wei et al., 2015). Le potentiel bio-méthanogène de certains composés est présenté sur la Figure 1—3.

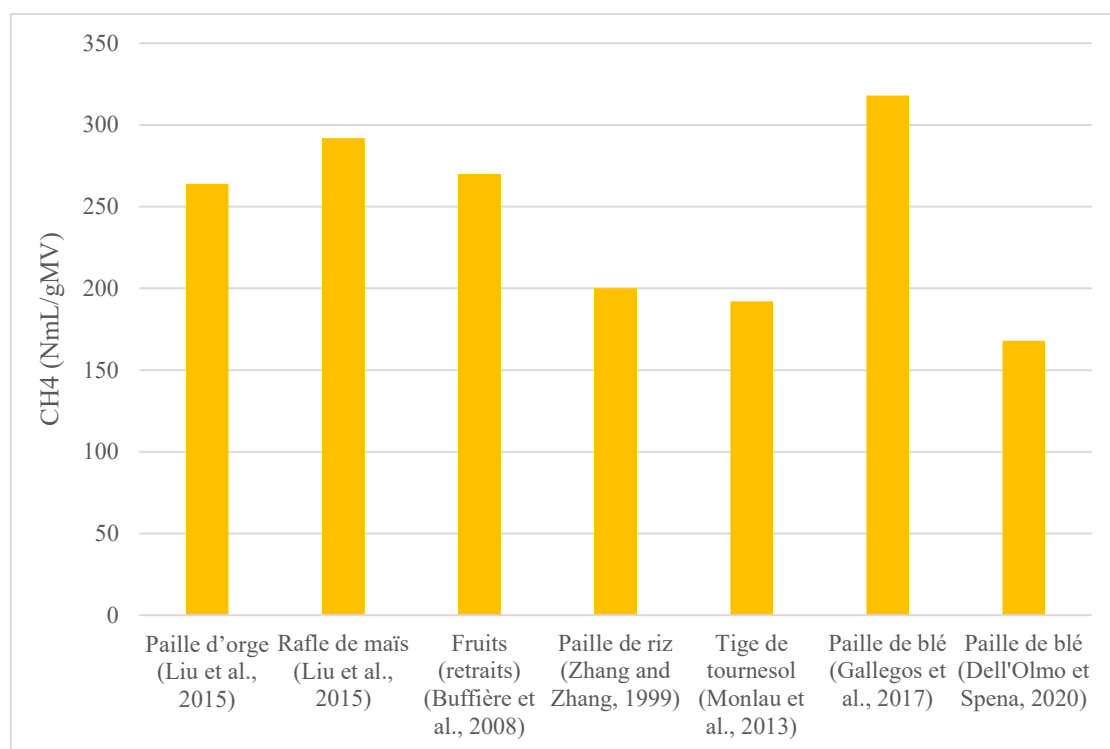


Figure 1—3. Potentiel Bio-méthanogènes de substrats ligno-cellulosiques (Buffière et al., 2008; Dell'Omo and Spena, 2020; Liu et al., 2015; Monlau et al., 2013; Zhang and Zhang, 1999).

1.3.3 Les résidus de l'industrie agro-alimentaire

Les déchets organiques des Industries Agro-alimentaires (IAA) désignent l'ensemble des déchets générés par les industries de transformation et de conditionnement de produits alimentaires d'origines animale ou végétale. Ils présentent une variabilité saisonnière marquée ainsi qu'une grande diversité : déchets de l'industrie des céréales, résidus de malteries, pulpes de betteraves, déchets de l'industrie laitière, marcs de raisin, vinasses, déchets de l'industrie des fruits et légumes, déchets d'abattoirs. La

plupart de ces productions sont très facilement biodégradables et génèrent une quantité importante de méthane.

1.3.4 Les cultures énergétiques

Les cultures énergétiques sont des cultures dédiées spécialement à la production d'énergie à travers de la méthanisation. Elles peuvent être stockées, par le processus de l'ensilage, lequel permet de conserver de l'énergie afin de la fournir lorsque soit nécessaire ou son prix soit élevé. La digestion anaérobie des cultures énergétiques se développe en Europe (Nges et al., 2012; Pakarinen et al., 2008). Le maïs, le tournesol, l'herbe et le sorgho herbacé sont les cultures énergétiques les plus utilisées. Les facteurs clés à optimiser avec ces cultures comme source d'énergie renouvelable sont le rendement de méthane par hectare, les technologies de récolte, la transformation spécifiques et les génotypes particuliers. Leur rendement dépendra surtout de leur composition en sucres et lipides. Enfin, il est essentiel que les cultures énergétiques soient cultivées dans le cadre de rotations durables (Amon et al., 2007). L'usage des cultures énergétiques en France est limité. En effet, la France ne subventionne pas l'usage des cultures énergétiques afin d'éviter la concurrence avec la production alimentaire. Les cultures énergétiques représentent le 48% du total de ressources utilisées en Allemagne. (André et al., 2018; Torrijos, 2016).

1.4 Prétraitements de biomasses avant méthanisation

1.4.1 Objectifs et principes généraux

L'un des freins principaux au développement de la méthanisation est la faible digestibilité des résidus de production agricole, qui peut être due à une faible vitesse de dégradation ou à un faible potentiel biométhanogène (Atelge et al., 2020). L'hydrolyse de la matière organique est considérée comme l'étape limitante de la biodégradation anaérobie pour les gisements riches en composés ligno-cellulosiques. La bioconversion de biomasses d'origine végétale nécessite de « casser » la structure du complexe ligno-cellulosique afin d'augmenter la bioaccessibilité et la biodégradabilité de ces substrats (Figure 1—4) (Carlsson et al., 2012; Chandra et al., 2015; Liu et al., 2015). Les composés organiques tels que la lignine, la cutine ou la kératine sont des composés difficiles voire non biodégradables dans des conditions anaérobies. Les polymères tels que l'amidon et les hémi-celluloses sont plus facilement hydrolysables que la cellulose. Cependant, ces polymères sont plus ou moins accessibles aux enzymes hydrolytiques, car ils sont protégés par la structure ligno-cellulosique de matière végétale (Gonzalez-Estrella et al., 2017; Jeffries, 1994, 1990; Patinvoh et al., 2017). Pour ce type de produits, c'est l'optimisation des conditions d'hydrolyse qui conduit à de meilleures performances de digestion (Shin et al., 2001; Tanaka et al., 1997; Vavilin et al., 1996).

Dans la plupart de cas, les prétraitements visent à optimiser la quantité et la vitesse de bioconversion des biomasses solides, en facilitant l'accessibilité des polymères biodégradables aux microorganismes (Lynd et al., 2002; Strong et al., 2011). D'autres bénéfices peuvent également être recherchés (Antognoni et al., 2013) :

- Réduire des coûts d'opération et de maintenance aux digesteurs ;
- Homogénéiser le substrat ;
- Ajuster le taux d'humidité du substrat.

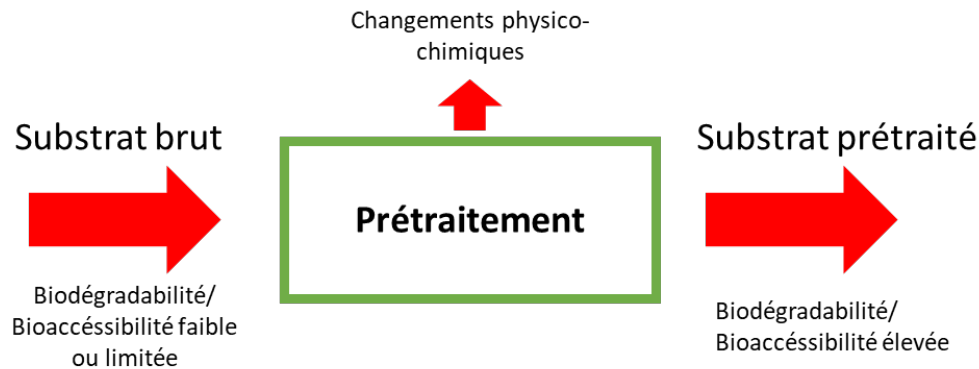


Figure 1—4. Principe général d'un prétraitement (adapté de Taherzadeh and Karimi, 2008).

Bien que l'efficacité des prétraitements ait été largement étudiée par des investigations à l'échelle du laboratoire, l'étude de la faisabilité à l'échelle industrielle est encore limitée (Carrere et al., 2016; Zheng et al., 2014). Nous pouvons classer ces opérations selon la nature des traitements mis en œuvre : mécanique, thermique, chimique, biologique, et combinaisons d'opérations de prétraitements (Antognoni et al., 2013; Atelge et al., 2020; Carrere et al., 2016), comme illustré dans la Figure 1—5. Cette classification est développée dans la partie suivante.

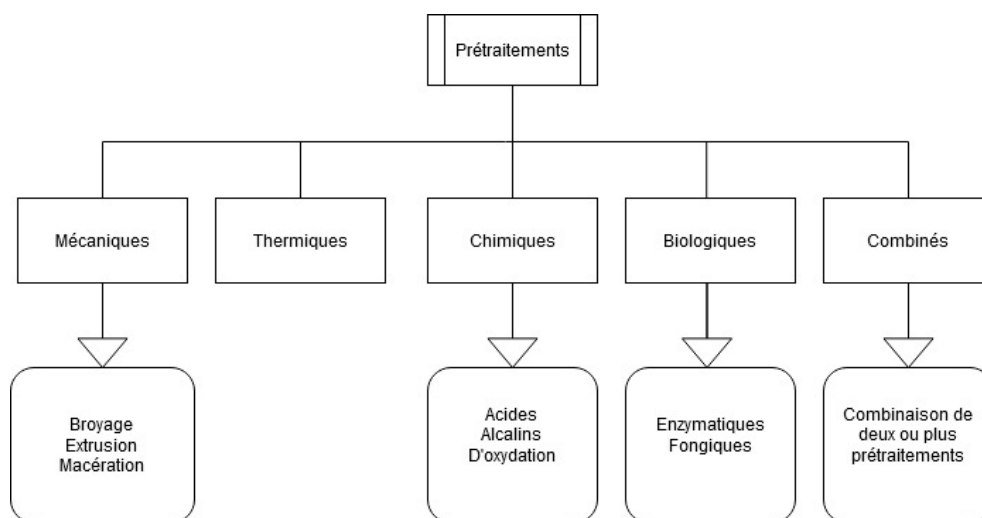


Figure 1—5. Classification des prétraitements selon la nature des opérations mises en œuvre.

1.4.2 Classification

1.4.2.1 Prétraitements mécaniques

Les opérations mécaniques ont pour principal objectif de modifier les propriétés physiques de la biomasse, principalement liées à la taille des particules (Antognoni et al., 2013; Mshandete et al., 2006a; Vavilin et al., 2008; Victorin et al., 2020) et, selon certains auteurs, d'augmenter le rapport surface / volume (Harmsen et al., 2010; Kratky and Jirout, 2011), de faciliter la solubilisation des composés organiques (Nah et al., 2000), d'augmenter le potentiel bio-méthanogène (Dell'Omo and Spina, 2020; Menardo et al., 2012; Tsapekos et al., 2015) et la cinétique de bioconversion des composés organiques en méthane (Carrere et al., 2016; Dumas et al., 2015; Victorin et al., 2020).

Ce sont les techniques les plus couramment mises en œuvre pour la préparation de gisements de biomasses agricoles (Carrere et al., 2016; Hartmann et al., 2000; Menardo et al., 2012). Ces opérations dites de « trituration » de la matière sont souvent indispensables avant injection dans le digesteur (Mönch-Tegeder et al., 2014b; Victorin et al., 2020; Wei et al., 2015). Les techniques sont généralement peu sophistiquées et peuvent être facilement mises en œuvre sur une installation agricole (Mönch-Tegeder et al., 2014b; Oechsner and Mönch-Tegeder, 2015). Elles sont particulièrement nécessaires aux solides riches en composés ligno-cellulosiques, comme les fumiers riches en paille ou tout autres résidus fibreux (Menardo et al., 2012; Sharma et al., 1988). L'un de leur intérêt est l'absence de production de d' inhibiteurs de l'activité microbienne (Hendriks and Zeeman, 2009; Mönch-Tegeder et al., 2014a; Zheng et al., 2014). En termes d'objectifs opérationnels liés à la gestion d'installations de méthanisation, la réduction de la taille des particules permet de réduire les problèmes de colmatage des dispositifs d'alimentation, dont les pompes d'injection, par l'augmentation de la viscosité. Cette réduction de taille des particules permet en outre de raccourcir les couches flottantes et de minimiser la sédimentation de particules denses dans les procédés en voie liquide (Hartmann et al., 2000; Hashimoto, 1983; Mönch-Tegeder et al., 2015).

Les techniques de prétraitement mécanique sont variées : broyage, extrusion, concassage, défibrage et déchiquetage (Carrere et al., 2016; Kratky and Jirout, 2011; Victorin et al., 2020). Nous reviendrons plus en détail sur les prétraitements mécaniques dans la partie 1.5, page 49.

1.4.2.2 Prétraitements thermiques

Les prétraitements thermiques avant méthanisation sont l'objet de nombreux travaux de recherche sur une large gamme de biomasses : les déchets alimentaires (Kuo and Cheng, 2007 ; Komemoto *et al.*, 2008 ; Fdez-Guelfo *et al.*, 2011 ; Ma *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2012), les boues de station d'épuration des eaux usées domestiques (Neyens & Baeyens, 2003; Bougrier *et al.*, 2007 ; Carrere *et al.*, 2010), les biomasses ligno-cellulosique denses comme les sous-produits forestiers (Taherzadeh & Karimi, 2008 ; Kumar et al., 2009), et sont mis en œuvre avec succès sur des installations industrielles (Ariunbaatar *et*

al., 2014) en particulier les traitements thermiques à basse température (< 110°C). Si la gamme de température est en effet large, de 50 à 250°C selon la typologie et les objectifs du traitement, les prétraitements thermiques sont généralement mis en œuvre sur les installations de méthanisation dans un objectif d'hygiénisation de la matière, la réglementation européenne CE1772 (2002) imposant un traitement thermique d'hygiénisation à 70°C pendant au moins 1 h sur les déchets organiques susceptibles de contenir des produits d'origine animale (Skiadas *et al.*, 2005).

A des températures inférieures à 100°C, Protot et coll. (2011) suggèrent que le prétraitement thermique à des températures n'a pas d'effet sur les structures polymériques complexes tels que la ligno-cellulose et induirait uniquement la défloculation de macromolécules. Leurs résultats confirment l'hypothèse de Barjenbruch et Kopplow (2003) : sur le prétraitement thermique de boues de stations d'épuration, ces auteurs ont mis en évidence l'absence de désintégration des structures micro-fibreuses de la matière organique d'origine végétale.

La plupart des travaux cités dans la littérature portent sur la production de papier ou d'éthanol, à partir de biomasses ligno-cellulosiques denses, nécessitant un prétraitement poussé pour déstructurer la matière et rendre les composés hydrocarbonés accessibles pour la suite des opérations de transformation. Dans le cas des gisements organiques dédiés à la méthanisation, Liu et al. (2012) ont étudié le prétraitement thermique à 175°C de déchets alimentaires et d'un mélange constitué de divers déchets végétaux. Ils ont observé une diminution de 7,9% et 11,7% de la production de méthane à travers des tests PBM, respectivement pour ces deux gisements, principalement en raison de la formation de sous-produits difficilement biodégradables. A contrario, Ma et al. (2011) ont obtenu une augmentation de 24% du potentiel bio-méthanogène sur des déchets alimentaires prétraités par voie thermique à 120°C.

Le coût énergétique et le risque de production de sous-produits inhibiteurs suggèrent que de tels prétraitements ne sont pas pertinents dans le secteur du biogaz agricole. Plusieurs études ont porté sur le prétraitement thermique de biomasses agricoles. Rafique et al. (2010) ont réalisé des essais de prétraitement à des températures supérieures à 110°C de lisiers de porcs. Les auteurs constatent une baisse du potentiel de production de méthane et l'assombrissement de la matière qui indique la transformation chimique des composés organiques (réaction de Maillard).

1.4.2.3 Prétraitements chimiques

Les prétraitements chimiques consistent à ajouter un agent chimique à la biomasse avant son incorporation dans le digesteur. Cet agent chimique agira sur les fractions ligno-cellulosiques afin de faciliter leur dégradation biologique. De nombreux produits chimiques ont été testés sur différents substrats. Les plus couramment étudiés sont des réactifs permettant l'hydrolyse des polymères organiques : les acides et les bases. D'autres agents chimiques ont été également testés pour réaliser une oxydation partielle de la matière organique : ozone et peroxyde d'hydrogène (Agbor et al., 2011; Atelge et al., 2020; Carlsson et al., 2012).

1.4.2.3.1 Hydrolyse acide

Le prétraitement des biomasses en présence d'acide a fait l'objet de nombreuses recherches pour l'optimisation des conditions d'hydrolyse de biomasses partiellement ou totalement constituées de ligno-cellulose (Monlau et al., 2013; Mosier, 2005). Le principe est de déstructurer le complexe ligno-cellulosique des parois végétales pour en libérer des sous-produits plus facilement biodégradables. Différents composés sont utilisés pour réaliser l'hydrolyse acide comme par exemple l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide phosphorique (H_3PO_4). Ils sont généralement utilisés à forte concentration (72% H_2SO_4 , 40% HCl) et à basse température, mais peuvent également être employés sous forme diluée à forte température. Si ces prétraitements permettent d'hydrolyser les principaux polymères saccharidiques, leur utilisation nécessite des réacteurs résistants à la corrosion. La gamme de pH utilisée varie entre 1 et 4. D'autres inconvénients sont également cités, dont leur coût économique qui nécessite leur récupération après hydrolyse pour être recyclé et réutilisé dans le processus (Sun and Cheng, 2002). Par ailleurs, des sous-produits inhibiteurs de la méthanisation sont susceptibles de se former au cours d'hydrolyse acide, comme par exemple des acides carboxyliques, des furanes ou bien des composés phénoliques issus de l'hydrolyse de la lignine (Taherzadeh and Karimi, 2007). Enfin, des pertes des sucres fermentables peuvent avoir lieu (Ariunbaatar et al., 2014). Ces inconvénients majeurs limitent leurs usages dans les installations de méthanisation agricoles.

1.4.2.3.2 Hydrolyse alcaline

Le prétraitement alcalin est l'une des techniques les plus couramment utilisées. Le traitement est généralement effectué à température ambiante, avec différentes bases telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de calcium - chaux (CaOH_2) ou l'ammoniac (NH_3). Sa durée de traitement est de l'ordre de quelques heures à quelques jours. Le mécanisme d'hydrolyse alcaline consiste à couper les liaisons ester dans les héli-celluloses et d'autres composants tels que la lignine (Sun and Cheng, 2002). Le traitement alcalin conduit généralement à l'hydrolyse de la lignine et des héli-celluloses (Monlau et al., 2013).

Plusieurs études ont confirmé l'efficacité des prétraitements de biomasses ligno-cellulosiques par hydrolyse alcaline. Bruni et al. (2010) ont mis en évidence que le prétraitement chimique à l'oxyde de calcium et à l'hydroxyde de calcium donne des meilleurs rendements de bioconversion en méthane en comparaison avec les prétraitements physique, thermique ou biologique. Le prétraitement à l'hydroxyde de sodium (5%) est également une option permettant d'augmenter la production de biogaz de 37% à partir de rafle de maïs (Zhu et al., 2010). Cependant, les prétraitements alcalins ne sont pas sans conséquences sur la méthanisation. Ils peuvent conduire à des baisses de taux de biodégradation dans un digesteur, comme observé par Mouneimne et al. (2003) sur la bioconversion de l'acétate et du glucose, avec des baisses respectives de 5% et 50%, en raison de composés toxiques générés lors de réaction de saponification au cours du prétraitement. Tout comme les prétraitements acides, les

prétraitements par hydrolyse alcaline présentent une limite économique pour leur usage en méthanisation agricole, associée aux coûts des agents chimiques et aux investissements supplémentaires dans les équipements nécessaires à la réalisation d'un tel prétraitement. Le traitement chimique dans les installations de biogaz agricoles n'est pas conseillé en raison des risques environnementaux et sanitaires associés à la manipulation de tels produits (Schwarz et al., 2009).

1.4.2.3.3 Ozonation

L'ajout d'ozone permet une oxydation partielle et une hydrolyse du substrat. Grâce au pouvoir oxydant de l'ozone, il peut réagir avec la matière organique par deux voies :

- Une réaction directe, qui consiste en une oxydation dépendant des caractéristiques du substrat ;
- Une réaction indirecte, basée sur les radicaux hydroxyles.

Principalement utilisée dans le domaine du traitement des boues de station d'épuration, l'ozonation permet aussi une meilleure déshydratation des boues et par conséquent la diminution de la consommation énergétique (Atelge et al., 2020; Pérez-Elvira et al., 2006). L'ozonation de la matière ligno-cellulosique réduit de plus de 40% la teneur en lignine et héli-celluloses (Adarme et al., 2017; dos Santos et al., 2018). Par ailleurs, Somers et al., (2018) ont observé une augmentation de 13% du potentiel bio-méthanogène des fumiers. Le principal inconvénient de l'ozonation est son coût d'implémentation à grande échelle (Montgomery and Bochmann, 2014).

1.4.2.4 Prétraitements biologiques

Les prétraitements biologiques sont également étudiés pour optimiser la digestion anaérobie de biomasses ligno-cellulosiques. Leur principe est basé sur l'usage de microorganismes tels que des bactéries, des champignons filamenteux, mais également sur l'usage de cocktails enzymatiques. Ils sont présentés comme une alternative à d'autres opérations de prétraitement car non énergivores et ne nécessitant pas le recours à l'usage de réactifs (Montgomery and Bochmann, 2014; Paudel et al., 2017). Cependant, certaines techniques peuvent avoir besoin de conditions spécifiques (pour la croissance des microorganismes par exemple) qui rendent difficile leur faisabilité au niveau industrielle (Taherzadeh and Karimi, 2007; Zheng et al., 2014).

1.4.2.4.1 Prétraitement d'hydrolyse en conditions d'aérobiose

Cette technique de préaération permet une macération sous conditions aérobies. Le temps, la concentration en oxygène et la nature du substrat sont les paramètres prépondérants qui influencent son impact (Atelge et al., 2020). L'augmentation de la biodégradabilité et de la solubilisation de la matière organique a été constatée pour des substrats comme la paille de maïs et les boues de station d'épuration. Cette augmentation est attribuée au développement d'enzymes spécifiques permettant une meilleure décomposition de la lignine (Fu et al., 2016; Montalvo et al., 2018; Xu et al., 2018).

1.4.2.4.2 Ensilage

L'ensilage est une technique ancienne utilisée pour conserver le fourrage de l'élevage (Feng et al., 2018; Teixeira Franco et al., 2016). Cette technique de stockage permet de conserver le contenu énergétique des sucres contenus dans la matière organique grâce à la fermentation (acide lactique) et la diminution de pH qui stoppe l'activité biologique. Afin d'obtenir des résultats favorables, la présence de sucres solubles dans le substrat est importante. D'autres paramètres comme la taille des fibres, l'humidité, les conditions de stockage telles que la durée, la température et l'aération jouent un rôle majeur dans la conservation énergétique de la biomasse (Teixeira Franco et al., 2016). L'augmentation de la biodégradabilité varie selon les conditions d'ensilage et les caractéristiques des biomasses ensilées. D'une part, des essais de co-ensilage effectués avec des fumiers et de la paille ont montré des pertes dans la conservation de méthane (Franco et al., 2018), alors que des essais avec de la paille de blé (Gallegos et al., 2017) et de la fétuque roseau (*Festuca arundinacea*) ont montré une légère augmentation du potentiel bio-méthanogène (Feng et al., 2018). Dans ces deux études, un prétraitement mécanique complémentaire est conseillé.

1.4.2.4.3 Prétraitements enzymatiques

Ces techniques sont basées sur les propriétés hydrolytiques de nombreuses enzymes produites par des microorganismes, bactéries et champignons (Carrere et al., 2016; Montgomery and Bochmann, 2014). Les enzymes les plus couramment étudiées sont les enzymes capables d'hydrolyser les polymères ligno-cellulosiques constitutifs (Liu et al., 2017). L'accessibilité de la surface du substrat à l'enzyme et donc la diminution de la taille des particules est cruciale pour obtenir un taux de bioconversion optimal. Bien que ce type de prétraitement présente l'avantage de ne pas ajouter de produits chimiques, l'usage d'enzymes peut toutefois être coûteux en raison de leur coût de production. D'après Quiñones et al., (2012), l'application d'enzymes serait un traitement efficace pour augmenter la biodégradabilité : les auteurs reportent une amélioration jusqu'au 100% en conversion de méthane pour des substrats comme les fumiers. En revanche, Brulé et al., (2008) n'ont pas pu mettre en évidence un effet positif de l'addition d'enzymes sur le rendement de bioconversion en méthane, conduisant à l'hypothèse que les activités enzymatiques actuelles sont suffisantes pour la conversion en biogaz.

1.4.2.5 Prétraitements combinés

Les prétraitements couplés sont des combinaisons de plusieurs opérations, biologiques, chimiques, thermiques ou mécaniques (Zheng et al., 2014). Agbor et al. (2011) citent des résultats prometteurs au niveau de l'augmentation de la biodégradabilité de la biomasse avec la combinaison de plusieurs traitements. Les prétraitements combinés décrits dans la littérature sont généralement destinés au traitement de boues de station d'épuration ou au traitement de biomasses végétales dédiées à la production de bioéthanol. Les combinaisons les plus étudiées sont les prétraitements thermo-chimiques (Dahadha et al., 2017). Par exemple, une augmentation de jusqu'au 26% a été obtenue par Bruni et al.,

(2010) en combinant, un prétraitement thermique à 160°C et l'ajout de H₃PO₄ et NaOH comme des catalyseurs à un mélange de fumiers bovins, fumiers porcins, ensilage de maïs et de sous-produits industriels. Également, une augmentation du 26% en production de méthane a été obtenue avec un prétraitement thermo-chimique (température de 55°C et ajout de 6% m de NaOH) pour des fumiers bovins et fumiers bovins digérés (Tsapekos et al., 2016). Certains auteurs ont étudié la combinaison d'opérations mécanique (extrusion), chimique (NaOH 0,4% m/v) et biologique (enzymes) sur des épis de maïs (Pérez-Rodríguez et al., 2017). Ils rapportent une production de méthane plus rapide et une augmentation du potentiel bio-méthanogène. Malgré les résultats prometteurs, la combinaison de telles opérations de prétraitements semble économiquement difficile pour une mise en oeuvre sur une installation de méthanisation agricole.

1.4.2.6 Comparaison des prétraitements

Les principaux avantages et désavantages des prétraitements avant méthanisation sont présentés sur le Tableau 1-3. Parmi l'ensemble des solutions disponibles, les prétraitements mécaniques sont ceux qui représentent un coût moindre pour des avantages opérationnels avérés. Par ailleurs, tout déchet agricole non fluide doit nécessairement être mis en contact et homogénéisé avant introduction dans le réacteur de méthanisation. Cette étape indispensable a conduit au développement d'une large gamme de dispositifs mécaniques, auxquels nous consacrons la partie suivante de cet aperçu bibliographique.

Tableau 1-3. Principaux avantages et inconvénients des prétraitements avant méthanisation (adapté de Carrere et al., 2016; Montgomery and Bochmann, 2014; Zheng et al., 2014).

Substrats type ligno-cellulosiques/ fumiers		
	Avantages	Inconvénients
Prétraitement mécanique	Installation pratique à grande échelle Non génération de produits inhibiteurs Réduction de la taille des particules Amélioration de la fluidité dans le digesteur	Consommation énergétique
Prétraitement Thermique	Hygiénisation des intrants	Risque de production de composés inhibiteurs Consommation énergétique
Prétraitement Chimique	Amélioration significative de la biodégradabilité Consommation énergétique modérée	Formation de composés chimiques Coût
Prétraitements Biologique	Consommation énergétique modérée Processus lent	Conditions spécifiques de mise en oeuvre (microorganismes et substrats) Coût (enzymes)

1.5 Prétraitements mécaniques

1.5.1 Caractéristiques et principes généraux

Les techniques de prétraitement de biomasses dédiées à la méthanisation agricoles et mises en œuvre sur les installations sont principalement des opérations mécaniques de préparation physique (Hartmann et al., 2000; Menardo et al., 2012). Elles sont d'autant plus nécessaires si les biomasses sont riches en composés ligno-cellulosiques tels que les fumiers riches en paille ou tout autres résidus fibreux (Menardo et al., 2012; Sharma et al., 1988; Weiland, 2010). Une offre technique de prétraitement mécanique est largement disponible sur le marché de la méthanisation agricole (Lindmark et al., 2012).

Toutefois, quelques inconvénients sont à souligner concernant la préparation mécanique, dont certains sont communs aux autres techniques de prétraitement : les investissements en équipement, la consommation énergétique, les critères de sélection des techniques (encore empirique) selon les caractéristiques initiales des gisements à traiter, et la mise en évidence de l'effet des opérations de prétraitement sur la matière (Cai et al., 2017; Carlsson et al., 2012; Kratky and Jirout, 2011; Mönch-Tegeder et al., 2014b). Enfin, un traitement mécanique trop poussé peut conduire à une forte solubilisation et entraîner au niveau du réacteur une réaction acidogène trop rapide, occasionnant le blocage de la méthanisation par accumulation d'acides gras volatils (Cesaro and Belgiorno, 2014), phénomène connu sous le nom d'acidose.

Les problèmes opérationnels des sites de méthanisation sont peu étudiés dans la bibliographie. Par exemple, l'un des enjeux récurrents est la présence de composés indésirables (graviers, cailloux, ...). Leur présence peut entraîner des dysfonctionnements dans les réacteurs : la sédimentation des particules minérales de densité élevée conduit à réduire son volume utile et, à terme, nécessiter une intervention complexe de vidange – curage – relance du réacteur (Álvarez et al., 2018). D'autres impacts, tels que le colmatage des dispositifs d'injection, la détérioration des équipements mécaniques, la casse des équipements de brassage, sont des contraintes réelles mais encore peu étudiés dans les publications scientifiques.

Nous pouvons identifier quatre objectifs opérationnels pour lesquels les opérations mécaniques sont mise en œuvre dans les installations de méthanisation agricole :

Objectif 1. Séparer les éléments indésirables : susceptibles d'être présents dans le gisement collecté, ils peuvent être de diverses natures : verres, pierres-cailloux-sables, éléments métalliques, bois, matières plastiques, La séparation de tels éléments solides se justifie par le fait qu'ils ne contribuent pas à la production de méthane et que leur présence dans les digestats peut être un frein à leur valorisation comme amendement organique pour les terres agricoles. La séparation des éléments indésirables peut s'effectuer par le recours à plusieurs opérations techniques :

- a) *Séparation densimétrique* en milieu aqueux (sédimentation des éléments solides de densité élevée tels que les pierres, cailloux, sables, morceaux de verre, pièces métalliques, ... ; flottation des éléments solides de densité inférieure à 1 tel que les plastiques, ficelles, ...) ;
- b) *Piégeage des éléments solides massifs* dont la présence est un risque pour les opérations de trituration de la matière. Les dispositifs de préparation mécanique sont d'ailleurs systématiquement équipés d'un dispositif de piégeage (« pièges à cailloux ») des éléments denses dont la présence conduit à l'usage prématuré des pièces mécaniques, voire à la casse du matériel ;
- c) *Criblage* des éléments indésirables avec le recours à des dispositifs de tri permettant la séparation par tamisage physique.

Objectif 2. Préparer physiquement la matière : la préparation « physique » de la ration est directement liée au procédé de digestion anaérobie et aux caractéristiques physiques des ressources mobilisées. Cette préparation physique joue un rôle crucial dans l'incorporation de la ration dans le digesteur : les opérations mécaniques de prétraitement visent toujours à préparer la matière pour faciliter son injection dans le digesteur ; l'étape de préparation peut également être dédiée à un pré-mélange entre les intrants et une partie recyclée du digestat ;

Objectif 3. Garantir l'équilibre de la ration : les opérations de prétraitement devront permettre la préparation de la ration à partir de poly-substrats dont la « recette » devra permettre de minimiser l'hétérogénéité de l'alimentation du bioréacteur et réduire ainsi les risques de dysfonctionnement liés à un déséquilibre : acidose par accumulation des acides gras volatils si injection massive de matières riches en composés organiques facilement biodégradables ou alcalose par accumulation d'ammoniac suite à l'injection régulière de matières riches en composés azotés (déjections animales, produits carnés issus des IAA, ...) ;

Objectif 4. Améliorer la bioconversion de la matière organique : la mise en application des trois objectifs précédents et le bon conditionnement de la matière permettent une meilleure accessibilité, ce qui conduit en pratique à l'augmentation de la biodégradation et/ou la vitesse de production de méthane dans les digesteurs.

1.5.2 Techniques de préparation mécanique de biomasses

Les différentes technologies pour la préparation mécanique de biomasses sont classées par type d'action sur la matière : broyage, pompage, pulpage/pressage, ultrasons ; et de pièces d'usure : couteaux, marteaux, disques, chaînes, cylindres/vis. Elles sont présentées dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4. Techniques de prétraitements mécaniques de biomasses avant méthanisation agricole actuellement disponibles sur le marché français (Bayard et al., 2019).

Technique	Principe	Principaux fournisseurs
Broyeurs à couteaux	Les broyeurs à couteaux opèrent par effet de coupe et de cisaillement de la matière. C'est le groupe le plus diversifié en modèles proposés sur le marché	BHS-Sonthofen (Hantsch) : Bio-Grinder ; Biogaz PlanET : Rotacrex, EcoPumpcut ; Börger : Unihacker, Rotocrusher ; BTS Biogas : BioAccelerator R ; Hantsch : MZA-1400 ; Huning : Impact Crusher ; Komptech (Hantsch) : Terminator, Crambo ; Société OGIN (Ineval) : Molares ; Vogelsang : Rotacut, XRipper, RedUnit, Biocut, Cut&Pump, Premix ; Willibald (Hantsch) : EP 5500 Shark, UH 4800 Multicut, MS 3000 MiniShark.
Broyeurs à marteaux	Les broyeurs à marteaux fragmentent les matières sous l'impact des outils et ont un « effet écrasant » plus prononcé que les broyeurs à couteaux	BTS Biogas : BioAccelerator Z ; Doppstadt : broyeurs AK et DZ ; Huning : Optimatic Hammer Mill ; Jenz (Noremat):ValormaxA ; Komptech (Hantsch) : Axtor ; Willibald (Hantsch) : BioZA, MZA 4800, SR 5000.
Broyeurs à disques	Les broyeurs à disques compressent et cisailent les matières	Bomatic (Biogaz PlanET): Gorator ; Börger : Multichopper ; Netzsch (Franklin Miller) : Taskmaster, M-Ovas ; Vogelsang : Disruptor.
Broyeurs à chaînes	Les systèmes à cylindres ou vis décompactent et dilacèrent les substrats	ANDRITZ MeWa : BioQZ ; THM Recycling Solutions (Verde Energy): Biopréparateur TQZ ; Xergi : X-chopper.
Pompes broyeuses	Les pompes broyeuses, outre le fait d'acheminer la matière dans le digesteur, permettent de réduire la taille des particules incorporées et fonctionnent avec des substrats ayant un taux de matière sèche faible (de l'ordre de 7 à 10%)	Eisele (Miro) : pompe DK avec macérateur, pompe de transfert ; Landia (Valogreen) : GasMix.
Pulpeurs et presses	Les pulpeurs et les presses ont pour fonction principale de modifier la rhéologie du mélange de substrats pour le rendre plus liquide et donc plus facile à convoier dans la chaîne d'incorporation	Hantsch : pulpeur, presse (plutôt utilisés pour les biodéchets).
Extrudeuses	Le principe des extrudeuses est également basé sur l'utilisation de pressions élevées : avec une température élevée et des pressions alternativement faibles et élevées, les cellules éclatent puis le substrat est broyé par des vis sans fin ; la rotation de l'extrudeuse permet également de constituer un produit homogène	Lehmann : Bioextruder

1.5.3 Les différentes fonctions des prétraitements mécaniques

Sur la base de l'analyse bibliographique et de l'aperçu des technologies actuelles, il est possible de caractériser *a priori* les prétraitements selon leurs fonctions, c'est-à-dire le type d'effet qu'ils exercent sur la matière et/ou sur le procédé. Un bilan simplifié est présenté dans le Tableau 1-5.

Tableau 1-5. Synthèse des fonctions et des effets potentiels directs attendus des prétraitements mécaniques.

Fonction	Effet global	Effet sur le PBM ou la cinétique de bioconversion	Effet sur propriétés physiques
Couper / cisailer la matière	Diminution de la taille des fibres	=	+
Homogénéiser / mettre en contact	Obtention d'une pulpe homogène	+	++
Déstructurer les fibres	Changement des propriétés de rétention d'eau, solubilisation	++	+++

Ainsi, nous distinguons 3 fonctions associées à ces dispositifs :

- 1) La **réduction en taille** (broyeurs à vitesse lente ou moyenne, broyeurs à couteaux) permet, d'un point de vue pratique, de limiter les risques de colmatage et d'endommagement des installations ;
- 2) L'**homogénéisation** (pulpeurs) permet l'obtention d'un mélange homogène similaire au contenu du digesteur, ce qui est souhaitable pour garantir et contrôler la consistance du milieu. Cette étape permet également une première mise en contact pouvant modifier positivement les propriétés d'écoulement du mélange ;
- 3) La **déstructuration des fibres** (broyeurs à marteaux, à chaîne, presses, ...) a pour conséquence une perte de la nature hydrophobe des fibres végétales et de permettre une meilleure pénétration de l'eau. Cette opération peut s'accompagner de la solubilisation partielle de certains composés et, par conséquent, d'une modification de la quantité et/ou de la vitesse de production de méthane.

En pratique, chaque technologie de prétraitement est une combinaison de ces différentes fonctions, à des niveaux plus ou moins prononcés : un broyeur à marteau par exemple réalise la diminution de taille, mais a également un effet d'écrasement des fibres.

1.5.4 Impact des prétraitements mécaniques sur les propriétés des intrants

Divers travaux de recherche se sont concentrés à évaluer les effets des propriétés mécaniques sur des différents types de substrats. Dans le Tableau 1-6, les effets physiques et biochimiques de l'application de différents types de prétraitements mécaniques sont présentés en lien avec l'augmentation de la biodégradabilité. L'influence des opérations de prétraitement est principalement évaluée à l'échelle du laboratoire, soit avec un test d'évaluation du potentiel bio-méthanogène, soit avec un essai en bioréacteur (Angelidaki and Ahring, 2000; Lindmark et al., 2012; Tsapekos et al., 2016). Quelques études fournissent des informations sur la vitesse d'hydrolyse de la matière (Dumas et al., 2015; Kang et al., 2019). Peu d'études concernent les prétraitements mécaniques sur des substrats lignocellulosiques

(Dumas et al., 2015; Herrmann et al., 2012; Lindmark et al., 2012). La réduction de taille des substrats est la propriété physique la plus étudiée. Le comportement à l'eau ou la formation de couches flottantes sont rarement abordés (Victorin et al., 2020).

1.5.4.1 Modification des propriétés physiques

Le premier effet des prétraitements mécaniques est la **réduction de la taille des particules** (Amin et al., 2017; Orlando and Borja, 2020; Tsapekos et al., 2015) et une augmentation du rapport surface / volume (Harmsen et al., 2010; Kratky and Jirout, 2011). La réduction de taille entraîne l'augmentation de la porosité et de la surface accessible aux microorganismes (Atelge et al., 2020; Bordeleau and Droste, 2011; Zheng et al., 2014).

Le deuxième effet physique des prétraitements mécaniques concerne l'**homogénéisation** de la ration. Cette dernière est en effet généralement constituée de poly-substrats qui peuvent être liquides (lisiers, effluents d'IAA, déchets alimentaires...), semi-solides (fumiers peu pailleux, déchets alimentaires...) et solides (résidus de productions végétales, déchets verts, fumiers pailleux, déchets alimentaires, ...). L'homogénéisation permet de faciliter le brassage du réacteur de méthanisation, qu'il s'agisse d'une méthanisation voie liquide ou voie solide, de limiter les chemins préférentiels et de réduire les pertes de volume utiles (Hartmann et al., 2000; Hashimoto, 1983; Mönch-Tegeder et al., 2014a).

Enfin, les prétraitements modifient les **propriétés mécaniques** du fluide tout en évitant des couches flottantes dans le réacteur (Mönch-Tegeder et al., 2015). La consistance des suspensions de biomasses ligno-cellulosiques est un facteur opératoire important avant méthanisation. La connaissance et la prédiction du comportement des propriétés rhéologiques des substrats conduisent à l'optimisation du mouvement et du transfert de matière et d'énergie dans le digesteur (Brambilla et al., 2013). Par exemple, la diminution du seuil de contrainte et de la viscosité apparente réduit l'énergie utilisée pour mettre la matière en mouvement. En effet, la connaissance du rhéogramme d'un fluide permet de dimensionner des pompes d'alimentation et les dispositifs d'agitation (Brambilla et al., 2013; Mönch-Tegeder et al., 2015a). Les études de caractérisation rhéologique pour substrats agricoles solide-liquides sont rares dans la littérature à cause de leur complexité. De même, l'étude de l'influence des prétraitements mécaniques par rapport aux propriétés rhéologiques sont encore limitées de nos jours (André et al., 2018)

Tableau 1-6. Liste non exhaustive des études sur les prétraitements mécaniques utilisés en méthanisation agricole et leurs effets sur les caractéristiques bio-physico-chimiques des biomasses traitées.

Substrat	Opération mécanique	Echelle du prétraitement	Effets sur des propriétés physiques	Effets sur des propriétés biochimiques	Référence
Fumiers					
40% de fumiers de cheval liquides, 10% de fumiers solides, 20% d'ensilage d'herbe, 10% d'ensilage de grain, 5% de grain broyés	Broyeur à chaînes (Bio- QZ)	In situ (Essais batch et essai en réacteur en continu)	NE ³	+26,5% en production de méthane pour les essais Batch, peu de différences de ceux-ci avec la production de méthane obtenue par le réacteur en continu sur site.	(Mönch-Tegeder et al., 2014b)
Mélange de 50,0% de fumier de cheval, 16,7% d'ensilage de maïs, 16,7% d'ensilage d'herbe et 16,6 %, d'ensilage de grains de seigle de culture complète	Broyeur à chaînes (Bio- QZ)	In situ (Essais batch)	Analyse de la réduction de taille de particules. Réduction de 50,2% en 15 secondes et 91.3% en 30 secondes de prétraitement	+10% de production de méthane en 15 secondes de prétraitement, +5% de production de méthane en 30 secondes de prétraitement	(Mönch-Tegeder et al., 2014a)
Digestat prélevé in situ dont 43,9% de fumiers liquides, 9% de fumiers solides, 19% d'ensilage de maïs, 21,4% d'ensilage d'herbe et 6,8% de grains	Traitement du digestat. Broyeur à boulets PULVERISETTE 6 en combinaison avec un bol de broyage de 500 ml en corindon fritté et huit billes de 30 mm de diamètre.	In situ (Essais batch)	Réduction rapide de particules les plus fines. Différences significatives de taille parmi les non broyés et les broyés à 2 et 5 min.	Au-delà de 40% d'augmentation en production de méthane	(Lindner et al., 2015)
Fibres de fumiers digérées <2mm et fumiers bovins	Broyage avec la combinaison de deux des trois plaques disponibles dans le commerce pendant quatre	Laboratoire (Essais batch-PBM et un	NE Les fibres grossières ont été enlevées.	+7% de production de méthane en réacteur continu pour le prétraitement effectué avec la combinaison plaque	(Tsapekos et al., 2016)

³ Non étudié ou spécifié

Substrat	Opération mécanique	Echelle du prétraitement	Effets sur des propriétés physiques	Effets sur des propriétés biochimiques	Référence
	fois. 5 prétraitements ont été effectués. Les plaques sont : a) une plaque de contrôle en aluminium en forme de diamant b) une plaque de papier de verre à grain moyen avec un diamètre moyen des particules de 269 µm, et c) une plaque avec une surface lisse	réacteur continu)		de papier de verre contre la plaque de papier de verre. Augmentation entre 15-45% en production de méthane pour les différentes combinaisons de plaques testées sauf pour la combinaison de la plaque de verre contre la plaque lisse, laquelle n'a pas montré aucune augmentation. La combinaison de plaques de verre a eu l'augmentation de production de méthane la plus importante.	
Fumiers bovins digérés	Macération mécanique avec un blender et pressurisation à 100 atm	Laboratoire (essais Batch et dans un réacteur en continu)	NE ⁴	+17% de biogaz en réacteur continu, +20% et 16% en production de méthane (essais batch à 0,35 et 2 mm respectivement)	(Angelidaki and Ahring, 2000)
Chardon-Marie séché au soleil + fumiers bovins	Blender commercial à moins de 1 cm	Laboratoire (essais Batch)	NE	Pas de changements avec le traitement	(Kalamaras and Kotsopoulos, 2014)
Lignocellulose					
Herbes de prairie	Hacheur, faucheuse à disques et faucheuse à disques équipée d'un ensemble de barbes agressives (Excoriator)	Laboratoire (essais batch-PBM)	NE (La hauteur de coupe du hachoir, de la faucheuse à disques (Excoriator) et de la faucheuse à disques était respectivement de 10, 10 et 7 cm. Et la longueur moyenne était inférieure à 5 cm, inférieure à 20 cm et supérieure à 20 cm)	+11% en PBM pour le hachage ; +20% en PBM de l'Excoriator par rapport à la faucheuse à disques Le prétraitement « Excoriator » a présenté la cinétique la plus rapide.	(Tsapekos et al., 2017)

⁴ Non étudié ou spécifié.

Substrat	Opération mécanique	Echelle du prétraitement	Effets sur des propriétés physiques	Effets sur des propriétés biochimiques	Référence
Blé, orge, paille de riz, tiges de maïs	Ciseaux à 5,0 cm; Mixeur de cuisine à 2,0 cm; Broyeur à couteaux à 0,2 cm et 0, 5cm	Laboratoire (essais batch)	NE ⁵	+56,6 à 83,5% de production de méthane pour le blé, +19,2% à 54,2% de production de méthane pour l'orge. Pas d'amélioration pour la paille de riz et les tiges de maïs	(Menardo et al., 2012)
Paille de blé	Laminage, extrusion, broyeur à marteaux, palettisation	Laboratoire (essais batch - PBM)	La masse volumique, la formation de couches flottantes et la surface spécifique ont été étudiées. L'Extrusion présente l'indice le plus faible de formation de couches flottantes. Le prétraitement du laminage présente la masse volumique la plus faible.	+21% en PBM avec le laminage, +13% en PBM avec le broyeur à marteaux. Pas de différences pour la pelletisation et l'extrusion L'extrusion est le prétraitement avec la cinétique la plus rapide.	(Victorin et al., 2020)
Six variétés de maïs	Blender de cuisine	Laboratoire (essais batch-PBM)	NE	+8% de production de production de méthane et augmentation dans la cinétique	(Bruni et al., 2010)
<i>Hybrid Pennisetum</i>	Broyeur (XB-HP Xiabao, China) (initialement broyés à 2-3 cm manuellement)	Laboratoire (essais batch-PBM)	NE	Pas de changement dans la production de méthane, +35,7% en augmentation dans la cinétique	(Kang et al., 2019)
Hybride de sorgho, seigle fourrager, triticale	Coupés manuellement à moins de 15cm puis hachés de 4 à 16mm avec un hachoir Hege 44 (Hege Maschinen GmbH, Wandelburg, Allemagne)	Laboratoire (essais batch)	Les particules les plus grossières ont été réduites au-delà de 16% et la fraction fine augmentée entre 2 et 10%	+11 à 13% d'augmentation en production de méthane	(Herrmann et al., 2012)
Hybride de sorgho, seigle fourrager, triticale d'hiver, seigle d'hiver	Récolteuse de fourrage de précision	Echelle à la ferme (essais Batch)	La réduction de taille et de 1,2 à 5,6 fois moins que la taille nominative	Pas de changement dans la production de méthane	(Herrmann et al., 2012)

⁵ Non étudié ou spécifié

Substrat	Opération mécanique	Echelle du prétraitement	Effets sur des propriétés physiques	Effets sur des propriétés biochimiques	Référence
Roseau géant, paille de blé	Deux étapes de broyage industriel : une première étape avec un broyeur à marteaux et une deuxième avec un broyeur à aiguilles	In situ (essais batch - PBM)	La taille médiane de particules (d_{50}) a été de 390mm pour le roseau géant prétraité et 300 mm pour la paille de blé prétraité	+137% de la production de méthane pour le Roseau géant, +49,3% de la production de méthane pour la paille de blé	(Dell'Omo and Spena, 2020)
Paille de riz	Coupés initialement avec de ciseaux à 20mm ensuite broyés avec un broyeur (M20 IKA, Allemagne) et finalement tamisés pour aboutir des tailles : 20;0,1;0,15 et 0,075mm	Laboratoire (essais Batch)	NE	Par rapport à la taille de 20 mm, +50,95% de production de méthane pour 1 mm ; +70,55% pour 0,150 mm; +83,97% pour 0,075 mm	(Dai et al., 2019)
Déchets de fibres de sisal	Broyés à 2mm avec un broyeur et ensuite tamisés. Tailles de 5,10,30,50,70 et 100 mm broyés avec une tondeuse	Laboratoire (essais Batch)	NE ⁶	Jusqu'à +23% de production de méthane (fibres à 2 mm) par rapport aux particules les plus grossières (100 mm)	(Mshandete et al., 2006b)
Paille de blé	Broyage à couteaux à 2mm (Retsch SM2000, Haan, Germany et ensuite broyage par centrifugation (Retsch ZM200, Haan, Germany) avec de tailles: 1,0; 0,5; 0, 25; 0,12 mm	Laboratoire (essais PBM et réacteur Batch)	Le comportement des particules à l'eau a été étudié. La capacité de rétention d'eau diminue avec la réduction de taille de particules tandis que la solubilité augmente. Les particules les plus petites (inférieures à 206 μ m) ont un accès plus facilement à l'eau (eau libre).	Sans augmentation significative dans la production de méthane dans les essais PBM et réacteur batch. +43% dans l'augmentation de cinétique pour des particules <200 μ m	(Dumas et al., 2015)
Ensilage de prairie	Broyeur à disques : GLD 360HW et KD450 vendu par Cellwood Machinery AB	In situ (Essais PBM)	Réduction de la taille des particules. 60% pour GLD et 52% pour KD plus faibles de 0,125mm	+59% pour le GLD et +43% pour KD dans la production de méthane	(Lindmark et al., 2012)

⁶ Non étudié ou spécifié.

1.5.4.2 Conséquences de la modification des propriétés physiques

L'influence de la taille de particules sur l'augmentation du potentiel bio-méthanogène a été largement étudiée (Tableau 1-6). Si la majorité des auteurs affirment que la taille des particules influence la biodégradabilité, les résultats obtenus varient selon les caractéristiques des biomasses étudiées. Tedesco et al. (2014) observent une augmentation dans la production de méthane avec la réduction de taille pour un substrat ligno-cellulosique (*Laminaria spp*). Pour des fibres de sisal, la réduction de taille des particules améliore de 23% la production de méthane (Mshandete et al., 2006a). *A contrario*, De la Rubia et al. (2011) n'ont pas mis en évidence d'amélioration significative de la biodégradabilité avec la réduction de la taille des fibres, sur une gamme des tailles entre 0,3 à 2 mm en utilisant de sous-produits du tourteau de tournesol. De même, Chandra et al., (2015) ont décrit que l'influence de la taille des particules de pailles de blé et de riz serait négligeable sur leur biodégradabilité. Si l'augmentation du potentiel bio-méthanogène est mis en évidence sous l'effet d'un prétraitement mécanique, celle-ci est difficilement corrélée directement à la taille des particules. La réduction de taille des particules serait associée à la modification d'autres caractéristiques bio-physico-chimiques qui sont difficiles à distinguer (Hartmann et al., 2000).

Une autre des conséquences de la réduction de la taille des particules est la solubilisation de la matière organique. L'augmentation de la DCO soluble par rapport à la DCO totale a été mis en évidence en appliquant des prétraitements mécaniques (Izumi et al., 2010). Cependant, ces effets seraient liés aux caractéristiques initiales des substrats (De la Rubia et al., 2011). La réduction de taille excessive des certains substrats peut provoquer une production élevée d'AGV et, par conséquence, diminuer la production de méthane (Cesaro and Belgiorno, 2014; Izumi et al., 2010). Si des études ont été effectuées pour corréler la solubilisation de la biomasse par rapport à la production de méthane, la connaissance des mécanismes associés est encore limitée (Orlando and Borja, 2020).

L'influence de la taille des particules sur la cinétique a été mis en évidence sur des pailles de blé, avec une augmentation jusqu'à 40% de la vitesse de production de méthane (Dumas et al., 2015). Cette augmentation traduit une plus grande accessibilité des substrats qui serait liée à l'augmentation de la porosité de la biomasse (Karimi and Taherzadeh, 2016). Ces auteurs ont également mis en évidence que les vitesses les plus élevées ne sont pas obtenues sur les particules les plus fines. Cette observation a été confirmée par Kang et al., (2019) avec de l'herbe (*Hybrid Pennisetum*).

Un autre effet plus rarement discuté sur la biodégradabilité est l'influence de l'homogénéisation de la matière et l'amélioration de l'accessibilité des substrats aux microorganismes. Une réduction de taille de particules entraînera une meilleure homogénéisation donc une meilleure fluidité et des conditions de viscosité plus optimales. Une augmentation dans la production de méthane peut être attendue. Les mélanges avec hautes concentrations de solides peuvent affecter la biodégradabilité, l'hydrophobicité et la fluidité du substrat. En outre, la présence d'agrégats génère des zones stagnantes dans le digesteur ce

qui réduit le volume utile du réacteur et minimise le contact des microorganismes avec le substrat (Miryahyaei et al., 2019).

D'autres études ont montré que l'agitation dans le réacteur est un facteur énergétique à considérer parce qu'elle permet d'éviter des gradients significatifs de concentration de nutriments, de substances inhibitrices, de biomasses et solides flottants, de température ou de pH, et de limiter la sédimentation de solides lourds, la formation d'écumes flottantes et couvertures de pailles, ainsi que de favoriser le passage du biogaz et les transferts de matière et chaleur (Hreiz et al., 2017a; Mönch-Tegeder et al., 2015; Tian et al., 2014)

1.5.4.3 Modification des propriétés de biomasses types fumiers

Peu d'études ont été effectuées avec des prétraitements mécaniques sur des substrats tels que les fumiers. Les travaux concernent principalement le prétraitement de matières ligno-cellulosiques en présence de fumiers comme co-substrat (Kalamaras and Kotsopoulos, 2014). Par ailleurs, la plupart des travaux sont réalisés à l'échelle laboratoire où la réduction de taille des particules est optimisée. Par ailleurs, certains auteurs conditionnent la matière avant de la prétraiter comme par exemple la séparation des fibres longues ou une première réduction de taille à une certaine gamme granulométrique, soit des conditions de préparation très éloignées des conditions réelles (Bruni et al., 2010; Tsapekos et al., 2016).

Pour des intrants de type fumiers, une augmentation jusqu'à 27% en PBM a été obtenue en utilisant des équipements mécaniques (Tsapekos et al., 2016). Pour des fumiers équin, une augmentation par traitement mécanique de la vitesse de dégradation de matière organique a été mise en évidence par Mönch-Tegeder et al., (2014b). En revanche, les auteurs ne constatent pas d'amélioration significative sur la production de méthane. En outre, une augmentation dans la production de méthane de 17% en réacteur continu a été reportée avec un prétraitement sur fumiers bovins dans une presse sous pression de 100 atm et passé dans un crible de maille de 1,2 mm (Angelidaki and Ahring, 2000).

En conclusion, l'analyse bibliographique montre que les prétraitements mécaniques exercent une action favorable sur les propriétés globales de réactivité de la matière, notamment en termes de biodégradabilité (potentiel bio-méthanogène), de solubilisation de la charge organique, et de cinétique de méthanisation. Ces prétraitements occasionnent également des modifications des propriétés mécaniques, ces dernières étant parfois corrélées aux premières. La difficulté de cette grille de lecture est de bien distinguer les fonctions du système mécanique (réduction de taille, homogénéisation, déstructuration des fibres) et leurs effets sur les propriétés de la matière. En effet, et à l'exception des effets de tailles, ils n'ont pas toujours été étudiés de manière dédiée. C'est cette question méthodologique que nous allons aborder dans la partie suivante.

1.6 Comment caractériser les effets de prétraitements mécaniques ?

Les prétraitements mécaniques peuvent conduire à modifier plusieurs **propriétés** de la matière :

- ❑ **Propriété de bioconversion** - accessibilité de la matière organique : potentiel bio-méthanogène et vitesse de production de méthane ;
- ❑ **Propriétés mécaniques** - propriétés rhéologiques de la matière : viscosité et seuil de contrainte, caractéristiques physiques qui permettront d'évaluer les capacités d'injection dans le digesteur, et les contraintes d'agitation dans le bioréacteur.

La modification de ces propriétés permet d'identifier des « gains » liés aux effets d'un prétraitement. Pour cela, il est possible de distinguer deux catégories de « gain » :

- ❑ Les **gains directs** associés à la modification des propriétés de bioconversion ; il s'agit en particulier des effets sur le **potentiel bio-méthanogène** intrinsèque, ou sur la **vitesse de production de méthane** ;
- ❑ Les **gains indirects** liés à l'amélioration du fonctionnement du digesteur : il s'agit en particulier des effets sur les propriétés physiques et mécaniques des intrants qui conduisent à de meilleures conditions de fonctionnement du digesteur. Ces effets sont observés sur la qualité du mélange, sur la limitation des formations de croûtes de surface ou de sédiments, sur la consommation d'énergie pour l'agitation, ou même sur les opérations de maintenance des différents appareils.

1.6.1 Evaluation des propriétés de bioconversion

Il existe un intérêt croissant pour la mise au point de procédures de caractérisation des propriétés des biomasses agricoles dédiées à la méthanisation (Carlsson *et al.*, 2012 ; Kianmehr *et al.*, 2010 ; Montgomery et Bochmann, 2014 ; Teixeira Franco *et al.*, 2019). Ces procédures visent la connaissance des propriétés globales ou plus spécifiques, telles que :

- Le potentiel bio-méthanogène ;
- Le fractionnement de la matière organique selon ses propriétés biochimiques (sucres, protéines, graisses, fibres) ;
- Le fractionnement selon la distribution entre les fractions solubles et particulaires.

Le paramètre le plus courant pour la caractérisation est le potentiel de bio-méthanogène, qui correspond à la quantité de méthane produite par unité de matière sèche (MS) ou par unité de matière organique (MV). Néanmoins, cette détermination ne suffit pas pour évaluer la transformation de la matière sous

l'effet d'une préparation mécanique, et en évaluer l'ensemble des effets (Bayard *et al.*, 2018; Schievano *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2014).

Dans le cas des prétraitements mécaniques, *a priori* il n'y a pas de transformations qui modifieraient les contenus biochimiques ; en revanche, c'est leur distribution entre les compartiments (soluble / particulaire) qui peut être affecté. La solubilisation de la matière organique est donc aussi utilisée comme méthode d'évaluation d'un prétraitement. Elle est effectuée à partir de la mesure de la fraction soluble de la matière après centrifugation et filtration (Kianmehr *et al.*, 2010). Les techniques sont variées mais l'une des plus utilisées consiste à estimer la distribution de la DCO totale entre DCO soluble et DCO particulaire.

Signalons également que l'évaluation d'un gain au niveau de la cinétique est également un point clé pour notre étude. Cette détermination de la cinétique de production de méthane peut être réalisé soit par des essais en continu (Angelidaki and Ahring, 2000), soit par des essais en discontinu, notamment *via* des tests de potentiels bio-méthanogènes comparatifs (Buffière *et al.*, 2018).

1.6.2 Evaluation des propriétés physiques et mécaniques

L'évaluation des propriétés physiques ou mécaniques sous l'effet de prétraitements est nettement moins étudiée. Cependant, il existe un certain nombre de propriétés pouvant être mesurées et qui apportent des informations sur la transformation physique des biomasses :

- La granulométrie, ou distribution en taille, est le paramètre le plus susceptible d'évoluer lors des prétraitements mécaniques. Cette caractérisation est relativement simple à mettre en œuvre pour des produits secs et/ou homogènes (Mshandete *et al.*, 2006a) ;
- La surface spécifique des solides peut également être affectée et impacter notamment la vitesse d'hydrolyse. Cette mesure est cependant délicate pour des intrants humides. Complexe, elle peut entraîner des erreurs d'évaluation (Palmowski and Müller, 2003) ;
- La distribution de l'eau, notamment entre la quantité d'eau interstitielle (macroporosité) ou vicinale (microporosité), qui peut être approchée par des mesures thermiques (García-Bernet *et al.*, 2011) ou par la mesure de la capacité de rétention en eau (Raghavendra *et al.*, 2004; Robertson *et al.*, 2000) ;
- Les propriétés rhéologiques, pour lesquels il est rare de trouver des caractérisations avant / après prétraitement, permettent cependant une quantification des gains en termes de facilité de pompage et de brassage (Elmashad *et al.*, 2005).

Nous reviendrons plus en détail sur ces techniques, leur intérêt pour la digestion anaérobie, et les méthodes de mesure dédiées dans le Chapitre 2, *cf.* page 70.

1.7 Bilan de l'analyse bibliographique

La méthanisation est une filière établie et en plein développement. Dans le contexte de l'économie circulaire, elle permet non seulement la valorisation énergétique de ressources issues de déchets, mais aussi, en territoire agricole, le retour au sol de composés fertilisants *via* les digestats. C'est également une filière en quête de rentabilité économique. Parmi les axes d'amélioration visés, l'adaptation des procédés aux contraintes liées à la spécificité des intrants et l'augmentation de la productivité en méthane sont des enjeux cruciaux. C'est la raison pour laquelle les opérations de prétraitements sont particulièrement étudiées.

Les prétraitements mis en place sont classés selon leur nature : prétraitements mécaniques, thermiques, chimiques, biologiques et leurs combinaisons. Les objectifs sont variés mais les points communs sont : l'amélioration de la biodégradabilité des substrats, l'augmentation de la vitesse de la réaction, l'homogénéisation de la matière, la diminution des coûts d'opération et de maintenance, en somme, une meilleure exploitation des ressources disponibles. Malgré une littérature abondante et diversifiée en termes de gisements étudiés, d'opérations de prétraitements (notamment thermiques, chimiques et enzymatiques) et de filières de valorisation des biomasses traitées, les prétraitements mécaniques sont ceux qui sont à la fois les plus utilisés en méthanisation agricole, et les moins bien étudiés du point de vue de leurs performances et de leurs fonctions.

La grande majorité des études disponibles ont été réalisées à l'échelle laboratoire et sont peu transposables à l'échelle *in situ*. Ce premier point est clairement bloquant, et s'explique simplement par le fait que les dispositifs mécaniques industriels de prétraitement sont difficilement reproductibles à petite échelle. En outre, la plupart des études sont focalisées sur des composés secs (pailles de blé ou de riz) et sur l'effet de la taille de ces fibres sur l'aptitude à la méthanisation. Les prétraitements mécaniques des principaux résidus disponibles et mobilisables (fumiers, lisiers, CIVEs, ...) sont encore peu étudiés.

Le **premier questionnement** de ce travail sera donc de mettre au point **les procédures adaptées à la caractérisation des effets des prétraitements mécaniques** sur divers gisements, caractérisation optimisée et adaptée. Une attention particulière a été portée aux **méthodes de caractérisation des propriétés physiques**.

Le **second questionnement** de ce travail sera de mieux comprendre le rôle des différentes **fonctions** des dispositifs mécaniques (réduction de taille, homogénéisation, déstructuration des fibres) et comment chacune de ces fonctions affecte les propriétés réactives et physiques des substrats étudiés.

La démarche d'investigation mise en œuvre pour répondre à ces questions s'organise selon le schéma présenté ci-dessous (Figure 1—6). Nous avons travaillé sur les méthodes de caractérisation, notamment physiques, et nous les avons transposées aux substrats étudiés. Nous avons également développé des traitements spécifiques à petite échelle permettant de reproduire les fonctions supposées des systèmes

industriels. Cette étape nous a également permis une validation de nos méthodes de caractérisation. Enfin, nous avons confronté ces résultats avec des données obtenues sur des installations en vraie grandeur en testant plusieurs dispositifs industriels.

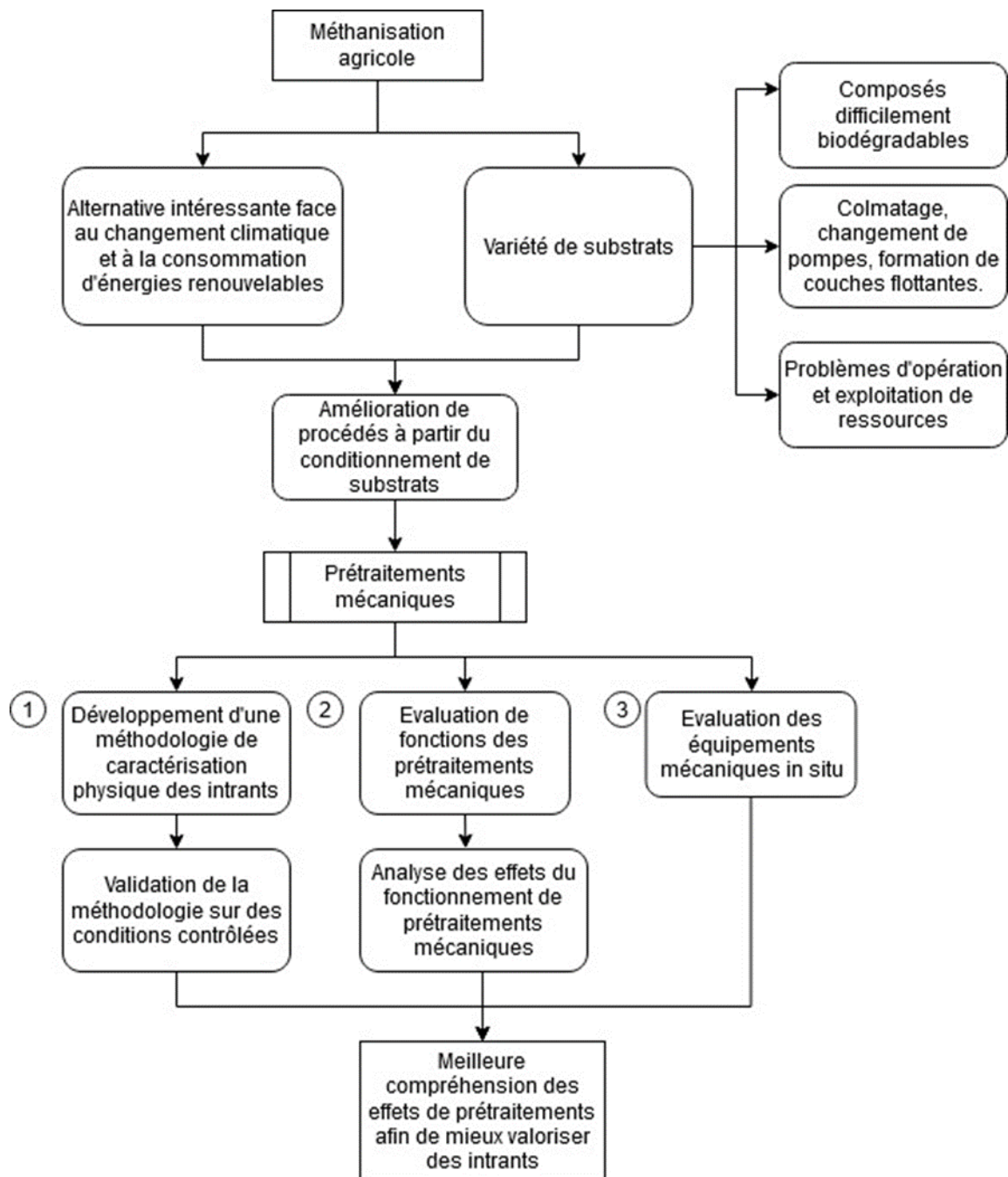


Figure 1—6. Schéma des objectifs et enjeux de la thèse.

Le premier chapitre de cette thèse identifie les besoins de connaissances scientifiques, méthodologiques et pratiques afin d'étudier les effets et les fonctionnalités des prétraitements mécaniques sur des biomasses hétérogènes ou riches en matières ligno-cellulosiques.

Le chapitre II aborde initialement la procédure et la gestion de prélèvement d'échantillons, puis la description de la caractérisation bio-physico-chimique des biomasses ainsi que l'évolution de leur potentiel bio-méthanogène. Le but est de mettre au point une méthodologie de caractérisation adaptée et d'effectuer des prétraitements adéquats à l'échelle laboratoire afin de déterminer les fonctionnalités des différentes opérations mécaniques.

Le chapitre III porte sur les résultats obtenus et leur discussion à partir de la caractérisation des biomasses et prétraitements effectués. Il est divisé en deux parties. La première partie a pour objectif d'illustrer parallèlement les effets provoqués par les prétraitements appliqués à l'échelle laboratoire et à l'échelle terrain. De cette manière, il est possible de mettre en évidence les similarités et les différences entre les deux échelles d'étude. La deuxième partie propose une analyse des résultats obtenus lors des expériences. Dans un premier temps, une étude des corrélations entre les paramètres mesurés est proposée. Dans un deuxième temps, les fonctionnalités des prétraitements réalisés à l'échelle laboratoire sont comparées à celles des dispositifs de terrain. Dans un troisième temps, un bilan de consommation énergétique par un prétraitement mécanique sur site est présenté.

Le chapitre IV est consacré aux conclusions générales sur l'ensemble de nos investigations. De plus, les perspectives des futurs travaux et les principales questions scientifiques auxquelles il faut encore répondre sont précisées.

2 DEMARCHE ET METHODOLOGIE

2.1 Démarche : combiner l'échelle laboratoire et l'échelle de terrain

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ADEME PAM (Préparation des intrants avant méthanisation) dont les objectifs étaient d'évaluer les opérations de prétraitement mécaniques *via* plusieurs campagnes de caractérisation sur le terrain, dans différents sites de méthanisation agricole ou territoriale (Bayard et al., 2019). A l'issue des premières campagnes de collecte d'échantillons, nous avons effectué un double constat :

- Premièrement, il est très délicat de maîtriser parfaitement les conditions de prélèvement sur les installations de prétraitement. En effet, il est important, lorsqu'on étudie l'effet d'un procédé, de disposer d'un échantillonnage correct avant / après exploitable par la suite. Une campagne de terrain comporte un certain nombre d'aléas opérationnels qui ne permettent pas toujours d'être sûr de la représentativité de l'échantillonnage. Cela est lié aux fluctuations opérationnelles, à la gestion de grandes quantités, ou à la difficulté matérielle d'accéder au point de prélèvement pertinent ;
- Deuxièmement, les installations industrielles combinent un certain nombre de fonctions, allant de la simple réduction en taille à la déstructuration de la matière, comme nous l'avons classifié dans le chapitre précédent. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de développer, en parallèle des campagnes de terrain, des essais de prétraitement à l'échelle du laboratoire qui permettent également de regarder ces fonctions plus spécifiquement.

Nous avons donc choisi des « opérations unitaires de prétraitement » à appliquer à l'échelle laboratoire (voir Tableau 2-1) sur la base de notre analyse préliminaire des fonctions :

- Diminution de la taille, en utilisant un broyeur à vitesse lente (broyeur BLIK) ; cette opération est réalisée avec le produit brut;
- Mise en pulpe (homogénéisation), en utilisant un malaxeur ménager type pétrin ; cette opération est réalisée en ajustant le ratio eau / MS à 10.
- Déstructuration des fibres, en utilisant un mixeur de laboratoire (ratio eau/ MS égal à 10).

Ces opérations ont été réalisées séquentiellement et, pour chaque type d'intrant testé, nous disposons de 4 échantillons : l'échantillon brut (non traité), l'échantillon après broyage, l'échantillon après mise en pulpe et l'échantillon après passage au mixeur.

Tableau 2-1. Prétraitements réalisés en condition contrôlée (échelle laboratoire).

Fonction	Dispositif utilisé
Réduire la taille	
Homogénéiser / mettre en contact	
Déstructurer les fibres	

2.2 Sélection de sites et collecte d'échantillons

2.2.1 Sélection de sites de méthanisation agricoles

La diversité d'équipements de prétraitements mécaniques sur le marché français a été mis en évidence dans la partie précédente. Nous avons sélectionné plusieurs sites en fonction des technologies

couramment utilisées par type d'outils : un broyeur à couteaux, un broyeur à marteaux, et un broyeur à chaînes. Cependant, il a fallu également sélectionner les sites selon la disponibilité des opérateurs et leurs contraintes d'organisation.

De plus, les contraintes que présente le transport d'échantillons biologiques en cours de fermentation ont mené à une sélection de sites localisés sur la partie est de la France. En effet, les échantillons prélevés devaient être acheminés dans un délai idéal de 24h à 48h pour réaliser les analyses sur la matière prélevée, et minimiser le risque de fermentation avant analyse. Plusieurs critères ont été pris en compte, détaillés ci-dessous :

- Méthanisation agricole : méthanisation « à la ferme » ou territoriale valorisant des résidus agricoles ;
- Type de prétraitement ;
- Retour d'expérience de l'exploitant ;
- Type de substrats ;
- Système de méthanisation ;
- Localisation.

Sur la base de ces critères, plusieurs sites ont été échantillonnés, mais seuls trois d'entre eux ont été retenus pour notre travail :

- **Site 1**- Site de méthanisation à la ferme : ferme expérimentale de La Bouzule – ENSAIA, France : traitement de fumier bovin (100%), méthanisation à la ferme, accès libre pour la réalisation d'essais expérimentaux de préparation mécanique de fumier bovin, broyeur rapide à marteaux Noremat Valormax BA915D ;
- **Site 2**- Site de méthanisation à la ferme (confidentiel) : Broyeur à marteaux, traitement de fumier bovin ;
- **Site 3**- Site de méthanisation à la ferme METHELEC à Ennezat (63), France : traitement de fumier bovin, fientes de volaille et ensilages. Prétraitement : trémie d'incorporation et de pré-broyage X-Hopper, broyeur à chaînes Xergi X-chopper, broyeur à couteaux MAVITEC. Du fait des contraintes opérationnelles pour effectuer le prélèvement, la collecte de la matière prétraitée au broyeur à couteaux MAVITEC n'a pas pu être effectuée.

Quel que soit le site étudié et la technique de prétraitement testé, la procédure de gestion des échantillons collectés *in situ* répond au principe de disposer d'un échantillon représentatif, correctement conservé, et en quantité suffisante pour effectuer l'ensemble de la procédure d'analyse.

Les prises d'essais sur installations sont effectuées en concertation avec l'exploitant du site. Les conditions de prélèvement tiennent compte des nombreuses difficultés liées aux caractéristiques du site : nature des intrants, conditions de stockage, et conditions de préparation de la ration (hétérogénéité des

gisements) ; les opérations de prétraitements mises en œuvre (accès aux dispositifs ; sécurité ...) ; les conditions d'injection (taux de recyclage des digestats sur les installations de DA voie liquide).

2.2.2 Collecte d'échantillons dédiés aux essais de prétraitement mécanique au laboratoire

Une collecte de fumiers bovins a été effectuée sur une exploitation de la Région Auvergne-Rhône-Alpes (Mont du Lyonnais, France) en deux temps afin de tester les conditions de traitements mécaniques à l'échelle du laboratoire. Par ailleurs, d'autres gisements de fumiers bovins, un ensilage de maïs et triticale et un mélange d'ensilage et fumiers ont été collectés sur un site de méthanisation à la ferme, METHELEC à Ennezat (63), dans l'objectif de réaliser des essais de prétraitement mécanique à l'échelle laboratoire.

Un prétraitement mécanique séquentiel est effectué. Les biomasses sont broyées trois fois en utilisant un broyeur à vitesse lente (broyeur à couteaux, BLIK). Ensuite, elles sont mélangées avec un malaxeur ménager type pétrin et, finalement mixés avec un mixeur de laboratoire. Pour ces deux derniers traitements, un temps de cinq minutes d'opération a été choisi et de l'eau a été ajoutée.

2.2.3 Gestion des échantillons après collecte

La masse d'échantillon nécessaire pour la réalisation des essais de caractérisation est fixée à environ 50 kg. Selon le site et la typologie des opérations de prétraitement étudiée, cet échantillon peut être constitué à partir de plusieurs prélèvements sur le site, prélèvements réalisés à plusieurs temps d'intervalle permettant de s'assurer de la représentativité de l'échantillon final. Les prélèvements sont sous-échantillonnés sur le principe de quartages successifs.

Les échantillons finaux sont conditionnés en fûts étanches, de manière à réduire les fuites de gaz et de liquide au cours du transport du site de méthanisation vers le laboratoire. Le transport des échantillons est assuré dans un délai de 24h après collecte sur site. A la réception au laboratoire, les fûts sont immédiatement stockés en chambre froide (4°C) pour minimiser l'évolution biologique de la matière. Un sous-échantillonnage est mis en œuvre 24h après réception des fûts : les échantillons sont totalement homogénéisés par brassage manuel. Des sous-échantillons sont ensuite préparés pour répondre aux besoins des différents programmes de caractérisation décrits dans les paragraphes suivants.

2.3 Procédure de caractérisation de biomasses

2.3.1 Caractérisation physique

Afin de caractériser les propriétés physiques des échantillons prélevés, sur la base de l'analyse bibliographique nous avons mis au point plusieurs protocoles dédiés aux mesures suivantes : distribution de la taille des particules, capacité de rétention en eau et propriétés rhéologiques.

2.3.1.1 Capacité de Rétention en Eau

La déstructuration des fibres et la modification des propriétés structurales des matrices lors des prétraitements se traduit par un comportement évolutif vis-à-vis de la rétention d'eau. La conséquence opérationnelle est très souvent une augmentation de la capacité d'absorption d'eau liée à la baisse d'hydrophobicité des pailles. L'amélioration de la pénétration de l'eau dans la matrice facilite la diffusion des enzymes et donc de l'accessibilité de la matière biodégradable. Les conséquences de ces changements sont également visibles sur la cohésion globale et de la consistance du milieu. En digestion par voie sèche en particulier, cela se traduit par une moindre séparation de phases (liquide / solide) et une meilleure homogénéité ; cela peut également conduire à une augmentation de la viscosité. L'eau interagit comme solvant et permet d'effectuer le transfert de matière et aussi la diffusion de micro-organismes (Bollon et al., 2011). L'eau participe à l'augmentation de la surface accessible aux exoenzymes, modifie la cristallinité de la cellulose et la structure de la lignine, et favorise la solubilisation des sucres (Kumari and Singh, 2018).

La capacité de rétention d'eau (CRE) est définie comme la quantité d'eau qui reste absorbée à la matrice de biomasse hydratée après appliquer une force externe comme la dépression (Raghavendra et al., 2004; Robertson et al., 2000). Cette mesure de la CRE est appliquée surtout dans des champs d'étude comme l'alimentation, et la pédologie. Il n'existe pas *a priori* de procédures de mesure de la CRE sur matrices type déchets (Sanchez et al., 2019). En conséquence, différents protocoles sont cités dans la littérature pour mettre en évidence le comportement de l'eau au contact des biomasses, notamment ligno-cellulosiques, en fonction des conditions de broyage. Dumas et al. (2015) évaluent la capacité de rétention d'eau et sa solubilisation à travers d'un mélange de l'échantillon avec d'eau distillée, puis d'une centrifugation suivie et d'une séparation de la phase particulière et de la fraction soluble. Sanchez et al. (2019) réalisent la mesure de la CRE par hydratation de biomasses dans un entonnoir Buchner, l'eau étant subséquentement séparée par gravité et par dépression.

Pour cette mesure, nous avons adapté un protocole en colonne classiquement utilisé pour les sols, basé sur l'application d'une dépression légère au milieu préalablement saturé en eau. Vu l'hétérogénéité des intrants la masse à considérer doit être représentative afin d'avoir une meilleure approche à l'effet d'un prétraitement mécanique. Les essais sont effectués en triplicata. 300 grammes d'échantillon de matière

organique sont utilisés pour chaque mesure. La quantité d'eau ajoutée est adaptée selon la matière testée : elle dépend de sa masse volumique, de sa teneur initiale en eau et, bien évidemment de sa capacité de rétention en eau. Cette quantité doit être suffisante pour immerger totalement la biomasse. L'immersion s'effectue par alimentation de la colonne par le bas, avec l'utilisation d'une pompe péristaltique. Après contact avec la matrice pendant 2h, l'eau est soutirée gravitairement, puis sous légère dépression établie avec une pompe péristaltique. Le soutirage est stoppé lorsque le débit d'écoulement est inférieur à 1 g/min (généralement après quelques minutes de pompage). Finalement, la masse eau retenue par l'échantillon est déterminé par pesée. La CRE est déterminée selon l'équation présentée ci-dessous (elle est exprimée en grammes d'eau par gramme de matière sèche) :

$$CRE = \frac{m_{eau\ retenue} + m_{fumier} * (1 - \%MS)}{m_{fumier} * MS} \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

CRE : Capacité de Rétention en Eau ($\frac{gEau}{gMatière\ sèche}$) ;

$m_{eau\ retenue}$: masse d'eau retenue par l'échantillon (g) ;

m_{fumier} : masse de l'échantillon (g) ;

MS : matière Sèche.

2.3.1.2 Distribution de la taille de particules

Afin d'évaluer un changement de la réduction de tailles de la biomasse sous l'effet d'opérations mécaniques, la détermination de la distribution granulométrique est nécessaire. Lindner et al. (2015) ont étudié la granulométrie pour corrélérer l'intensité des conditions de broyage et la taille de particules. De même, Tsapekos et al. (2015) ont réalisé des analyses de la distribution granulométrique pour tester différentes méthodes de prétraitement. Plusieurs protocoles sont proposés pour évaluer la distribution granulométrique sur biomasses végétales, riches en composés ligno-cellulosiques : observation visuelle des matrices (Tsapekos et al., 2015), analyse par granulométrie de diffraction laser (Dumas et al., 2015) et tamisage humide avec une tamiseuse vibrante (Lindner et al., 2015). Les tailles des particules analysées varient en fonction des caractéristiques de la matière organique étudiée et de la méthode utilisée.



Figure 2—1. Tamis utilisés pour la mesure de la distribution de taille de particules. Substrat : Fumiers bovins.

Tenant compte des caractéristiques des intrants étudiés, nous avons choisi de réaliser la mesure de la distribution de taille des particules par tamisage en voie humide avec recirculation d'eau.

La masse d'échantillon doit être suffisante pour caractériser un échantillon représentatif de la biomasse étudiée. Toutefois, cette quantité de matière ne doit pas être trop importante pour éviter de colmater les tamis. En général, la masse ajoutée est comprise entre 80 et 100 g_{MH}. Sept tamis ont été utilisés en cascade pour cette démarche. Ils ont une ouverture de 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 4 ; 10 ; 20 et 31,5 mm (Figure 2—1). Préalablement la matière est émottée afin d'éviter le dépôt de matière en tas à la surface du premier tamis (31,5 mm). Les tamis sont disposés sur un tamiseur vibrant Retsch AS 200 basic et le tamisage est réalisé sous eau en recirculation à débit constant de 1 L/min pendant 20 minutes. A l'issue du tamisage en cascade, les quantités de matière retenues par chaque tamis sont quantifiées en termes de matière sèche, et les données sont présentées sous la forme d'un histogramme donnant la fraction (en pourcentage) de matière sèche retenue sur chaque tamis. La totalité de l'eau recirculée est récupérée pour être pesée et séchée à 105°C pendant 24 heures pour l'estimation de la masse de particule de diamètre inférieur à 0,25 mm.

2.3.1.3 Propriétés rhéologiques

La caractérisation des propriétés rhéologiques des milieux de digestion et / ou des intrants est un enjeu complexe. En effet, la majorité des dispositifs de rhéométrie existants ne sont pas adaptés aux matières trop denses ou trop riches en particules fibreuses. Sur le plan théorique, les propriétés rhéologiques d'un matériau concernent la relation entre la force exercée sur le fluide (contrainte de cisaillement) et la manière dont cette force se traduit en mouvement du fluide (gradient de vitesse), comme illustré dans la Figure 2—2.

Les propriétés physiques des biomasses influencent les conditions d'injection et de brassage. Cependant, très peu d'études de caractérisation existent (Battistoni et al., 1993). Les propriétés rhéologiques

dépendent de la composition des substrats intrants, la digestion anaérobie va également modifier ces propriétés mécaniques au cours de la biodégradation de la matière organique (Vesilind, 1994). Les milieux biologiques, tels que les milieux de digestion ou les intrants, appartiennent à la catégorie des fluides non-newtoniens à seuil. En pratique, cela signifie qu'en dessous d'une certaine valeur de la contrainte de cisaillement (appelé le seuil de contrainte et noté τ_y), ils se comportent comme des solides (à l'instar d'un gel, ou du ketchup).

Quelques études se sont intéressées à la caractérisation rhéologique de biomasse. Garcia-Bernet et al. (2011) ont développé une procédure expérimentale de mesure du seuil de contrainte sur digestat de déchets urbains en utilisant la technique du « slump test » avec l'utilisation d'un dispositif de laboratoire initialement mis en œuvre dans le secteur de production du béton. D'après cette étude, la taille des particules joue un rôle important car elle influence sur la force nécessaire pour déplacer la matière.

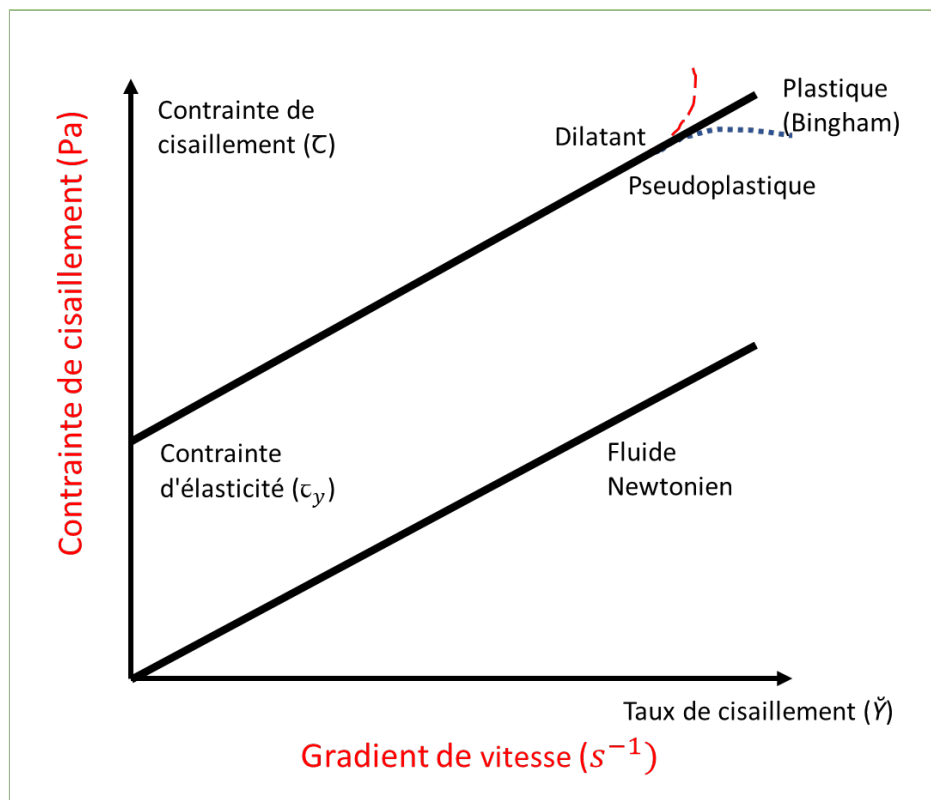


Figure 2—2. Principe théorique des propriétés rhéologiques.

Pour les fluides newtoniens, le gradient de vitesse est proportionnel à contrainte de cisaillement (le facteur de proportionnalité s'appelle alors la viscosité, qui est constante) ; pour les fluides complexes, tels que les intrants ou les digestats, il existe un seuil de contrainte (Contrainte de cisaillement) en-dessous duquel le fluide ne se met pas en mouvement ; au-delà de ce seuil, l'évolution peut être soit linéaire, soit à pente décroissante (comportement rhéofluidifiant : la viscosité diminue avec la force appliquée) soit croissante (comportement rhéoépaississant, la viscosité augmente avec la force appliquée). Lorsque ces fluides sont en mouvement, la valeur de la viscosité évolue ensuite de manière

non-linéaire avec le gradient de vitesse. Une représentation couramment admise pour les milieux de digestion est le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\mu = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Équation 2}$$

Dans cette expression, μ est la viscosité, k est le coefficient de consistance et n est l'indice de rhéofluidification. La viscosité du milieu dépend donc du mode d'agitation (gradient de vitesse) ; pour des conditions d'agitation données, on parle de viscosité apparente. Cette propriété est illustrée sur la Figure 2—3 : aux faibles vitesses de rotation, la viscosité devient très élevée, notamment pour les fluides à fort seuil de contrainte.

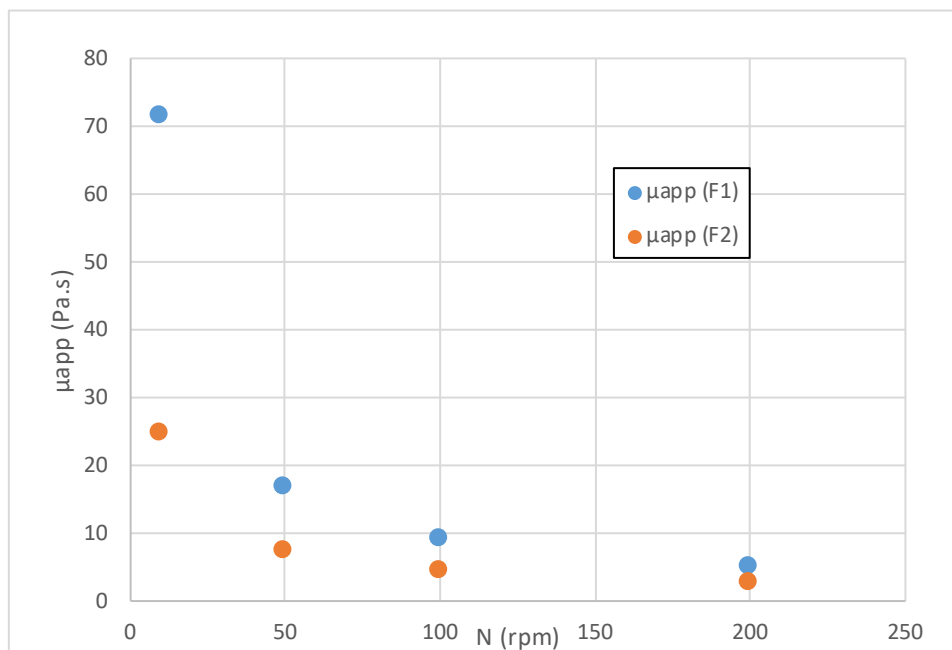


Figure 2—3. Evolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de rotation de l'agitateur pour un fluide à fort seuil de contrainte F1 (200 Pa) et à faible seuil F2 (20 Pa).

L'utilisation d'un rhéomètre classique nécessite un pré-conditionnement des particules (broyage à tailles très réduites) ce qui limite leur usage pour identifier l'influence d'opérations de prétraitements mécaniques. Ainsi, Hreiz et al., (2017) ont réalisé des travaux de caractérisation rhéologique sur des digestats issus de la méthanisation de lisiers, de fumiers et de paille en utilisant un rhéomètre. Il s'agissait d'un rhéomètre AR-G2 (TA Instruments, U.S.A.) équipé d'une géométrie de type mélangeur, et d'un ruban hélicoïdal (HR) plongeant dans un récipient cylindrique. Les auteurs reportent les difficultés rencontrées pour la réalisation de telles mesures. Au regard de la diversité des biomasses (composition, teneurs en matières fibreuses, siccité, etc..), il n'existe pas encore de protocole standardisé pour caractériser leurs propriétés rhéologiques.

Dans la mesure où il est difficile d'obtenir l'ensemble des caractéristiques rhéologiques, des méthodes pratiques, pouvant être facilement mises en œuvre sur le terrain sont proposés dans ce travail. Le test d'affaissement au Cône d'Abrams et le test en entonnoir (V-funnel) mis en œuvre pour la détermination

de la consistance des bétons frais ont été adaptés pour tester des biomasses. Afin de suivre une procédure méthodologique qui permette une caractérisation des propriétés rhéologiques, plusieurs types des intrants ont été utilisés (Fumiers bovins, fumiers équin, ensilage de maïs, etc.). De plus, un lot d'intrants (fumiers bovins) a été également analysé avec un rhéomètre de grandes dimensions dédié aux systèmes de méthanisation agricole (RGDS).

Sur la base de la grande variabilité des teneurs de matière sèche des intrants (16-60%_{MS}), les biomasses testées ont été préalablement mélangés avec de la boue digérée provenant de la station d'épuration des eaux usées de La Feyssine, Lyon, France (2,5-3%_{MS}). En effet, les produits (avant ou après prétraitement) ne permettent pas d'obtenir une réponse directe de leurs propriétés lors de ces tests : soit ils sont trop épais (pas d'effondrement / pas d'écoulement) (Figure 2—4), soit ils sont trop fluides (étalement / écoulement trop rapide). De ce fait, afin d'avoir une meilleure compréhension des propriétés rhéologiques, les intrants ont été donc ajustés à une teneur en matière sèche de comprise entre 10 et 20%. Cet ajustement a permis d'obtenir des mesures expérimentales exploitables et de définir la gamme de validité de ces méthodes rapides. Toutes les expériences ont été conduites en *triplicata*. Le Tableau 2-2 ci-dessous précise la gamme de validité des méthodes rapides sur la base des biomasses étudiées.

Tableau 2-2. Gamme de validité des mesures en %MS pour le Cône d'Abrams et V-Funnel.

Substrat	Méthode	
	Cône d'Abrams	V-Funnel
Fumiers bovins	8 à 16% MS	9 à 12% MS
Fumiers équin	10 à 12% MS	12% MS *
Ensilage	7 à 14% MS	7% MS *
Ensilage + Fumiers bovins	8 à 16% MS	8 à 10% MS

* : Gamme de validité pour des substrats uniquement broyés.



Figure 2—4. Essais d’effondrement avec le cône d’Abrams. Substrat : fumiers bovins.

2.3.1.3.1 Mesure du seuil de contrainte

La mesure du seuil de contrainte a été effectuée avec un cône d’Abrams. La procédure suivie se base sur la norme PR NF EN 12350-2 utilisée pour les bétons frais. Le principe du test d’effondrement est illustré par la Figure 2—5. Le test consiste à ajouter le substrat dans un cône ou cylindre en métal de volume défini (hauteur : 30 cm, base : 20 cm, partie supérieure : 10 cm) et à mesurer la hauteur de son effondrement lorsqu’on retire le cône. Le cône est préalablement rincé avec de l’eau. Le substrat est ajouté en trois couches. Chaque couche est tassée 25 fois selon la procédure. Une fois le cône rempli, il est soulevé manuellement et la hauteur est mesurée avec la règle qui accompagne l’appareil.

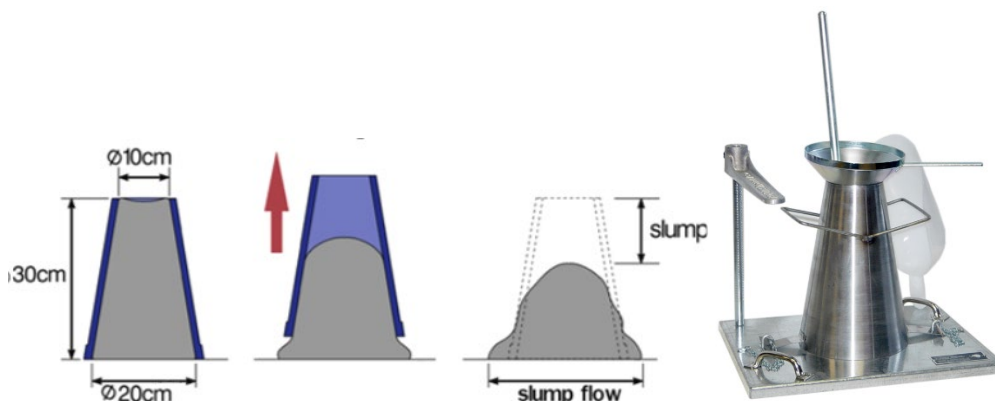


Figure 2—5. Principe de mise en œuvre du test d’effondrement – Slump test.

La hauteur de l’effondrement est fonction du seuil d’écoulement selon l’équation suivante (*Pashias et al. 1996*) :

$$s' = 1 - 2\tau'_y [1 - \ln(\tau'_y)] \quad \text{Équation 3}$$

Où :

$s' = s/H$ Hauteur d'effondrement sans dimensions ;

$\tau'_y = \tau_y/\rho gH$ Seuil de contrainte sans dimensions ;

$H = 30 \text{ cm}$ Hauteur du cône ;

$H_0 =$ Hauteur de la section non affaissée ;

$s =$ Hauteur d'effondrement (cm).

Les essais sont réalisés à 20°C.

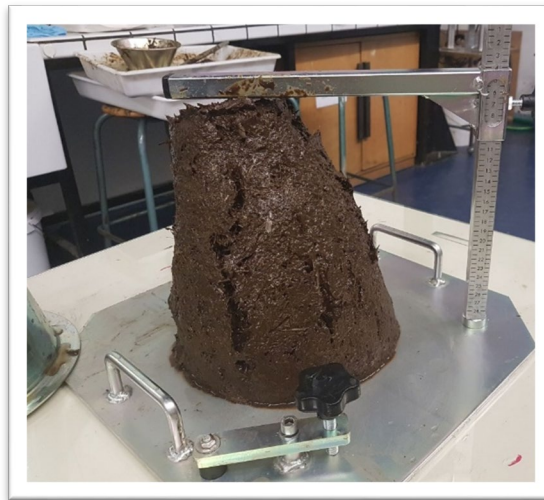


Figure 2—6. Slump test. Substrat : fumiers bovins.

2.3.1.3.2 Mesure de la viscosité apparente

Pour la mesure de la viscosité apparente, nous avons utilisé un dispositif normalisé, l'entonnoir en V (V-funnel, Figure 2—7). Cet appareil d'un volume de 10 L en acier inoxydable est conçu pour mesurer l'écoulement du béton frais selon la norme NF EN 12350-9. L'entonnoir est préalablement rincé à l'eau, et ensuite rempli avec le substrat de masse connue. Le temps d'écoulement total du produit est mesuré à partir de l'ouverture de la trappe située à la base de l'appareil.

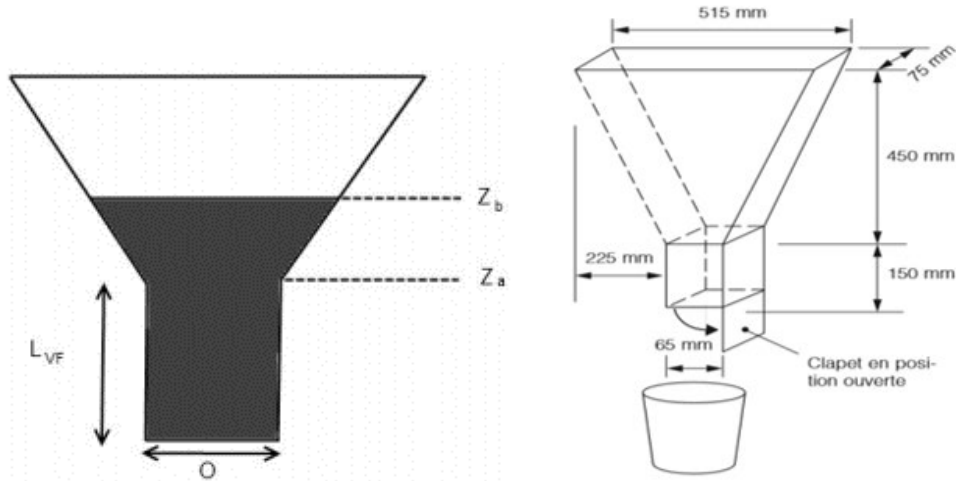


Figure 2—7. Spécifications des dimensions du dispositif V-funnel.

La viscosité apparente η_{app} ainsi que le gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont calculés par les relations ci-dessous à partir de la mesure du temps d'écoulement (Mokéddem, 2012).

$$dP_{moyenne} = \frac{\rho g(z_b - z_a)}{2} \quad \text{Équation 4}$$

$$\eta_{app} = \frac{dP_{moyenne} t_{VF} O^4}{24 L_{VF} V_{VF}} \quad \text{Équation 5}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{6 V_{VF}}{t_{VF} O^3} \quad \text{Équation 6}$$

Où

dP : différence de pression moyenne entre l'entrée et la sortie de la partie en V du V-Funnel (Pa) ;

t_{VF} : temps d'écoulement (s) ;

L_{VF} : Longueur de la partie tubulaire (m) ;

O : Dimension de l'ouverture du V-funnel (m) ;

V_{VF} : Volume du V-Funnel (m^3) ;

$z_b - z_a$ Hauteur de la partie en V (m).

2.3.1.3.3 Mesure avec un rhéomètre de grande dimension

Nous avons eu accès ponctuel à un dispositif rhéométrique dédié aux milieux biologiques denses et pailleux, développé spécifiquement par le Laboratoire Rhéologie et Procédés de l'université Grenoble Alpes, et propriété de la société Arkolia Energies (Mudaison, Hérault, région Occitanie). Il s'agit d'un rhéomètre cylindrique rotatif (volume : 54 L) dénommé RGDS (Rhéomètre de Grande Dimension pour Substrats) décrit plus en détail dans la thèse de Ruys (2017).

Brièvement, ce rhéomètre est composé d'une pale de scissomètre utilisée pour la mesure du seuil de contrainte, et d'une pale à ailettes pour la viscosité apparente. La hauteur du rhéomètre est de 50 cm et son diamètre interne 37 cm. Sa vitesse de rotation maximale est de 300 rpm.

Cet appareil permet d'une part de mesurer des seuils de contrainte et, d'autre part, d'obtenir des rhéogrammes afin de comparer simultanément, sur quelques échantillons, ces données avec les mesures fournies par les méthodes rapides. La Figure 2—8 ci-dessous compare les valeurs obtenues du seuil de contrainte en utilisant le cône d'Abrams avec celles obtenues à partir des mesures effectuées par le RGDS avec des fumiers bovins.

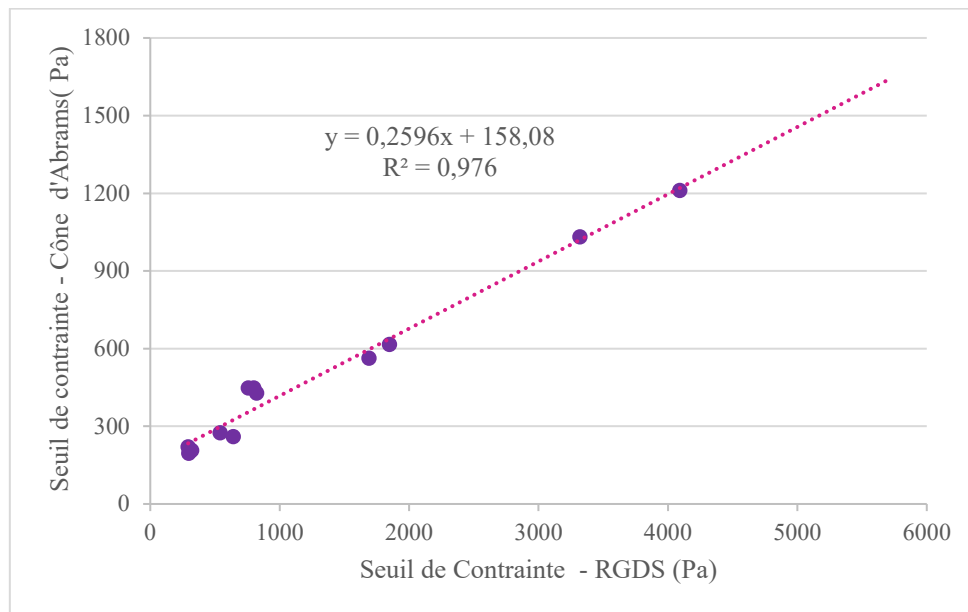


Figure 2—8. Seuil de contrainte obtenu par "Cône d'Abrams" vs "RGDS"

Par rapport au seuil de contrainte, le coefficient de corrélation a été de 0,976. Cependant, si les deux mesures sont proportionnelles, elles sont très différentes car le RGDS donne des valeurs bien plus élevées. Malgré cet écart, la méthode du cône d'Abrams est avantageuse car elle peut facilement être mise en place dans un site de méthanisation, même si la valeur absolue donnée doit être relativisée.

La Figure 2—9 illustre le rhéogramme obtenu sur des fumiers bovins broyés à 10%MS. Le seuil de contrainte en fonction du gradient de vitesse sont représentés avec l'utilisation du RGDS. Le comportement du mélange est conforme à celui du modèle de Herschel-Bulkley, lequel signe la nature pseudo-plastique des substrats de type lignocellulosiques comme les fumiers bovins. La valeur de n obtenue a été égal à 0,3 (Tableau 2-3). La gamme des valeurs de n reportés dans les publications scientifiques est de 0,11 à 0,45 (Schneider and Gerber, 2020).

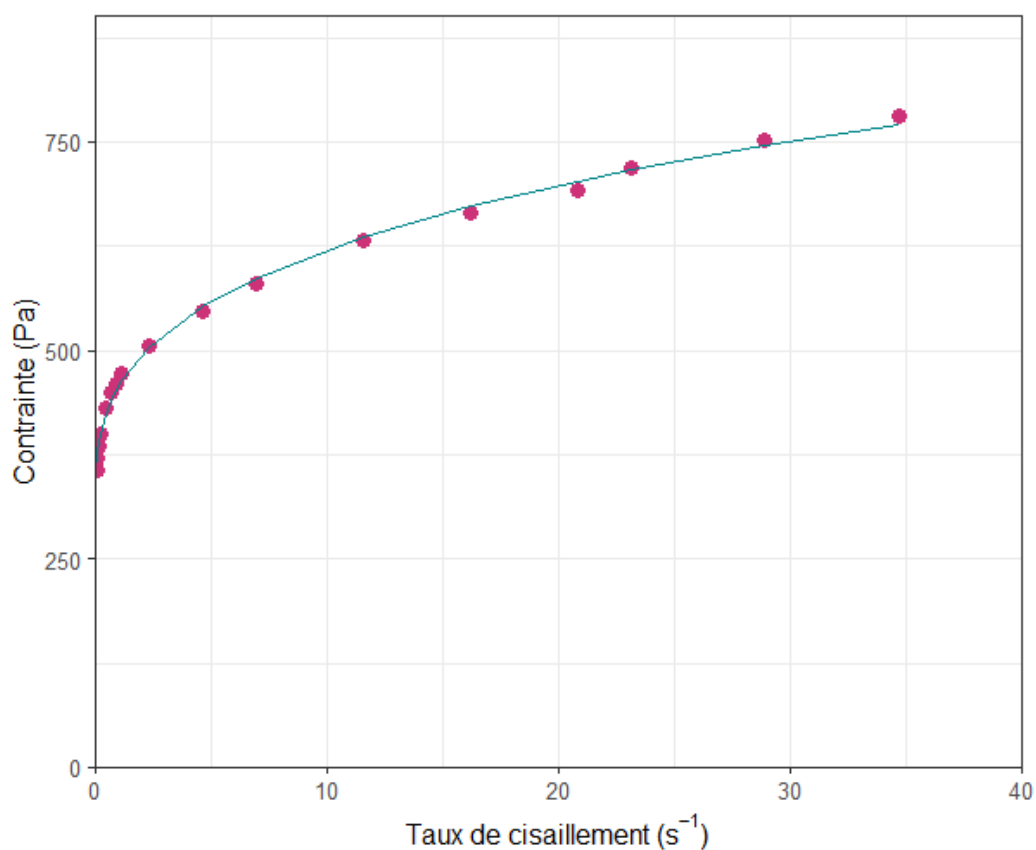


Figure 2—9. Rhéogramme de fumiers bovins broyés (FB5). (•) Points expérimentaux (-) Modèle.

La Figure 2—10 représente la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement et les points expérimentaux de la viscosité apparente et le taux de cisaillement obtenus lors de l'utilisation de la méthode rapide de V-Funnel pour des fumiers bovins broyés à 10%_{MS}.

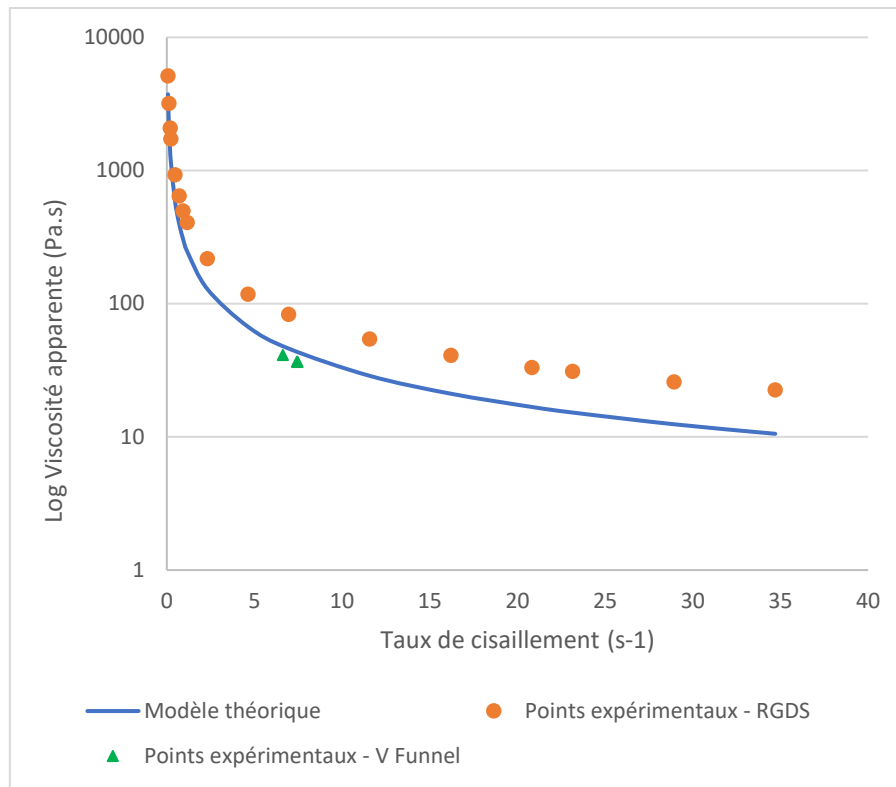


Figure 2—10. Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement mesuré par le RGDS et par le V-Funnel.

En matière des mesures effectuées de la viscosité apparente avec les deux dispositifs utilisés, les résultats obtenus avec le V-Funnel sont inférieures à 40% par rapport à ceux obtenus avec le RGDS.

Tableau 2-3. Comparaison des résultats de la détermination de la viscosité apparente avec le RGDS et le V-Funnel.

Méthode RGDS				
Nature de Substrat	MS (%)	Y [s ⁻¹]	μ _{app} (Pa.s)	Paramètres K (Pa.s) ; n
Fumiers bovins broyés	10	6,94 (De 0,07 à 34)	83,43	K = 164,15 n=0,3
Méthode de V-Funnel				
Nature de substrat	MS (%)	Y [s ⁻¹]	μ _{app} (Pa.s)	Paramètres K (Pa.s) ; n
Fumiers bovins broyés	10	7,46	36,5	-
		7,41	36,8	-
		6,6	41,2	-

2.4 Caractérisation de la matière organique

2.4.1 Procédure d'analyse des échantillons

Les prélèvements effectués obéissent à un protocole permettant l'obtention de quantités représentatives et l'évaluation avant et après prétraitement. Un sous-échantillon de près de 2 kg_{MH} est préparé pour la mise en œuvre du protocole de caractérisation de la matière organique décrit dans la Figure 2—11. La procédure est basée sur un test de lixiviation de la matière brute au contact d'un volume d'eau. 500 g_{MH} sont dédiés aux analyses de la matière brute, 500 g_{MH} pour les essais de lixiviation et 1 kg_{MH} d'échantillon est conservé par congélation (-18°C) en cas de nécessité de reprise d'essai.

Ce test de lixiviation est effectué avec un rapport eau/MS de 10:1 pendant 2h sous une agitation constante par retournement (10 rotations/min). La séparation des phases est obtenue par centrifugation (5000 G, 10 min, température ambiante) suivie d'une filtration sur filtre en verre 1,2 µm. Enfin, la phase particulaire a été séchée à 70 °C jusqu'à poids constant et broyée à 2 mm de longueur théorique. Les échantillons bruts/solubles d'une part, et particulaires d'autre part, sont stockés à +4°C et -18°C, respectivement, avant analyse. Les analyses réalisées sur chaque échantillon sont les suivantes :

- Echantillon brut : teneur en matière sèche (MS), matière volatile (MV) et potentiel bio-méthanogène (PBM) ;
- Phase soluble : MS, MV, pH, sucres solubles, acides gras volatiles (AGV), azote Kjeldahl (NTK) et ammonium (N-NH₄), demande chimique en oxygène (DCO), potentiel bio-méthanogène (PBM) ;
- Phase particulaire : MS, MV, NTK et DCO.

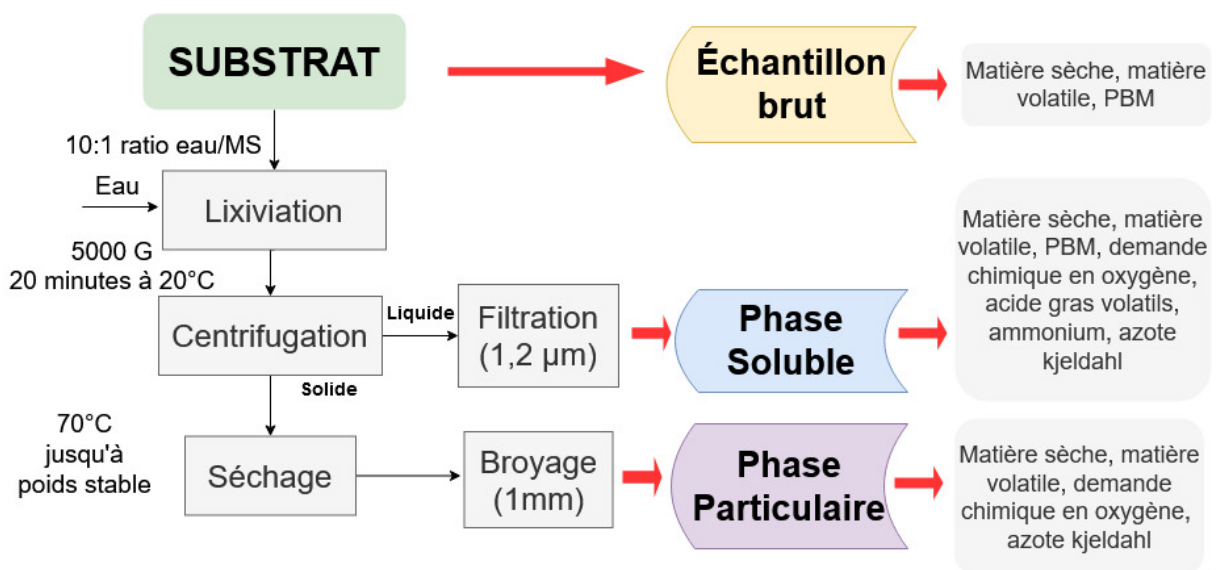


Figure 2—11. Procédure de caractérisation de la matière organique.

2.4.2 Modes opératoires des techniques analytiques

2.4.2.1 Détermination des teneurs en matière sèche et matière volatile

Les mesures de la MS et MV sont indispensables dans la méthanisation avant toute expérimentation, étant donné que les résultats sont généralement exprimés soit par rapport à la masse de matière sèche, soit par rapport à la masse de matière volatile de l'échantillon.

Les teneurs en matière sèche et matière volatile sont mesurées en *triplicata* selon la norme (NF ISO 11465, 1994). De 5 à 80 g d'échantillon de matière fraîche (selon l'hétérogénéité du substrat) sont pesés dans des coupelles aluminium et placés dans un four à 105°C pendant 24 heures. Cette durée permet d'évaporer l'eau du substrat. Les échantillons sont refroidis à température ambiante dans un dessiccateur, puis pesés. La teneur en matière sèche correspond à la différence de masses avant et après séchage. Pour la détermination de la matière volatile, les échantillons secs sont placés dans un four de calcination à 550°C pendant deux heures. La différence de masses avant et après calcination correspond à la teneur en MV dans l'échantillon exprimée en pourcentage de masse sèche.

Par ailleurs, dans le cas de la matière ensilée prélevée, une correction aux valeurs trouvées de la matière sèche a été effectuée. Cette correction est nécessaire en raison des pertes de composés organiques volatils (notamment les AGV) lors du séchage. Elle est effectuée en tenant en compte les coefficients de volatilisation suggérée par Porter and Murray (2001) à 100°C selon l'équation suivante :

$$MS_c = MS_{NC} + 0,375AL + 0,892AGV + 0,975Alcools + 0,987 NH_3 - H \quad \text{Équation 7}$$

Où

MS_c : Matière Sèche corrigée [g/g_{MH}],

MS_{NC} : Matière Sèche non corrigée [g/g_{MH}],

AL : Concentration en acide lactique [g/g_{MH}],

AGV : Somme de la concentration des acides gras volatils (Acide acétique, formique, butyrique, propionique, valérique et caproïque) [g/g_{MH}],

Alcools : Concentration en éthanol, méthanol, butanol (non mesurés) [g/g_{MH}],

NH_3-H : Concentration en ammonium [g/g_{MH}],

g/g_{MH} : Grammes d'échantillon de matière humide.

Le calcul est également effectué pour la détermination de la matière volatile en changeant la MS par la MV.

2.4.2.2 Détermination du pH

Le pH est déterminé dans la phase soluble mélangé préalablement des échantillons par un appareil Consort C3020 avec une électrode de pH SP10B. La mesure est effectuée en *triplicata*.

2.4.2.3 Analyse des AGV et des sucres solubles

L'analyse des AGV et des sucres solubles est effectuée dans la phase soluble des échantillons après lixiviation et filtration à 0,45 µm. Elle est réalisée par chromatographie liquide à haute performance (CLHP - Module 1 plus, Waters) équipée d'une colonne Supelcogel™ C610H (300 x 7,8 mm, Sigma-Aldrich), avec des détecteurs à indice de réfraction (RID) et UV, avec une solution aqueuse de H₃PO₄ 0,1%(V/V) comme solvant à un débit de 0,5 mL/min. Le détecteur UV (210 nm) est utilisé pour la détermination des sucres solubles et le détecteur RID pour la détermination de la concentration des acides lactique et formique.

Les AGV restants tels que les acides acétique, propionique, butyrique, valérique et caproïque ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu Corp.) équipée d'une colonne capillaire en silice fondue greffée dite HP-FFAP (30 m x 0,25 mm, Agilent Technologies), d'un détecteur d'ionisation de flamme (FID) et de gaz vecteur H₂.

La concentration totale en sucres solubles utilisée par la suite correspond à la somme des concentrations en glucose, xylose, galactose, mannose, arabinose et cellobiose, exprimée en équivalent DCO. De la même manière, la concentration totale d'AGV correspond à la somme des concentrations des acides lactique, formique, acétique, propionique, butyrique, valérique et caproïque, exprimée en DCO.

2.4.2.4 Dosage de l'azote Kjeldahl et ammonium

Ce dosage a été fait par une méthode type Kjeldahl, selon la procédure décrite dans la norme NF EN 25663 et ISO 5663. Le principe du dosage est basé sur la transformation de l'azote en une espèce quantifiable. Cette analyse se déroule en trois étapes : 1) la minéralisation de l'azote sous forme d'ammonium (sulfate d'ammonium) par réaction entre l'échantillon et l'acide sulfurique à ébullition (400°C) en présence d'un catalyseur qui a par objectif élever le point d'ébullition du mélange ; 2) la distillation de ce minéralisât est effectué en présence d'un excès de soude afin d'obtenir de l'ammoniac. NH₃ est entraînée par de la vapeur et récupéré par condensation dans un erlenmeyer. NH₃ condensé réagit avec l'acide borique présent initialement dans l'erlenmeyer ; 3) la solution finale est titrée avec HCl. Le taux d'ammonium libre est quantifié à partir de la distillation de l'échantillon sans passer par l'étape de minéralisation.

2.4.2.5 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Deux mesures de la DCO sont effectuées sur chaque matrice solide étudiée : une mesure a été réalisée sur la phase soluble et une autre sur la phase particulaire obtenue après centrifugation, filtration et

séchage des échantillons à 70°C pendant trois jours jusqu'à poids constant. Le principe de la détermination de la DCO est l'oxydation chimique à chaud (2h, T = 120°C) de la matière organique au dichromate de potassium en excès et en présence d'acide sulfurique, selon la méthode *Walkley-Black*. La DCO est déterminée par mesure de l'absorbance avec un spectrophotomètre DR1900 HACH. La DCO de la phase particulaire est mesurée selon la norme ISO 14235, 1998.

2.4.2.6 Détermination du potentiel bio-méthanogène (PBM)

Le test de Potentiel Bio-méthanogène PBM (ou BMP en anglais) permet de déterminer le potentiel maximal de production de méthane d'un substrat organique. En effet, cette production correspond à une mesure de biodégradation anaérobie de la matière organique aux conditions optimales. L'intérêt de cette analyse est l'évaluation de la production de méthane avant et après prétraitement. De ce fait, une mesure de potentiel bio-méthanogène est effectuée à la fois sur l'échantillon brut et sur sa partie soluble. Cela permet, par bilan matière, de remonter à la fraction du PBM provenant de la fraction de matière organique soluble et ainsi de quantifier la solubilisation de la matière organique biodégradable.

Les tests sont effectués en *triplicata* selon les recommandations fournies par le groupe de travail international sur l'harmonisation des protocoles de potentiel bio-méthanogène (Holliger et al., 2016). Des flacons en verre de 2 L ont été utilisés pour les échantillons bruts et 0,250 L pour les fractions solubles. Un rapport de $MV_{substrat}/MV_{inoculum}$ de 0,5 est respecté pour tous les substrats. L'inoculum utilisé provient de la station d'épuration des eaux usées La Feyssine, Lyon, France. Il s'agit de la boue digérée à environ 2,5-3% de MS et 65-70% de MV. De même, un volume de solution minérale a été ajouté pour atteindre 60% du volume total du flacon. Cette solution contient des éléments essentiels au développement microbien tels que certains métaux afin d'assurer éléments spécifiques et réduire les éventuels écarts de pH. Elle a été préparée conformément aux recommandations de la norme internationale ISO 11734, 1995.

Une fois les flacons remplis, ils sont purgés avec un mélange N_2/CO_2 (80/20%V) pendant environ 5 minutes afin de chasser l'oxygène initialement présent. Ensuite, les flacons sont hermétiquement fermés et incubés dans une pièce thermostatée à 35°C. La production de méthane est quantifiée par la méthode manométrique. La pression est mesurée régulièrement avec un manomètre de précision Digitron. Lorsque la pression dépasse 1200hPa, le biogaz est évacué. La composition du gaz est analysée par micro-chromatographie gazeuse couplée avec un détecteur par conductivité thermique (GC-TCD), Agilent 3000. Des colonnes Molsieve 5A (14 m de longueur, taille des pores : 5 Å) et PoraPlot A (10 m de longueur, 0,320 mm de diamètre interne) sont utilisées comme phases stationnaires pour la GC-TCD, avec de l'argon et de l'hélium comme gaz vecteurs, respectivement. Lorsque la production de méthane atteint 1% de la production totale de méthane durant trois jours consécutifs, les analyses sont arrêtées. La production de méthane corrigée par la production des témoins (inoculum seul) est exprimée par

rapport à la quantité de matière volatile introduite correspond au potentiel bio-méthanogène (NmLCH₄/g_{MV}).

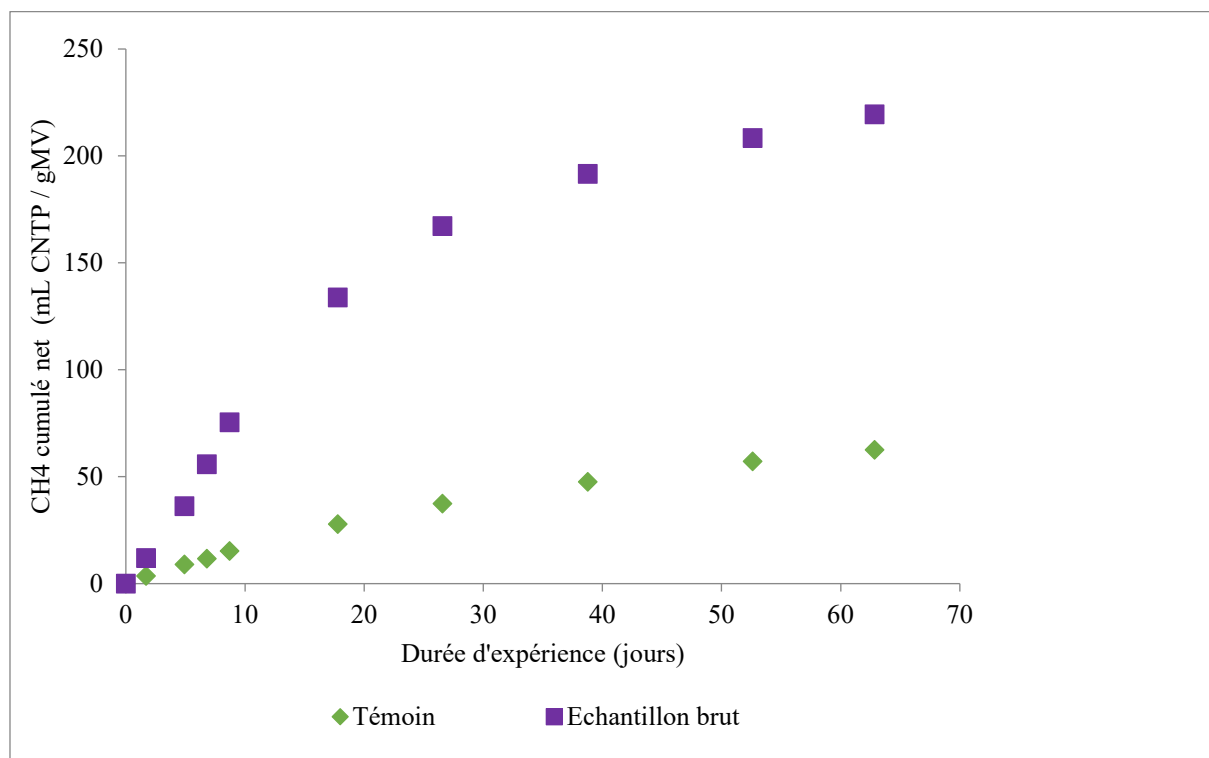


Figure 2—12. Production de CH₄ cumulée net d'un échantillon et du témoin.

Afin d'évaluer la cinétique de la production de méthane, les données expérimentales des essais de PBM ont été ajustées à l'équation suivante :

$$V_{CH_4} = V_{max}(1 - e^{-kt}) \quad \text{Équation 8}$$

Où,

V_{CH_4} : Volume de méthane produit (NmLCH₄/g_{MV}) ;

t : Temps (j) ;

V_{max} : Volume maximal de méthane produit (équivalent à la valeur de PBM expérimental) ;

k : Constante de vitesse de la production de CH₄, supposée du premier ordre (j⁻¹).

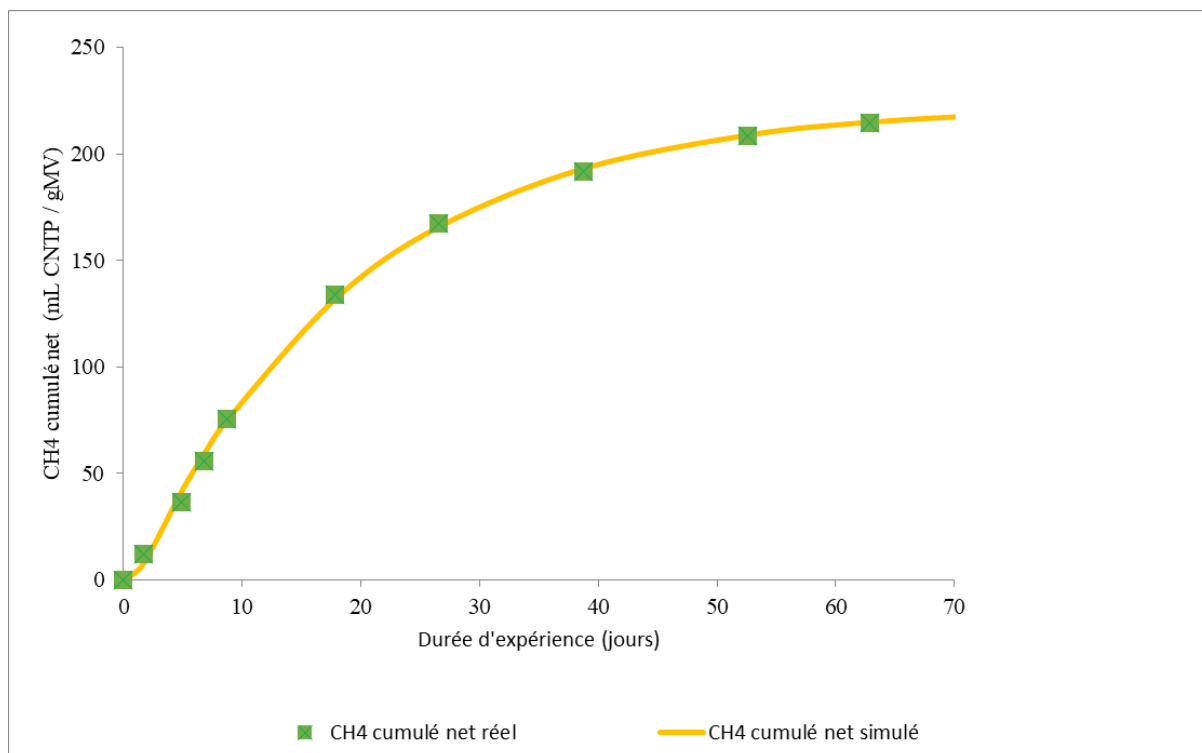


Figure 2—13. Production de CH₄ cumulée et simulation avec cinétique du premier ordre.

2.5 Synthèse des essais réalisés

Les essais réalisés au de cette étude sont présentés sur le Tableau 2-4. Les essais réalisés à l'échelle laboratoire en conditions contrôlées (broyage, malaxage, mixage) ont porté sur 2 types de fumiers bovins (codifiés FB1 et FB2), un ensilage (mélange maïs et triticales, E1), ainsi qu'un mélange Fumiers Bovins + Ensilage (FE1). Les essais sur site ont porté sur deux autres types de fumiers bovins (FB3 et FB4), ainsi que sur le même mélange fumier + ensilage FE1. De même, des essais portés sur des fumiers bovins (FB5) pour l'étude des propriétés rhéologiques.

Tableau 2-4. Présentation des essais de prétraitement mécanique réalisés au laboratoire et in situ.

Substrat	Type de prétraitement	Site/ Lieu	Code
Conditions contrôlées (échelle laboratoire)			
Fumiers bovins	Broyage simple	Mont du Lyonnais	FB1
	Malaxage		
	Mixage		
Conditions contrôlées (échelle laboratoire)			
Fumiers bovins	Broyage simple	Ennezat, Méthelec	FB2
Ensilage de maïs et triticales	Malaxage		E1

Substrat	Type de prétraitement	Site/ Lieu	Code
Fumiers bovins + ensilage (maïs et triticales)	Mixage		FE1
Etude in situ des équipements mécaniques			
Fumiers bovins	Broyeur à marteaux	Ferme La Bouzule	FB3
Fumiers bovins	Broyeur à marteaux	Ferme (ND)	FB4
Fumiers bovins + ensilage (maïs et triticales)	Broyeur à chaines	Site Méthelec, Ennezat	FE1
Etude des propriétés rhéologiques			
Fumiers bovins	Broyage simple	Mont du Lyonnais	FB5

Les conditions initiales de chaque substrat sont présentées dans le Tableau 2-5:

Tableau 2-5. Propriétés physico-chimiques initiales des intrants.

Code	MS (% matière humide)	MV (% _{MS})	pH	DCO (mg/g _{MV})	PBM (mL/g _{MV})	k (j ⁻¹)
Echantillons étudiés à l'échelle laboratoire						
FB1	15,9±0,2	78,4±0,2	8,4	1260	210±11	0,056±0,005
FB2	29,9±0,1	78,6±0,6	8,3	1350	214±8	0,056±0,01
E1	16,03±0,1	83,9±0,4	5,6	1309	295±15	0,197±0,007
FE1	23,5±0,9	78,5±0,6	8,5	1180	180±5	0,070±0,009
FB5	16,8±0,08	82,9±0,01	nd	nd	nd	nd
Echantillons étudiés à l'échelle <i>in situ</i>						
FB3	19,6±1,0	88,4±0,9	8,23	1305	275±7	0,066±0,005
FB4	23,9±1,1	83,0±3,4	8,28	1215	199±15	0,055±0,004
FE1	23,5±0,9	78,5±0,6	8,5	1180	180±5	0,070±0,009

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

Les résultats de l'ensemble des effets des prétraitements mécaniques sont présentés dans ce chapitre. Il est divisé en trois parties. Tout d'abord, les effets des prétraitements mécaniques sur les propriétés physiques des substrats sont exposés. Ensuite les effets des prétraitements mécaniques sur les propriétés biochimiques puis les effets des prétraitements mécaniques sur la biodégradabilité sont décrits. Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus à l'échelle laboratoire suivi de ceux obtenus à l'échelle *in situ*. La section des discussions est organisée de la manière suivante : l'étude des corrélations entre les caractéristiques physiques et biochimiques et la cinétique de bioconversion et le potentiel biométhanogène ; l'identification des fonctionnalités des prétraitements mécaniques étudiées à l'échelle laboratoire ; et leur comparaison avec les effets par les prétraitements *in situ*. Finalement, un bilan de consommation énergétique est proposé. Les annexes 3 et 4 (*cf.* page 180 et 195, respectivement) présentent les résultats publiés sous forme d'articles.

Pour rappel, la nomenclature des échantillons étudiés est la suivante :

- FB1 : Fumiers bovins collectés à Mont du Lyonnais ;
- FB2 : Fumiers bovins collectés à Ennezat ;
- FB3 : Fumiers bovins collectés à La Bouzule, Nancy ;
- FB4 : Fumiers bovins collectés dans une ferme (Confidentielle) ;
- FB5 : Fumiers bovins collectés à Mont du Lyonnais ;
- E1 : Ensilage collecté à Ennezat ;
- FE1 : Mix fumiers bovins et ensilage collecté à Ennezat.

Les prétraitements appliqués à l'échelle laboratoire :

- ST : Sans traitement ;
- B : Broyage ;
- BM : Broyage + Malaxage ;
- BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage ;

Les prétraitements à l'échelle *in situ* :

BM1 : Broyeur à marteaux (1)

BM2 : Broyeur à marteaux (2)

BC : Broyeur à chaînes.

Des autres caractéristiques des substrats et des prétraitements étudiés sont présentées dans le Chapitre II section 2.5, page 87.

3.2 Effets de prétraitements sur propriétés physiques

3.2.1 Réduction de la taille de particules

Afin de vérifier la réduction de taille de particules grâce à l'effet des prétraitements mécaniques, il est d'abord nécessaire d'analyser les intrants initiaux avant le prétraitement. En effet, chaque substrat a sa propre distribution de taille de particules, à la présence plus ou moins abondante de fibres (les pailles pour les fumiers, par exemple), au site où il a été collecté, au mélange effectué, etc. De ce fait, la taille des fibres initiales est décrite puis, l'incidence des prétraitements mécaniques au regard de celles-ci.

La Figure 3—1 de la page suivante présente l'évolution de la distribution de la taille des particules observée en fonction des prétraitements mécaniques réalisés à l'échelle laboratoire.

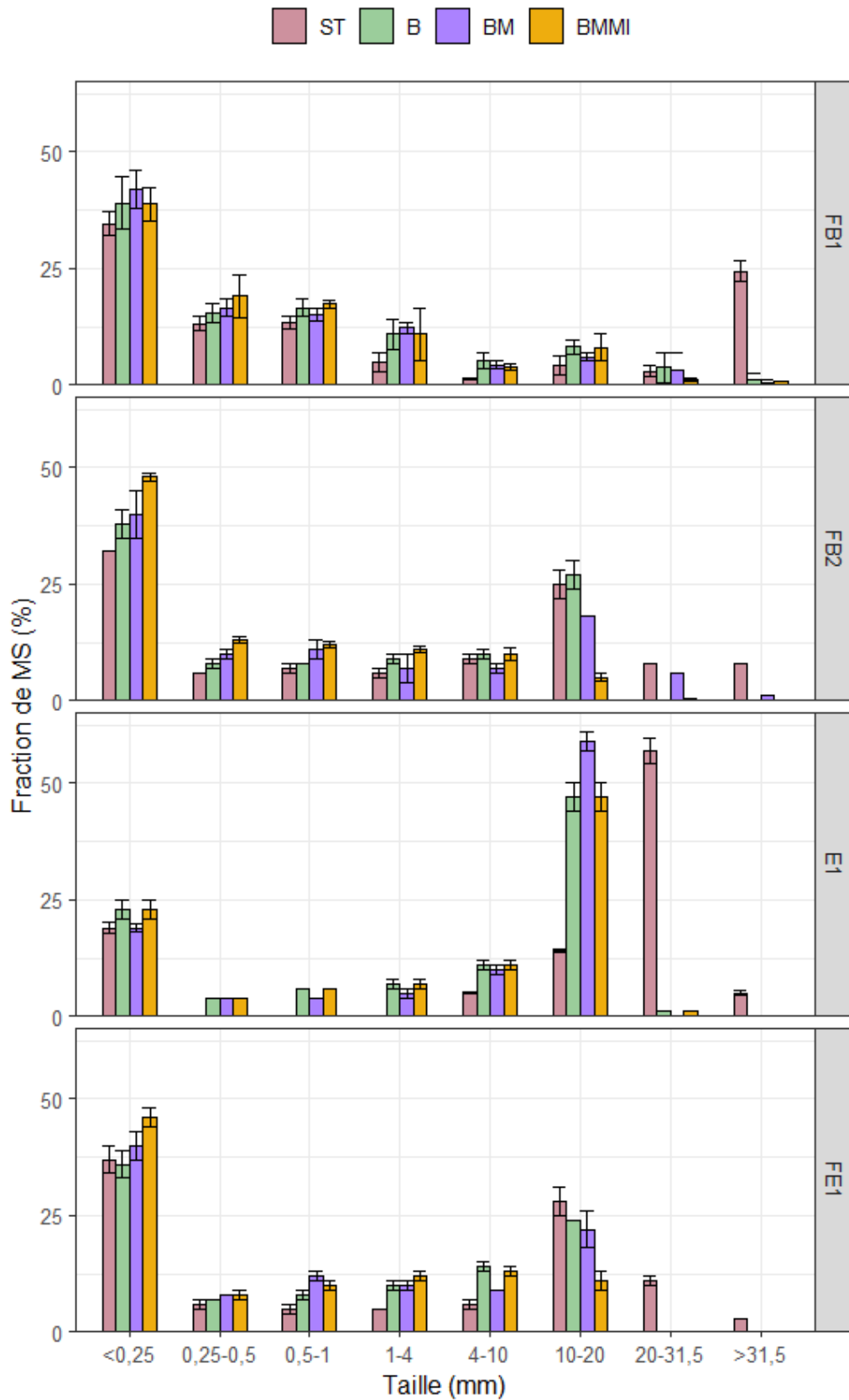


Figure 3—1. Réduction de la taille de particules des échantillons étudiés à l'échelle laboratoire.

Ainsi, pour les lots de fumiers bovins (FB1) et (FB2) issus de deux sites différents, les fractions de taille initiale sont spécifiques pour chaque lot. Une fraction très importante de fibres grossières ($>31,5$ mm) est présente dans FB1. Pour FB2, la plupart de fibres sont comprises entre 10-20 mm. Pour les deux lots, les fibres inférieures à 0,25 mm représentent 30% de la matière sèche. Les autres fractions mesurées (0,25-10 mm) sont moins représentatives. Malgré les différences de caractéristiques initiales observées dans ces deux intrants, la réduction de taille des fibres est similaire pour les opérations mécaniques testées au laboratoire. Il est observé une forte réduction des fibres les plus grossières vers des fibres plus fines, avec une augmentation de la fraction $<0,25$ mm de plus de 10%_{MS}. Une augmentation graduelle de la fraction 0,25-0,5 mm est constatée à l'issue des opérations de broyage, broyage + malaxage, et broyage + malaxage + mixage.

Pour matrice issue de l'ensilage (E1), la distribution de taille de particules est logiquement différente, la biomasse ayant préalablement broyé ou haché avant la mise en andain. La fraction majoritaire des particules présentes dans la matière ensilée correspond à la fraction 20-31,5 mm, correspondant à environ 50% environ de la MS. Les deux autres fractions les plus importantes sont la fraction 10-20 mm et la fraction $<0,25$ mm, respectivement 12 et 15%_{MS}.

Les opérations de prétraitement conduisent principalement à la réduction de la fraction 20-31,5 mm au bénéfice de la fraction 10-20 mm qui tend nettement à augmenter. L'effet mécanique de réduction de la taille des particules s'accompagne d'une augmentation des fractions 0,25 et 4 mm, augmentation observée lors de l'application des différents prétraitements. Toutefois, le broyage simple apparaît comme le prétraitement le plus efficace dans la réduction de taille des particules pour ce substrat.

Pour le mélange fumiers bovins et ensilage (FE1), les deux fractions de particules de taille majoritaires sont les fractions 10-20 mm et $<0,25$ mm correspondant chacune à 30% de la matière sèche. Les opérations de prétraitement conduisent à la disparition des fractions grossières ($>31,5$ mm et 20-31,5 mm) initialement présentes dans FE1. Les particules de « taille moyenne », comprises entre 10 et 20 mm, semblent également fortement impactées par les trois opérations de prétraitement, se traduisant par l'augmentation progressive des deux fractions les plus fines au cours des trois étapes.

L'effet des prétraitements mécaniques étudié à l'échelle de laboratoire sur la distribution des tailles de particules dépend des caractéristiques initiales des biomasses testées. Néanmoins, il existe une tendance de réduction de la taille des particules sur toutes les biomasses étudiées. Cette réduction est dépendante de la fraction granulométrique initialement majoritaire : les fractions majoritaires et >10 mm sont généralement les plus impactées. Un broyage simple permettra la réduction des particules grossières, quel que soit l'échantillon utilisé. Si le malaxage ne réduit pas la taille des particules, un écrasement ou un changement de leur forme peut être occasionné, avec une augmentation du pourcentage des fractions moyennes-petites avec ce prétraitement. Par ailleurs, le mixage augmente la quantité de particules « fines » <1 mm.

La Figure 3—2 présente la réduction de la taille de particules à l'échelle *in situ* de deux types de substrats, des fumiers bovins (FB3 et FB4) et un mélange de fumiers bovins et ensilage (FE1), ce dernier ayant été mélangé avec du digestat au cours du prétraitement sur site. Deux techniques de broyage sont ici comparées : broyage à marteaux et broyage à chaînes. Ainsi, deux différentes technologies de broyage à marteaux ont été utilisées avec la technique de broyage à marteaux (BM1 et BM2) appliquées aux fumiers bovins FB3 et FB4 respectivement. Le broyage à chaînes (BC) a été appliquée au mélange fumier + ensilage (FE).

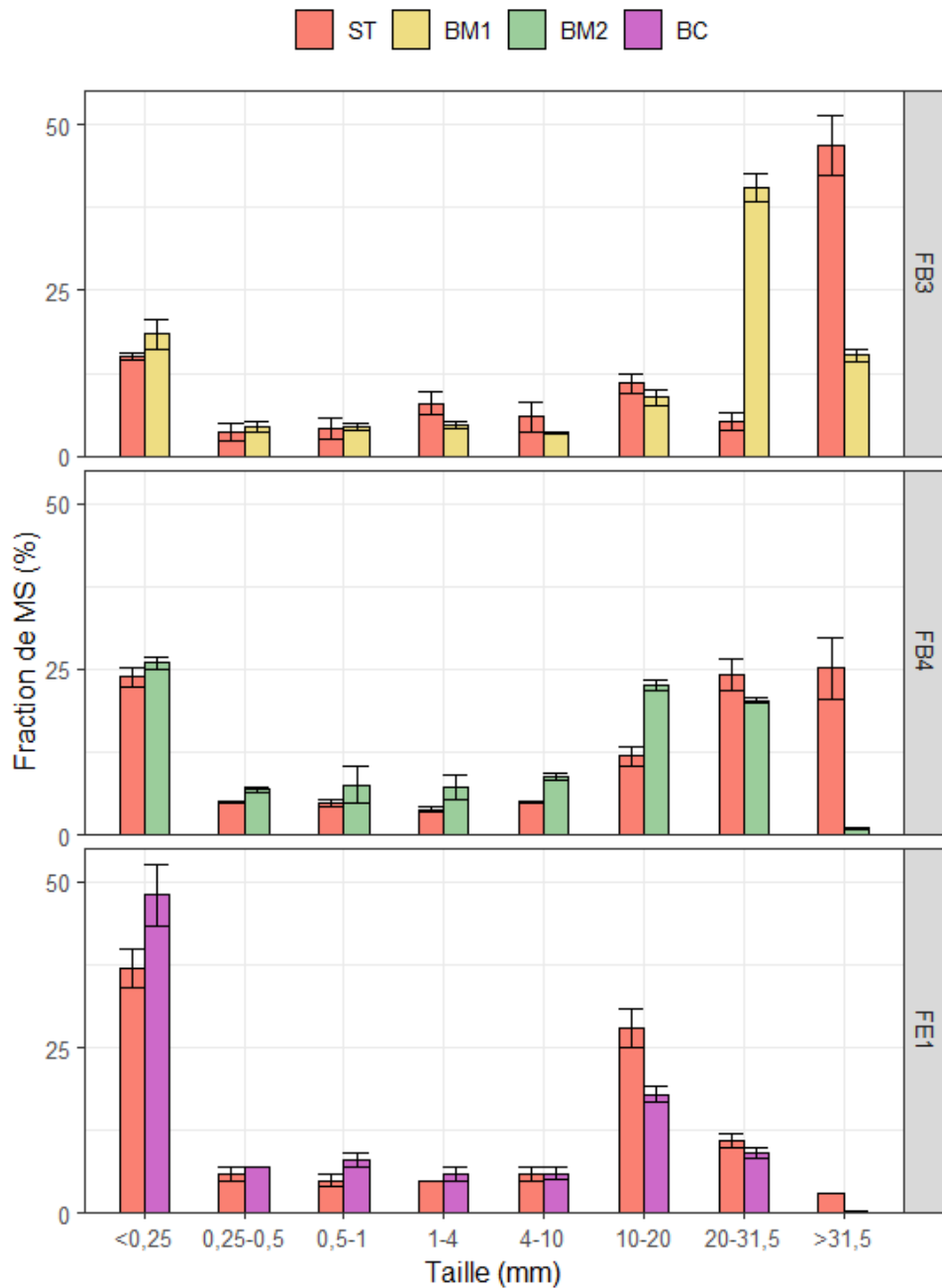


Figure 3—2. Réduction de la taille de particules des échantillons étudiés à l'échelle *in situ*. FB3 : fumier bovin, broyeur à marteaux 1 (BM1) ; FB4 : fumier bovin, broyeur à marteaux 2 (BM2) ; FE1 : mélange fumier + ensilage, broyeur à chaîne (BC).

Pour FB3, la fraction > 31,5 mm représente plus de 50% de la matière. Les deux autres fractions les plus importantes correspondent aux fractions 10-20 mm et < 0,25 mm, respectivement 11% et 15% de la matière sèche. Le prétraitement mécanique au broyeur à marteaux (BM1) de FB3 conduit à la baisse significative de la fraction > 31,5 mm (-30% MS), conduisant à la nette augmentation de la fraction 20-31,5 mm. Une très légère augmentation de la fraction < 0,25 mm est également constatée.

Dans le cas de FB4, les intrants présentent trois fractions majoritaires : < 0,25 mm ; 20-31,5 mm et > 31,5 mm, qui représentent chacune 25% de la matière sèche. En considérant ces caractéristiques initiales, le broyage est plus homogène, notamment dans les trois fractions les plus élevées. Les fractions les plus importantes après broyage sont : 20-31,5 mm, 10-20 mm et < 0,25 mm. Une légère augmentation de toutes les autres fractions étudiées est constatée (0,25- 0,5 mm ; 0,5-1,0 mm ; 1-4 mm ; 4-10 mm) avec le broyage. Certes, il s'agit d'un broyage à marteaux avec une autre technologie (BM2) à celle appliquée à FB3 (BM1). Ceci manifeste les différences d'interaction de la réduction de la taille de fibres de deux mêmes types de technique de broyage.

Par rapport aux deux substrats décrits précédemment, quelques différences peuvent être observées avec le mélange fumiers bovins et ensilage (FE1). La technique utilisée correspond à un broyeur à chaînes avec incorporation de matière digérée. Les fractions les plus importantes correspondent aux gammes 10-20mm (autour de 28%_{MS}) et < 0,5mm (autour de 40%_{MS}). La réduction la plus importante des particules est constatée pour la fraction < 0,25 mm, avec l'augmentation de 37% à 48%_{MS}. Cette augmentation des particules fines s'accompagne de la réduction des particules de tailles comprises entre 10-20mm (environ -10%). En revanche, la réduction des plus grosses particules (20-31,5 mm) est peu importante.

Comme pour les substrats prétraités au laboratoire, les caractéristiques initiales de chaque intrant ont une influence sur l'efficacité du broyage. Ici, de plus, le dispositif de broyage est également impactant. Par exemple, entre les deux broyeurs à marteaux, le broyage est plus homogène pour FB4 et il affecte toutes les gammes granulométriques des particules quantifiées. Pour FB3, le broyage permet principalement la réduction des particules « grossières ». Dans le cas de FE1, le broyage à chaînes améliore la fraction de fibres « fines ».

Ainsi, le comportement des prétraitements mécaniques *in situ* conduit vers la réduction des particules les plus « grossières » des substrats. De plus, le broyeur à chaîne augmente également la proportion de particules fines. La proportion des particules de taille intermédiaire sont peu modifiées, sans doute car elles sont affectées par deux mécanismes qui se compensent : leur propre réduction de taille (diminution) et la réduction de taille des fractions supérieures (augmentation).

Très schématiquement, nous pouvons résumer le fonctionnement des dispositifs de prétraitements mécaniques étudiés sur site avec ceux du laboratoire vis-à-vis de la granulométrie de la manière suivante :

- Les broyeurs à marteaux ont pour principal effet la diminution de la fraction de fibres grossières, selon un comportement s'apparentant à celui d'un broyage simple tel que nous l'avions étudié en laboratoire ;
- Le broyeur à chaîne combine l'effet de diminution des fibres grossières à celui de l'augmentation du nombre de fibres fines, qui est un marqueur analogue à celui observé pour le mixeur l'échelle laboratoire ; cet appareil contribue donc à la fois à la réduction en taille et à la déstructuration des fibres.

3.2.2 Capacité de Rétention en Eau

La capacité de rétention en eau (CRE) est la quantité d'eau qui reste liée à la biomasse hydratée après application d'une force externe (Raghavendra et al., 2006). La Figure 3—3 ci-dessous illustre l'influence des prétraitements mécaniques à l'échelle laboratoire sur la capacité de rétention en eau pour quatre biomasses, avant et opérations mécaniques : sans traitement (ST), broyage (B), broyage + malaxage (BM) et broyage + malaxage + mixage (BMMI). Les substrats testés sont des fumiers bovins (FB1, FB2), de l'ensilage (E1) et le mélange fumiers bovins et ensilage (FE1).

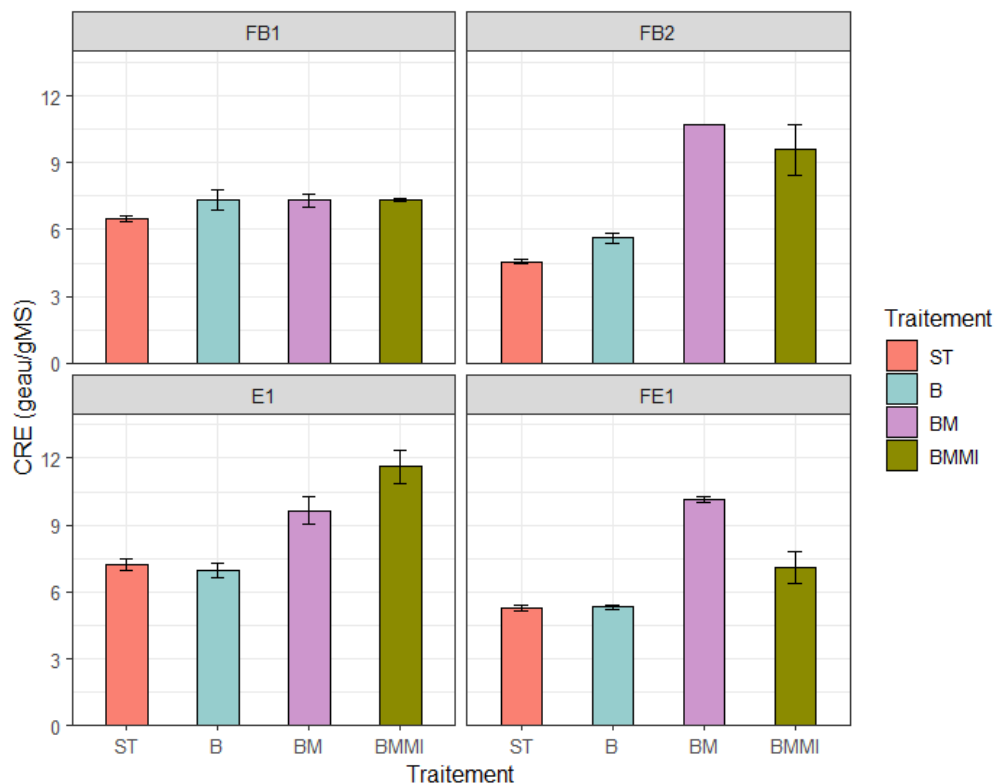


Figure 3—3. Capacité de rétention en eau des biomasses étudiées à l'échelle laboratoire.

Les valeurs brutes de CRE sont de 6 et 4,5 $\text{g}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{MS}}$ pour FB1 et FB2, 7 $\text{g}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{MS}}$ pour E1 et 5 $\text{g}_{\text{eau}}/\text{g}_{\text{MS}}$ pour FE1.

Les prétraitements mécaniques impactent la capacité de rétention en eau. Pour FB1 et FB2 la CRE augmente avec le broyage simple. Pour FB1 le malaxage et mixage ne changent pas la valeur de la CRE. Pour FB2, la CRE augmente significativement avec le malaxage. Le mixage n'a pas d'effet (ou un effet négatif dans le cas de FB2).

Par ailleurs, le broyage simple n'a pas d'influence significative sur la biomasse ensilée (E1), tandis que le malaxage a un effet plus remarquable. En considérant les caractéristiques de la taille des particules (présentée au paragraphe précédent), l'augmentation de la capacité de rétention en eau ne serait pas uniquement liée la diminution de la taille de particules mais aux caractéristiques intrinsèques du substrat, *via* une modification de leur porosité (Ju et al., 2013). Nous trouvons une tendance similaire pour FE1.

Globalement, la CRE est réduite lors du mixage. Ceci est probablement dû à la réduction de la taille des particules qui diminue la capacité absorbante de la matière organique. Ce résultat est cohérent avec ceux reportés par Dumas et al. (2015).

En général pour les prétraitements mis en place à l'échelle laboratoire, une augmentation de la CRE est constatée lors de l'étape de malaxage. Pour des substrats comme les fumiers bovins, cet effet est également observé avec un broyage simple.

La Figure 3—4 ci-dessous montre les effets des prétraitements mécaniques à l'échelle *in situ* sur la capacité de rétention en eau : broyage à marteaux (BM1 et BM2) de fumiers bovins (FB3 et FB4) et broyage à chaînes (BC) du mix d'ensilage et fumiers bovins (FE1).

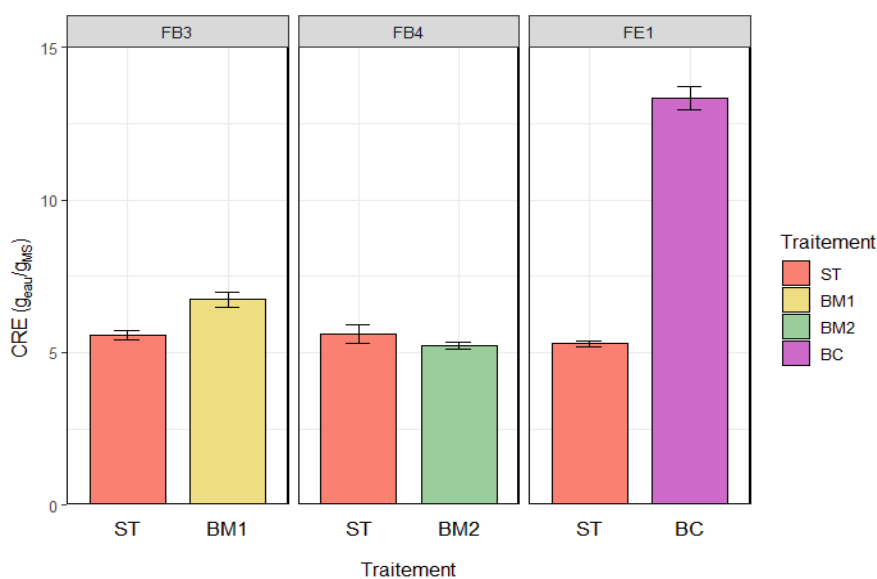


Figure 3—4. Capacité de rétention en eau des échantillons étudiés à l'échelle *in situ*. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes (BC).

A l'échelle *in situ*, l'effet des prétraitements mécaniques sur des substrats de type fumiers est variable. Pour FB3, une augmentation modérée de la CRE a été constatée ; au contraire de FB4, où aucun effet n'est observé. Cette différence peut être liée probablement à la quantité de paille présente ou de la nature intrinsèque des substrats. FB4 contenait principalement des particules plus petites que FB3. Pour FE1, la CRE est doublée et atteint des valeurs équivalentes à celles mesurées après l'étape de malaxage à l'échelle laboratoire.

En conclusion, les opérations de malaxage augmentent la CRE autour de 30% par rapport à la matière non traitée pour la plupart des substrats étudiés. Ce qui veut dire que l'écrasement des fibres voire la réduction des fibres plus fines facilite l'accessibilité de l'eau au substrat. La matière est donc capable de retenir plus d'eau, ce qui permet de favoriser l'accessibilité enzymatique (Karimi and Taherzadeh, 2016). Par contre, le mixage introduit des modifications excessives et une perte de porosité interne.

3.2.3 Propriétés rhéologiques

D'après la méthodologie proposée dans le Chapitre II, les propriétés rhéologiques des substrats non traités et prétraités à l'échelle laboratoire et à l'échelle *in situ* ont été étudiées. Néanmoins, la nature de certains substrats rend difficile l'utilisation systématique de cette méthodologie. Le seuil de contrainte et la viscosité apparente mesurés au cours des essais sont présentés dans les paragraphes 2.3.1.3.1 et 2.3.1.3.2 du chapitre II (*cf.* page 98) présentant les conditions opératoires du cône d'Abrams et du V-Funnel respectivement.

3.2.3.1 Seuil de contrainte

Le seuil de contrainte avant et après traitement a été mesuré pour les intrants de type fumiers bovins (FB1 et FB5) et le mélange fumiers bovins et ensilage FE1 (Figure 3—5) à l'échelle du laboratoire. Compte-tenu des contraintes d'utilisation du cône d'Abrams, les expériences n'ont pas pu être réalisées pour les substrats malaxés et mixés (trop fluides, taux de matière sèche d'environ 9%).

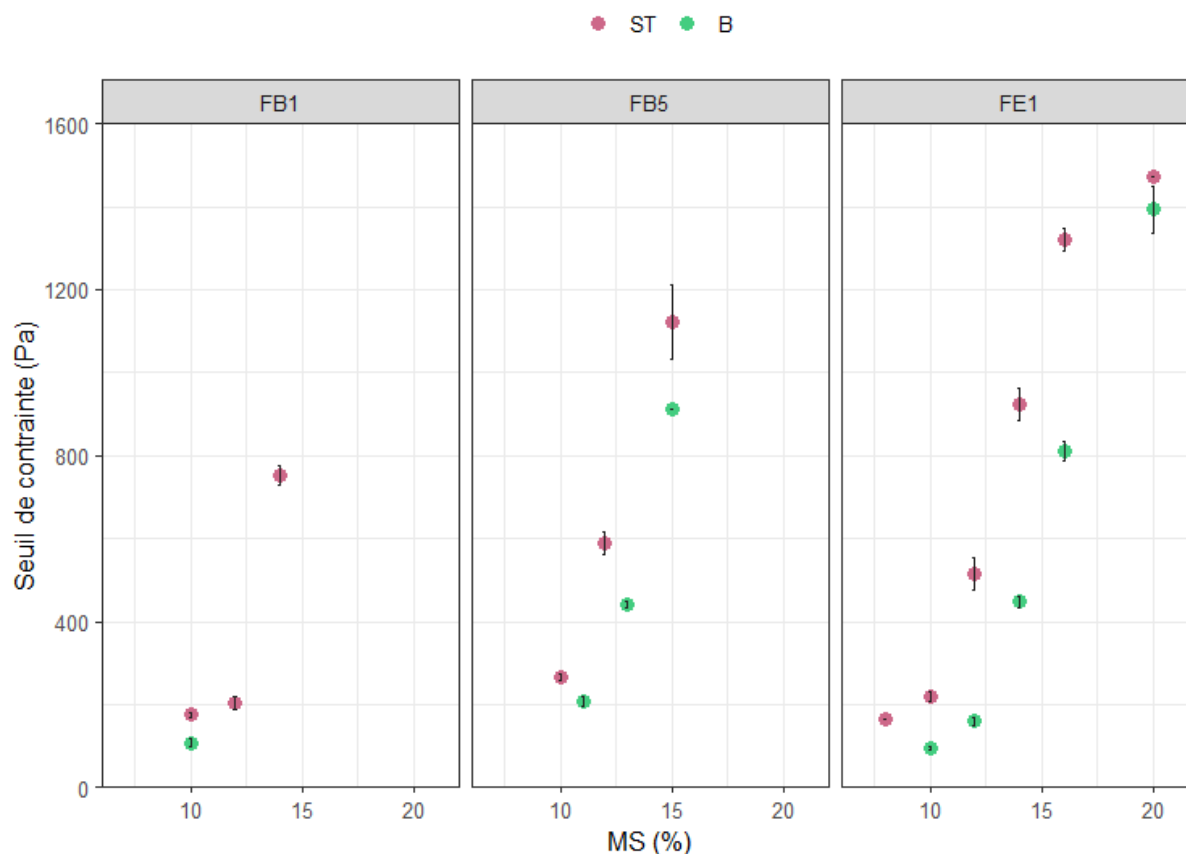


Figure 3—5. Seuil de contrainte des échantillons FB1, FB5 et FE1 à différents taux de matières sèches, non traités et traités, à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; B : Broyage.

Nous observons une réduction du seuil de contrainte des fumiers prétraités (FB1 et FB5) de l'ordre de 30% à 50% à l'échelle laboratoire. Pour le substrat de type mélange fumiers bovins + ensilage (FE1) prétraité mécaniquement à l'échelle laboratoire, une réduction du seuil de contrainte est mise en évidence. Cette réduction va au-delà de 50% avec la première étape de prétraitement (broyage grossier). A la différence de FB1 et FB5, l'effet du broyage est plus visible. Ceci est probablement lié à la présence de fibres ligno-cellulosiques. En effet, les propriétés rhéologiques sont influencées par le type et la composition de la matière organique (Schneider and Gerber, 2020). Miryahyai et al. (2019) ont démontré que la diminution des propriétés rhéologiques, dont le seuil de contrainte, est corrélée avec l'augmentation de la production de biogaz. Une meilleure homogénéisation et contact de la matière avec les micro-organismes présents est l'hypothèse retenue par ces auteurs pour expliquer cet effet.

A l'échelle *in situ*, les propriétés rhéologiques étudiées correspondent aux fumiers bovins prétraités avec un broyeur à marteaux (FB3 et FB4). En considérant les teneurs initiales en matière sèche de ces deux biomasses brutes, $19 \pm 1\%$ et $24 \pm 1\%$ respectivement, des essais à taux de matières sèches plus faibles ont été réalisées après ajout d'eau. Pour FE1 prétraité à l'échelle *in situ*, il n'a pas été possible de réaliser le test d'effondrement au cône d'Abrams (produit trop fluide). La Figure 3—6 montre l'influence des prétraitements mécaniques vis-à-vis de la matière sèche et du seuil de contrainte du substrat FB3 et FB4.

Pour FB3, le seuil de contrainte mesuré a été de $755,3 \pm 18,4$ Pa pour des fumiers bruts et de $281,0 \pm 4,2$ Pa pour des fumiers prétraités à environ 12%_{MS}. Cela signifie une réduction de plus de 60% du seuil de contrainte grâce au prétraitement mécanique.

Pour FB4, il apparait une réduction du seuil de contrainte jusqu'à plus de 30% par rapport aux échantillons non prétraités. Cette réduction est observée à partir de 15%_{MS}. Etant donné le conditionnement des substrats avec de la matière digérée, ceci signifie qu'un broyage à matière sèche plus haute aura vraisemblablement plus d'influence sur la diminution du seuil de contrainte.

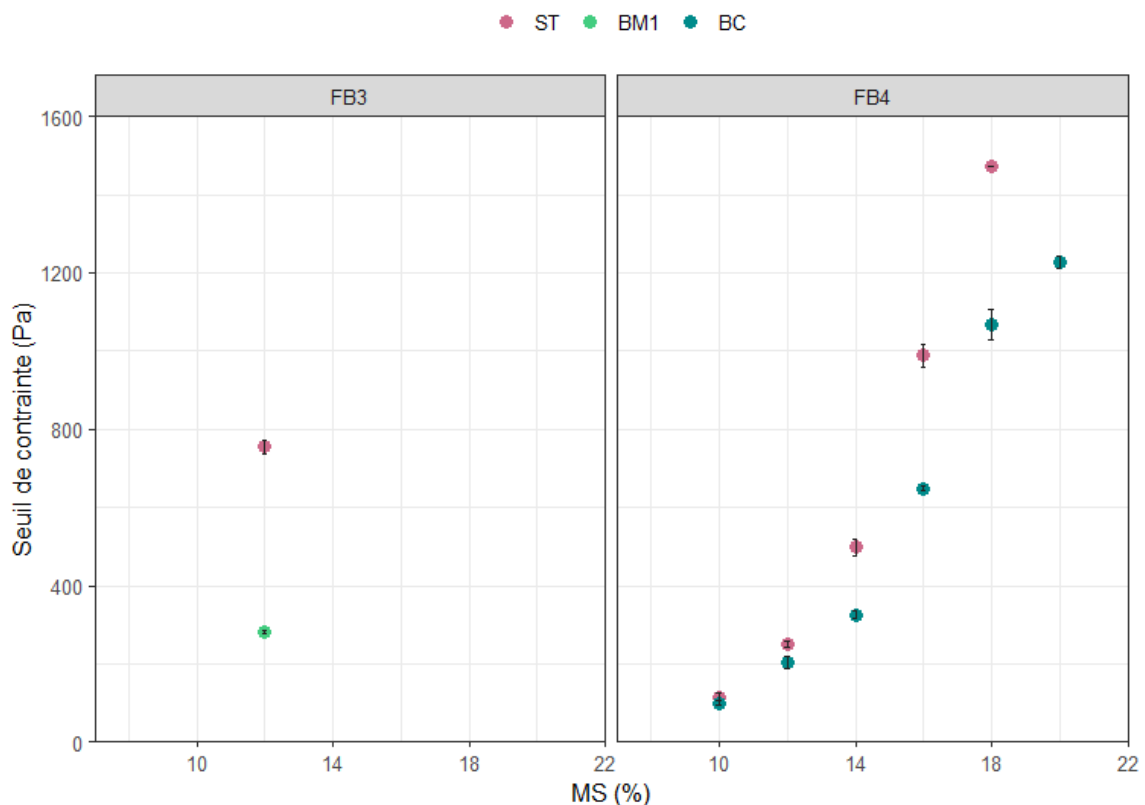


Figure 3—6. Seuil de contrainte du Fumier Bovin FB4 non traité et traité, testé à différents taux de matière sèche. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BC : Broyeur à chaînes.

Comme cela a été dit précédemment, l'application des prétraitements mécaniques conduit à baisser le seuil de contrainte. Cet effet est constaté tant à l'échelle laboratoire qu'à l'échelle *in situ*. La réduction du seuil de contrainte la plus forte correspond au substrat FE1 prétraité à l'échelle laboratoire, avec une réduction de plus de 50% par rapport à la matière non prétraitée. A l'échelle *in situ*, FB4 présente la réduction la plus importante d'autour de 60% à 12%_{MS}. Plus le taux de matière sèche est élevé, plus l'effet du prétraitement mécanique sur les propriétés rhéologiques est important (Mönch-Tegeder et al., 2015).

La réduction de taille des particules influence positivement le seuil de contrainte en favorisant les opérations techniques de sites de méthanisation (Tian et al., 2014). Nos résultats coïncident avec ceux trouvés par Ruys (2017) et Mönch-Tegeder et al. (2015); qui ont utilisé différents dispositifs pour la caractérisation rhéologique de substrats riches en composés ligno-cellulosiques. A différence de notre travail, dans le travail effectué par Ruys (2017), avec des fumiers bovins comme substrat, la réduction de taille était contrôlée. Tout de même, d'autres paramètres influencent également le comportement rhéologique, comme le taux de matière sèche, la température, la quantité de matière ligno-cellulosique présente, ou la disponibilité de l'eau (Miryahyaei et al., 2019; Schneider and Gerber, 2020). Les résultats obtenus dans ce travail permettent de vérifier l'utilité du broyage de la matière avant méthanisation.

3.2.3.2 Viscosité apparente

Les valeurs de la viscosité apparente ont été déduites à partir des expériences effectuées avec le V-Funnel. Les substrats étudiés correspondent à FB1 et FE1 prétraités à l'échelle laboratoire et FB4 et FE1 prétraités à l'échelle *in situ*. La nature et la quantité disponible de substrats vis-à-vis de la méthodologie proposée ont été pris en compte pour cette expérience. La plupart des essais ont été effectués à un taux en matière sèche comprise entre 10 et 12%.

La Figure 3—7 de la page suivante présente l'évolution de la viscosité apparente avant et après traitement à l'échelle laboratoire des fumiers bovins (FB1) à un taux de matière sèche de 10%.

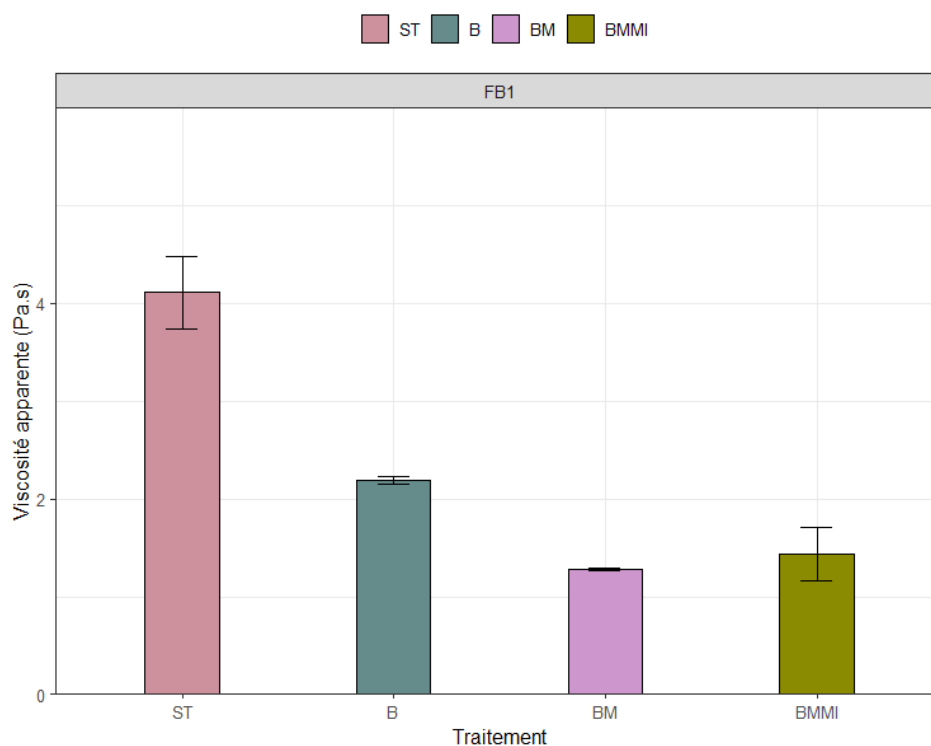


Figure 3—7. Viscosité apparente du Fumier Bovin FB1 à 10 %_{MS} lors des prétraitements à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; Broyage : Broyage ; BM : Broyage + Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.

Pour FB1 (Figure 3—7), la viscosité apparente est réduite avec les prétraitements mécaniques appliqués. Tout d’abord, le changement le plus important est dû au broyage simple, avec une réduction d’autour 50% par rapport aux échantillons non prétraités. Cette diminution est similaire à celle obtenue pour le seuil de contrainte. Par ailleurs, le malaxage réduit la viscosité apparente au-delà de 40 % par rapport aux échantillons broyés et plus de 70% par rapport aux échantillons bruts. Il n’existe pas de différences significatives entre le malaxage et le mixage. Malgré la faible réduction de taille due au malaxage et au mixage, il est toutefois possible de constater une amélioration des propriétés rhéologiques. Cela signifie que d’autres propriétés au-delà de la taille de fibres sont améliorées et peuvent entraîner une modification des propriétés rhéologiques. Il peut s’agir très probablement d’un effet de cohésion lié à l’augmentation de la CRE. Par comparaison, une réduction de 52,5 % de la viscosité a été obtenue sur des substrats ligno-cellulosiques (un mélange de fumiers, lisiers, ensilage de maïs, etc.) prétraités mécaniquement (Mönch-Tegeder et al. 2015). En effet, ils mettent en évidence la relation entre la réduction de taille des particules et la viscosité apparente.

La Figure 3—8 illustre l’évolution de la viscosité apparente du mélange FE1 avant et après traitement à l’échelle laboratoire (broyage simple : B). Il est à noter que le taux de matière sèche est différent pour les 2 échantillons (8 % pour l’échantillon brut – sans traitement « ST » et 10 % pour l’échantillon broyé, en raison de problèmes de réponse de la méthode).

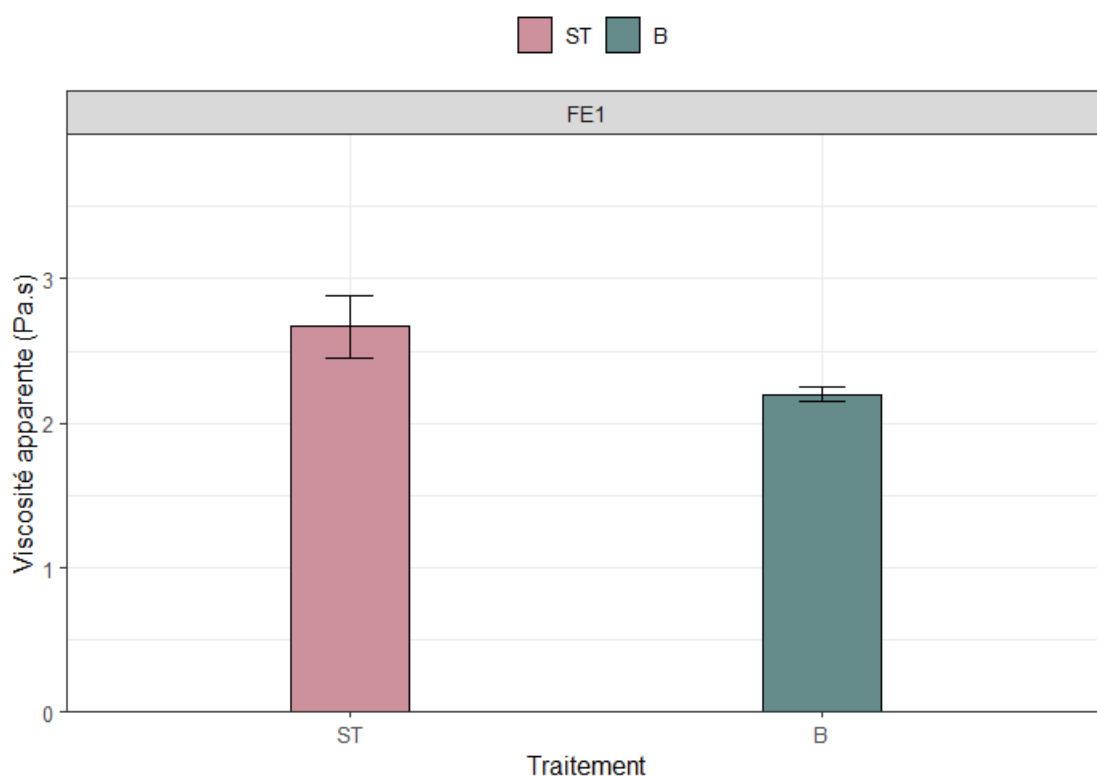


Figure 3—8. Viscosité apparente d’ensilage + fumiers (FE1) à 8%_{MS} (ST) et 10%_{MS} (B). ST : Sans traitement ; B : Broyage à l’échelle laboratoire.

Pour ce produit, la viscosité apparente passe de $2,67 \pm 0,21$ Pa.s à $2,20 \pm 0,04$ Pa.s. Même s'il est difficile de comparer l'effet du prétraitement mécanique à deux matières sèches différentes, il est possible d'en déduire une réduction de la viscosité apparente, puisque la valeur obtenue du produit prétraité à 10%_{MS} est plus faible que celle du produit brut à 8%_{MS}.

Un autre essai réalisé à 12% de matière sèche n'a pas permis de mesurer de viscosité apparente pour l'échantillon brut, car il ne s'est pas écoulé dans le V-funnel. Pour l'échantillon prétraité (broyage simple) nous avons obtenu une viscosité apparente de $29,20 \pm 4,33$ Pa.s. Cette valeur est dix fois plus élevée que celle à 10%_{MS}, ce qui montre la sensibilité de la viscosité à la teneur en matière sèche.

La Figure 3—9 montre les résultats obtenus de la viscosité apparente de fumiers bovins (FB4) prétraités à l'échelle *in situ* à 10% et 12% de MS. A 12%MS, le prétraitement mécanique réduit de plus de 75% la viscosité apparente initiale ($38,74 \pm 2,06$ Pa.s à $5,83 \pm 0,15$ Pa.s). A 10%MS, les valeurs de viscosité apparente trouvées sont $2,40 \pm 0,34$ Pa.s pour des échantillons non traités et $2,10 \pm 0,16$ Pa.s pour des échantillons prétraités. De la même façon que pour les biomasses prétraitées à l'échelle laboratoire, l'effet de la réduction de taille est important ainsi que la teneur en matière sèche.

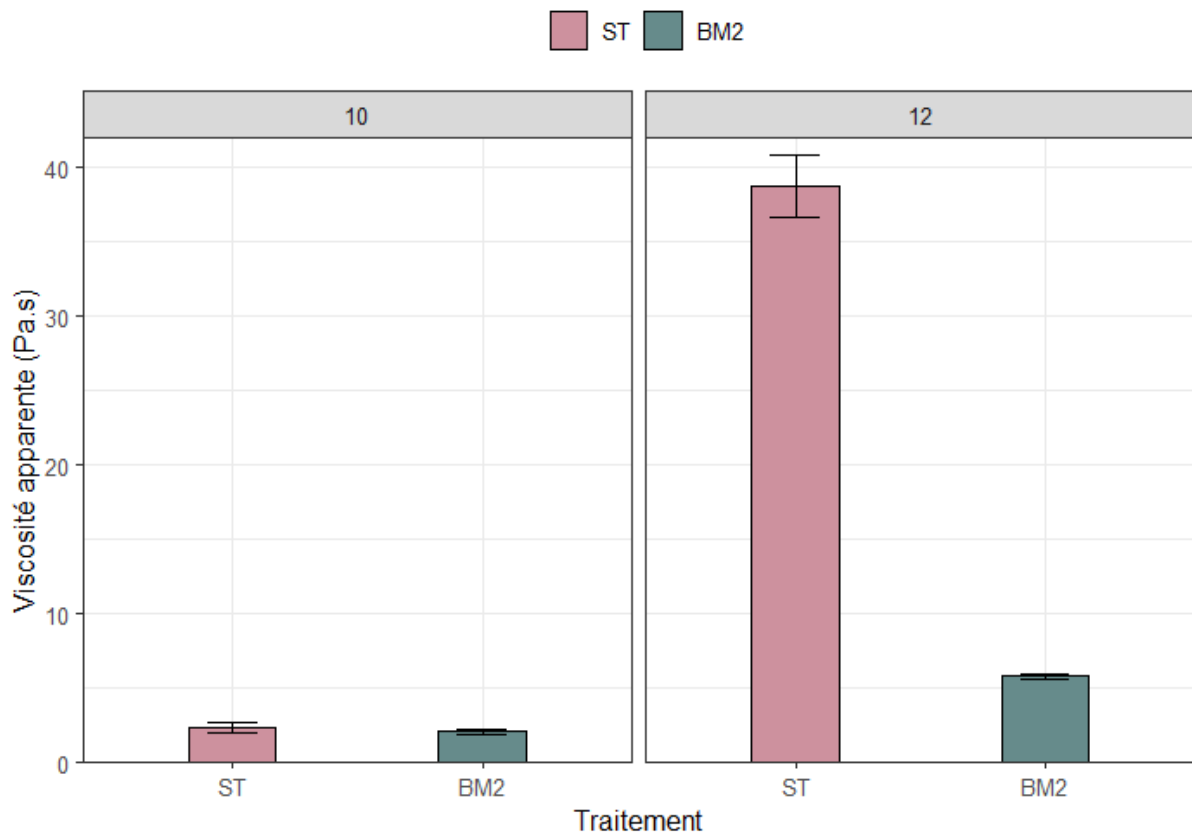


Figure 3—9. Viscosité apparente de fumiers bovins à l'échelle *in situ* (FB4) à deux matières sèches : 10% et 12% ; le prétraitement est un broyeur à marteaux. ST : Sans traitement ; BM2 : Broyage à marteaux (2).

La Figure 3—10 montre l'effet du broyeur à chaînes appliqué au mélange fumiers bovins et ensilage (FE1) à 8% de MS. La viscosité apparente obtenue pour des échantillons non traités est de $2,67 \pm 0,21$ Pa.s et les échantillons prétraités est de $1,26 \pm 0,07$ Pa.s. Il est donc observé une réduction de plus de 50% de la viscosité apparente grâce au broyage.

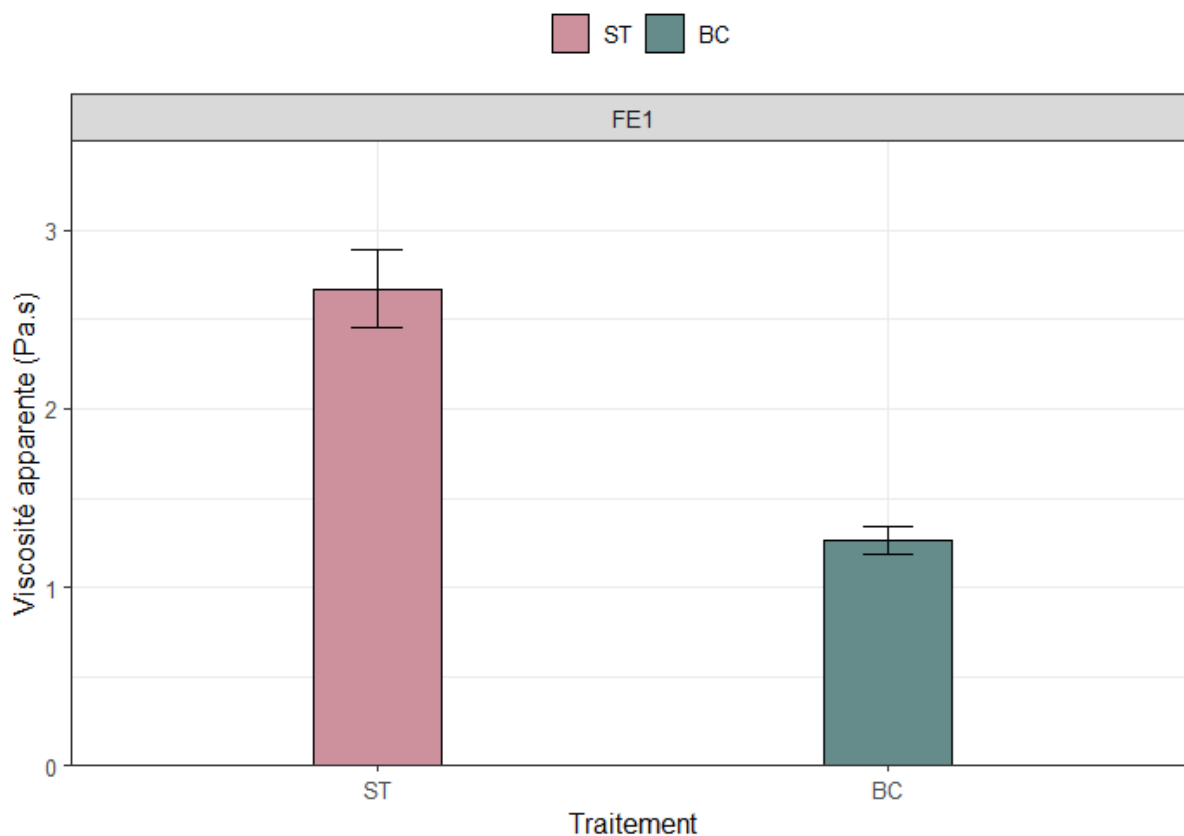


Figure 3—10. Viscosité apparente d'ensilage + fumiers à l'échelle in situ (FE1) à 8%MS ; le prétraitement est un broyeur à chaîne (BC).

En général, une amélioration des propriétés rhéologiques a été démontrée grâce à l'application de prétraitements mécaniques aux deux échelles étudiées. La réduction du seuil de contrainte et de la viscosité apparente est de l'ordre de 50% par rapport à la matière brute. Cette condition est notamment observée pour les deux types de substrats étudiés (fumiers bovins et le mélange fumiers bovins et ensilage).

3.3 Effets de prétraitements sur les propriétés biochimiques

Dans cette section, une description des changements d'ordre biochimique lors des prétraitements mécaniques est proposée. En effet, le protocole de caractérisation mis en place et décrit dans le Chapitre II : 2.4, page 82, permet un fractionnement de la matière permettant une analyse plus fine des principaux paramètres entre les compartiments solubles et particulaires. Dans un premier temps, une analyse de la distribution de la demande de chimique en oxygène (DCO) est effectuée puis la description des résultats obtenus sur l'Azote Totale Kjeldahl (NTK).

3.3.1 Distribution de la demande chimique en oxygène

Les effets de l'application de prétraitements mécaniques au niveau de la DCO des substrats étudiés à l'échelle laboratoire sont montrés dans la Figure 3—11. Les résultats correspondent aux fumiers bovins (FB1, FB2), l'ensilage (E1) et le mélange fumiers bovins et ensilage (FE1). Deux fractions ont été analysées : la fraction particulaire et la fraction soluble. La fraction soluble correspond aux composés organiques en solution dans la phase aqueuse tels que les Acides Gras Volatils (AGV), les protéines, les sucres et les « autres » composés organiques solubles qui n'ont pas été identifiés avec les techniques analytiques dont nous disposons. Les résultats bruts exprimés en concentration (mg/g_{MV}) sont présentés dans les annexes 5 et 6 pages 216 et 217, respectivement.

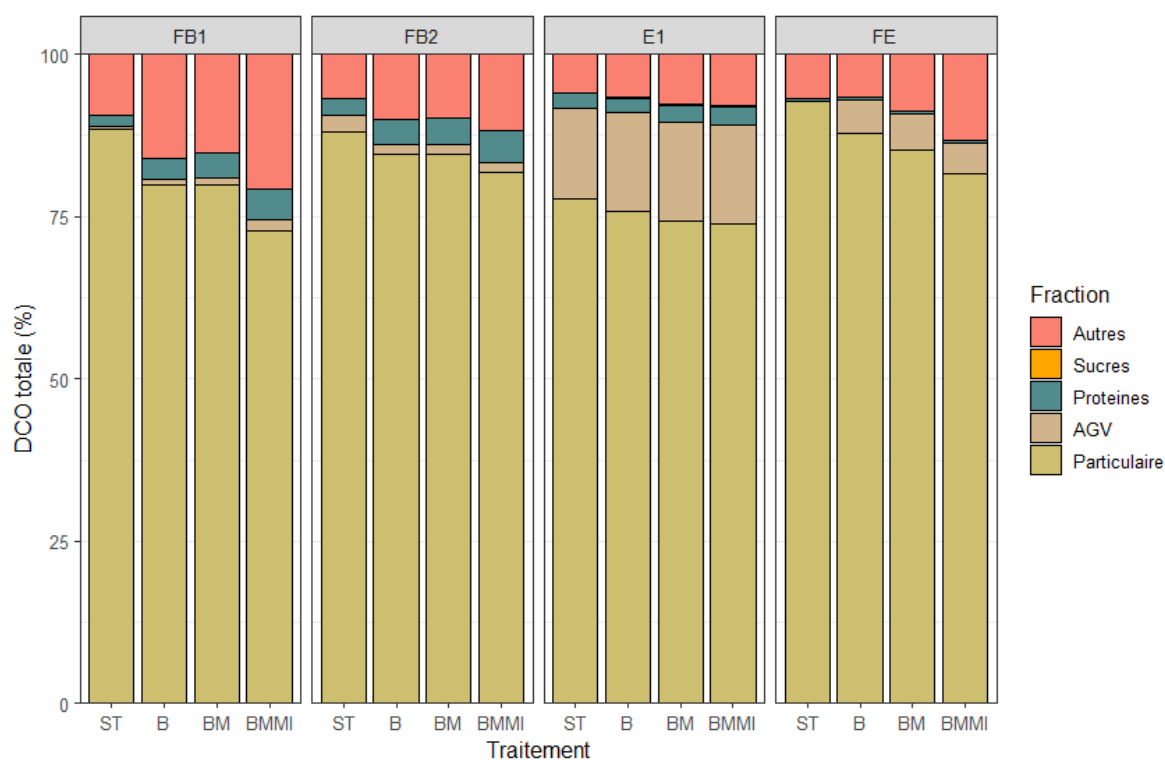


Figure 3—11. Distribution de la DCO des substrats non traités et prétraités à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; Broyage : Broyage ; BM : Broyage + Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.

Une réduction de la fraction de la DCO particulaire est constatée avec l'application des prétraitements mécaniques. La concentration de composés organiques dans la phase liquide augmente au fur à mesure de l'application des opérations de prétraitements mécaniques mises en place à l'échelle laboratoire. Par exemple, après mixage, une concentration plus importante de ces composés est observée par rapport au broyage. Cette augmentation est constatée pour toutes les biomasses testées. La diminution de la fraction particulaire vers une solubilisation des composés organiques peut favoriser une meilleure bioaccessibilité/biodégradabilité (Zhang et al., 2019). En effet, la solubilisation de composés organiques est souvent liée à une augmentation de la biodégradation car il existe une accessibilité plus importante des microorganismes au substrat (Carlsson et al., 2012). Cet aspect sera approfondi dans la section suivante.

Une légère augmentation de la production d'AGV est observée avec les prétraitements mécaniques sur certaines biomasses. Cette augmentation graduelle est principalement observée pour FB1 à la différence de FB2, où cette augmentation n'est pas constatée. Pour la biomasse ensilée « E1 », la concentration d'AGV, initialement élevée, ne varie pas au cours des différentes opérations, contrairement à FE1 (fumiers bovins et ensilage) où la production d'AGV augmente significativement avec le broyage.

Une solubilisation de protéines pour les intrants de type fumiers bovins (FB1 et FB2) au fur et à mesure de l'application des prétraitements est observée, elle est liée à la nature de ces substrats. Dans le cas de E1 et FE1, la solubilisation de protéines est significative avec le mixage.

D'après les résultats obtenus, nous constatons qu'il n'existe pas de changements biochimiques majeurs lors des prétraitements mécaniques. Bien que la concentration d'AGV puisse augmenter avec les prétraitements mécaniques, cette augmentation semble principalement dépendre de la nature des intrants. De même, il existe une libération de composés organiques solubles non mesurés, nommés « autres », dont la nature et le rôle devra être approfondi.

La Figure 3—12 ci-dessous montre les effets des prétraitements appliqués à l'échelle *in situ* pour de fumiers bovins (FB3 et FB4) et le mélange fumiers bovins et ensilage (FE1).

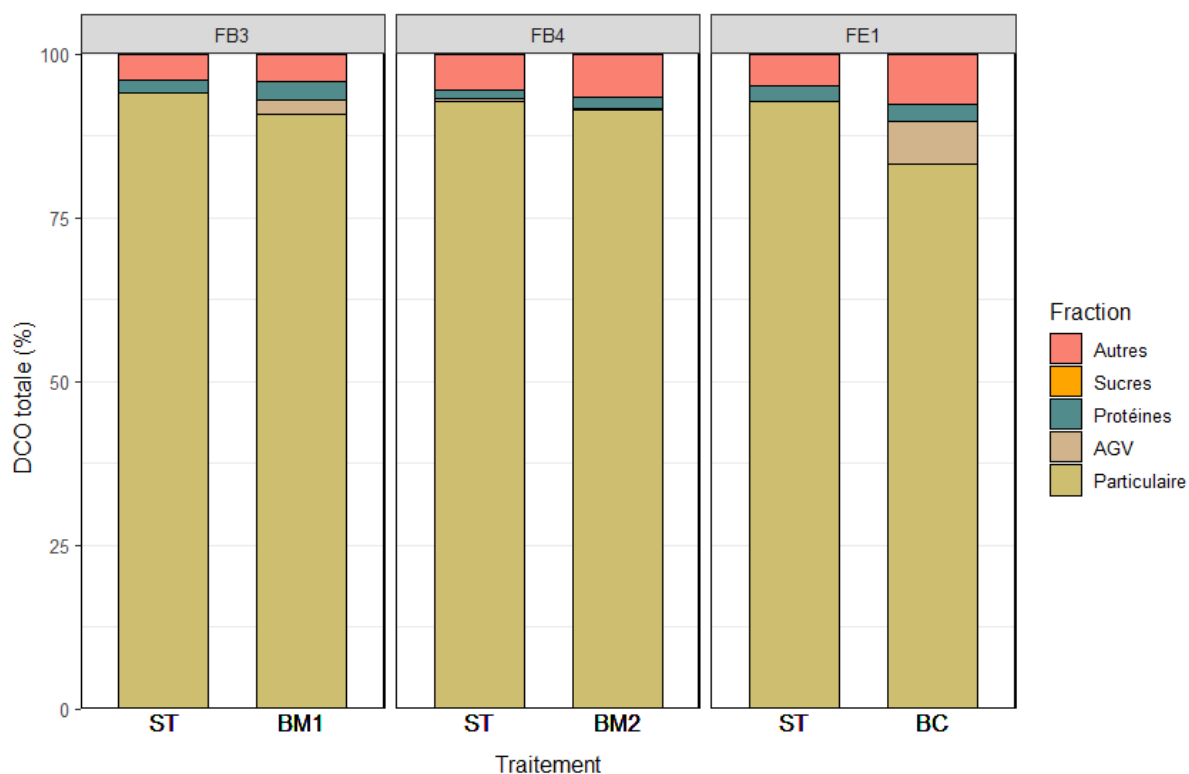


Figure 3—12. Distribution de la DCO des substrats non traités et prétraités à l'échelle *in situ*. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes (BC).

Les fumiers bovins (FB3 et FB4) se distinguent par une faible diminution de la fraction particulaire, diminution nettement plus importante pour FE1. De même, il existe une légère augmentation de la concentration de composés nommés « autres » pour FB3 et FB4. Enfin, une augmentation d'AGV de FE1 est constatée.

Concernant l'évolution de la distribution de la DCO avant et après prétraitement mécanique, le comportement est analogue entre l'échelle laboratoire et les essais de terrain. Nous notons que la solubilisation obtenue pour les broyeurs à marteaux (FB3 et FB4) est plus limitée, ce qui tend à rapprocher son comportement du celui du broyeur simple utilisé au laboratoire. La solubilisation plus poussée obtenue au broyeur à chaîne tend plutôt à montrer une déstructuration plus poussée s'apparentant à celle obtenue lors de l'étape de mixage au laboratoire.

3.3.2 Distribution des différentes formes de l'azote

La distribution de l'azote dans la phase particulaire et phase soluble est illustrée par la Figure 3—13 pour les substrats avant et après traitement à l'échelle laboratoire (FB1, FB2, E1 et FE1) avant et après traitement et dans la Figure 3—14, pour les substrats avant et après prétraitement *in situ* (FB3, FB4 et FE1). Les résultats exprimés en concentration (mg/g_{MV}) sont présentés dans les Annexes 7 et 8, pages 218 et 219 respectivement. Pour la fraction soluble, les analyses ont été réalisées avec et sans

minéralisation, ce qui permet de distinguer les formes libres de l'azote (ions ammonium) des formes complexes (ici désignées par « protéines »).

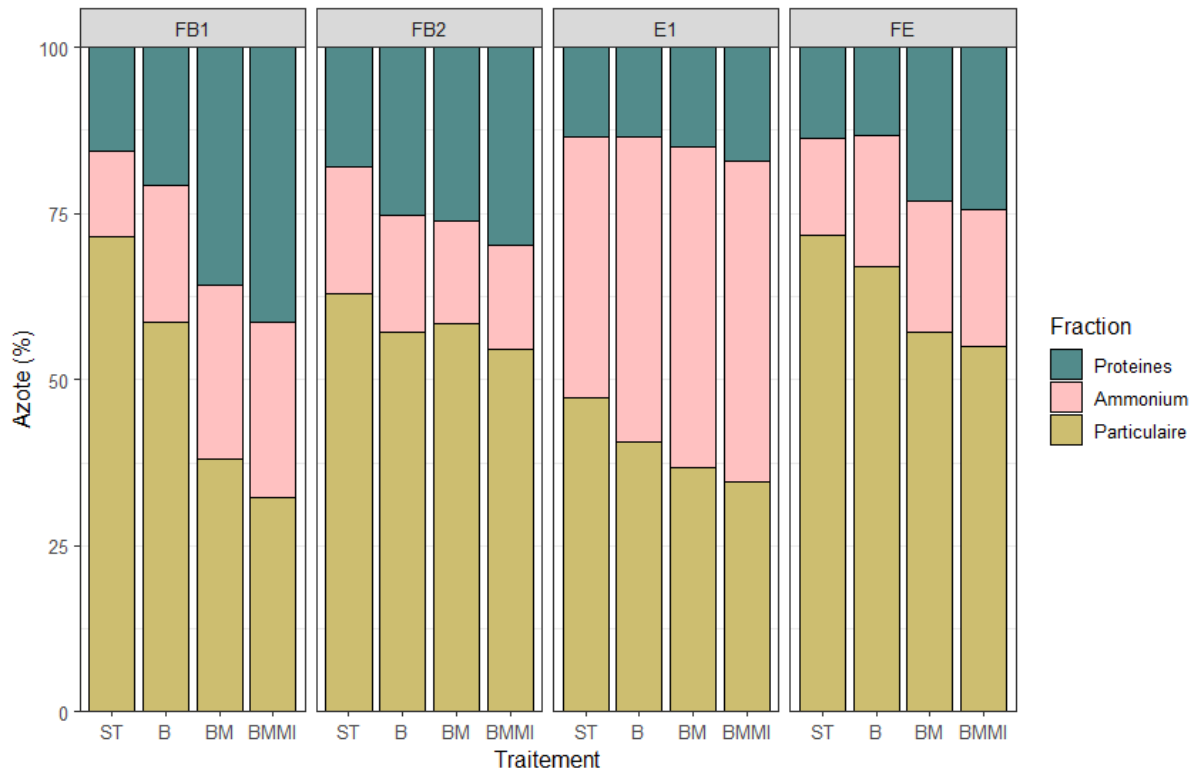


Figure 3—13. Distribution de l'azote dans les biomasses non traitées et prétraitées à l'échelle laboratoire. ST : Sans traitement ; B : Broyage ; BM : Broyage + Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.

A partir de la caractérisation proposée, nous observons des distinctions importantes de la distribution de l'azote dans les biomasses non prétraitées. L'azote est majoritairement sous forme particulaire dans les matrices constituées de fumiers bovins, autour de 65% à 70% pour FB1, FB2 et FE1. Sous l'effet des opérations de prétraitement mécanique à l'échelle laboratoire, nous constatons une réduction de l'azote sous forme particulaire pour toutes les biomasses étudiées, FB1 étant le produit le plus sensible aux opérations successives. Cette réduction de l'azote particulaire conduit à une augmentation significative de l'azote dans la phase liquide, sous forme d'azote ammoniacal et sous forme d'azote protéique. Cette solubilisation est généralement un marqueur de l'hydrolyse de la matière organique laissant supposer une amélioration des performances de méthanisation.

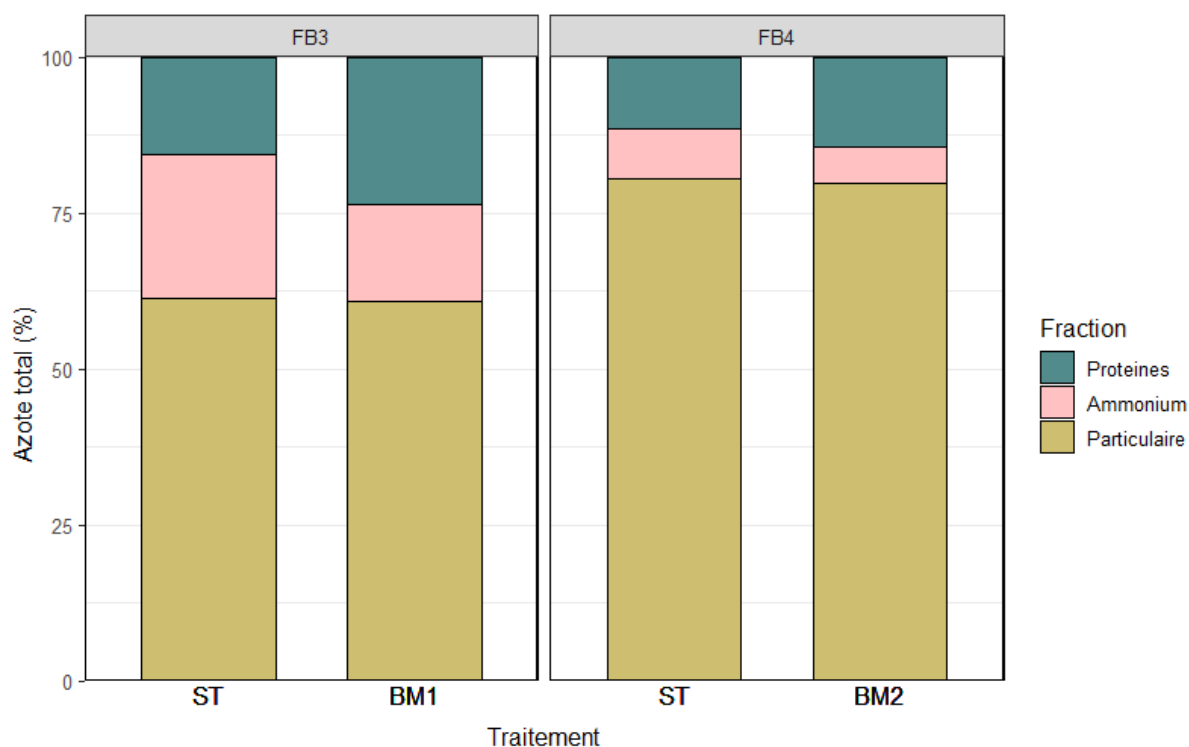


Figure 3—14. Distribution du NTK des substrats non traités et prétraités à l'échelle *in situ*. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2).

Comme pour la distribution de la DCO, les effets des prétraitements à l'échelle du terrain sur la distribution de l'azote sont moins importants que ceux observés au laboratoire (Figure 3—14). Globalement, la solubilisation des composés azotés est limitée. Il existe une légère solubilisation de composés azotés pour FB3, non confirmée pour FB4. Très globalement donc, les prétraitements *in situ* conduisent à des effets analogues à ceux obtenus avec le broyage simple effectué à l'échelle laboratoire.

3.3.3 Effets des prétraitements sur le potentiel bio-méthanogène et sur la cinétique de bioconversion

Le Tableau 3-1 illustre les résultats obtenus lors des essais de potentiel bio-méthanogène. Nous présentons trois paramètres mesurés : le potentiel bio-méthanogène de l'échantillon, la constante cinétique obtenue, ainsi que la contribution de la fraction soluble au potentiel bio-méthanogène. Ces mesures ont été réalisées lors des prétraitements à l'échelle laboratoire pour les fumiers bovins (FB1 et FB2), l'ensilage (E1) et fumiers bovins + ensilage (FE1).

Tableau 3-1. Potentiel bio-méthanogène et cinétique de bioconversion des biomasses avant et après traitements mécaniques réalisés à l'échelle laboratoire.

Substrat	Prétraitement	PBM			
		PBM totale brut (mL _{CH4} /g _{MV})	Constante cinétique <i>k</i> (j ⁻¹)	Contribution fraction soluble au PBM Total (%PBM _{total})	PBM du soluble (mL _{CH4} /g _{MV})
FB1	ST	210±11	0,055±0,005	7±0,6	16±0,3
	B	216±6	0,056±0,005	12±0,7	26±0,7
	BM	222±6	0,055±0,01	14±0,7	31±0,5
	BMMI	235±3	0,065±0,001	20±1	47±2
FB2	ST	214±8	0,056±0,001	15±0,7	32±0,4
	B	202±6	0,061±0,003	18±0,7	37 ±0,5
	BM	224±11	0,068± 0,004	16±1	35 ±1
	BMMI	231±7	0,074±0,003	19±0,7	43 ±0,6
E1	ST	295± 15	0,197±0,007	28±3	81±6
	B	293± 2	0,248±0,004	32±0,6	94±1
	BM	315± 1	0,222±0,008	31±2	99±0,3
	BMMI	359±6	0,221±0,011	29 ±0,9	103 ±2
FE1	ST	180± 5	0,070±0,009	4±0,3	8±0,3
	B	178±3	0,129±0,001	15 ±0,3	33±0,4
	BM	193±4	0,133±0,006	17±0,9	33 ±1
	BMMI	187±7	0,133±0,008	21 ±2	40 ±3

FB : Fumiers bovins, E : Ensilage, FE : Mix ensilage + fumiers bovins ; ST : Sans traitement ; B : Broyage ; M : Malaxage ; MI : Mixage

Certains travaux de recherche reportent une augmentation du potentiel bio-méthanogène des substrats ligno-cellulosiques grâce à l'application de prétraitements mécaniques (Dell'Omo and Spina, 2020; Tsapekos et al., 2016). D'après nos résultats, l'effet des prétraitements mécaniques sur le PBM est modéré pour des intrants type fumiers bovins (FB1 et FB2). En effet, nous observons une augmentation de 10% à 15% du PBM entre les échantillons non traités et ceux broyés + malaxés + mixés (BMMI). Peu d'études portent sur l'application de prétraitements mécaniques sur de fumiers bovins (Orlando and Borja, 2020). Mönch-Tegeder et al., (2014a) rapportent une différence de 5 à 10% sur le PBM en appliquant un broyeur à flux transversal à un mélange de fumiers équins et déchets agricoles. De leur part, Victorin et al., (2020) n'observent pas d'amélioration du PBM après prétraitement mécanique de la paille.

Un effet significatif des prétraitements sur les fumiers est en revanche observé sur la constante de vitesse obtenue lors de nos essais. Une augmentation allant jusqu'à 32% a été obtenue pour FB2 après broyage + malaxage + mixage. De son côté, FB1 présente une augmentation de 18% avec l'opération successive la plus puissante également. Un prétraitement mécanique plus poussé serait nécessaire afin d'optimiser cette cinétique. En effet, les résultats obtenus avec le broyage ne montrent pas de changements significatifs.

Dans le cas de la biomasse ensilée (E1), le PBM a augmenté de 21% avec le traitement le plus poussé (broyage + malaxage + mixage). Les premières opérations broyage et malaxage n'ont pas d'effet sur le PBM. Par contre, la constante cinétique a augmenté de 25% lors du broyage, les opérations ultérieures ayant curieusement moins d'effet sur la vitesse de bioconversion en méthane. Ces résultats corroborent les travaux effectués par Feng et al. (2018) sur des biomasses types ensilages : l'augmentation de la vitesse de réaction est la principale conséquence de l'application des prétraitements mécaniques.

Le comportement du mélange FE1 est encore différent : nous n'observons aucun effet des prétraitements sur le potentiel bio-méthanogène, mais un effet notable du broyage sur la constante cinétique (+85%). Les opérations suivantes de malaxage et mixage augmentent encore, mais plus légèrement, la vitesse de réaction par rapport au échantillons broyés.

Ces résultats confirment les conclusions de plusieurs auteurs : l'augmentation de la vitesse de réaction est l'un des principales avantages des opérations mécaniques de prétraitement de biomasses (Dumas et al., 2015; Mönch-Tegeder et al., 2014b; Victorin et al., 2020). En effet, le prétraitement mécanique favorise préférentiellement l'augmentation de la vitesse de réaction (Mönch-Tegeder et al., 2014a).

Tableau 3-2. PBM et cinétique des substrats avant et après prétraitements mécaniques in situ.

Substrat	Prétraitement	PBM			
		PBM total brut (mL _{CH4} /gMV)	Constante cinétique k (j ⁻¹) brut	Contribution de la fraction soluble au PBM Total (%PBM _{Total})	PBM du soluble (mL _{CH4} /gMV)
FB3	ST	275 ± 7	0,066 ± 0,005	4 ± 0,1	11 ± 0,2
	BM1	269 ± 10	0,077 ± 0,004	10 ± 0,7	27 ± 1
FB4	ST	199 ± 15	0,055 ± 0,004	6,1 ± 0,5	12 ± 0,2
	BM	224 ± 7	0,070 ± 0,004	6,2 ± 0,4	14 ± 0,1
FE1	ST	180 ± 5	0,070 ± 0,009	4,2 ± 0,3	7 ± 0,3
	BC	269 ± 4	0,170 ± 0,008	16 ± 1	28 ± 1

FB : Fumiers bovins, FE : Mélange ensilage + fumiers bovins ; ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux 1 ; BM2 : Broyeur à marteaux 2 ; BC : Broyeur à chaînes.

Le Tableau 3-2 présente les mêmes paramètres mesurés lors des essais de potentiel bio-méthanogène réalisés sur les produits des biomasses collectées et prétraitées à l'échelle *in situ* : Fumiers bovins (FB3 et FB4) et mélange fumiers bovins + ensilage (FE1).

Pour des fumiers bovins, les broyeurs à marteaux n'ont pas modifié significativement le potentiel bio-méthanogène des biomasses sélectionnées (<10%). Nos résultats confirment ceux obtenus par Herrmann et al., (2012) lors l'application de prétraitements mécaniques sur des biomasses ligno-cellulosiques (Hybride de sorgho, seigle fourrager, triticale, etc.) et Mönch-Tegeder et al., (2014a) sur fumiers équins.

Tout comme dans les essais de prétraitement mécanique réalisés à l'échelle laboratoire, la constante de vitesse de production de méthane augmente significativement. Le gain est de l'ordre de +15% et +27% pour les fumiers FB3 et FB4, respectivement.

Pour le mélange fumiers + ensilage (FE1), le broyeur à chaîne utilisé a augmenté le PBM de 49% par rapport aux biomasses bruts. La cinétique de la réaction est également optimisée avec une augmentation de la constante de vitesse de +100% par rapport aux biomasses non traités.

Enfin, l'augmentation de la biodégradabilité est limitée avec les prétraitements mécaniques sur site pour des substrats de type fumiers bovins. Pour le mélange fumiers + ensilage (FE1), une augmentation de la biodégradabilité a été trouvée en montrant la performance de l'équipement utilisée. Cette augmentation est aussi probablement liée à leurs conditions initiales (substrats plus réduits de taille, recirculation de digestat, effet de mélange de substrats). En somme, d'après les résultats obtenus à l'échelle laboratoire et *in situ* les prétraitements mécaniques améliorent surtout les conditions de bioaccessibilité dont l'augmentation de la vitesse de réaction.

3.3.4 Contribution de la fraction soluble au potentiel bio-méthanogène

La Figure 3—15 décrit la contribution de la fraction soluble au PBM total des substrats étudiés à l'échelle laboratoire (FB1, FB2, E1, FE1). Elle augmente de manière variable au cours des prétraitements : elle passe de 7 à 20% pour FB1 et de 15 à 19% pour FB2. Pour FB1, l'augmentation de la contribution est principalement liée à la première étape de broyage et au mixage.

Pour E1, cette contribution n'augmente presque pas. Dans le cas du mélange de la biomasse FE1, la contribution de la fraction soluble augmente de 4% à 19% après broyage ; elle est la contribution la plus représentative par rapport aux autres substrats.

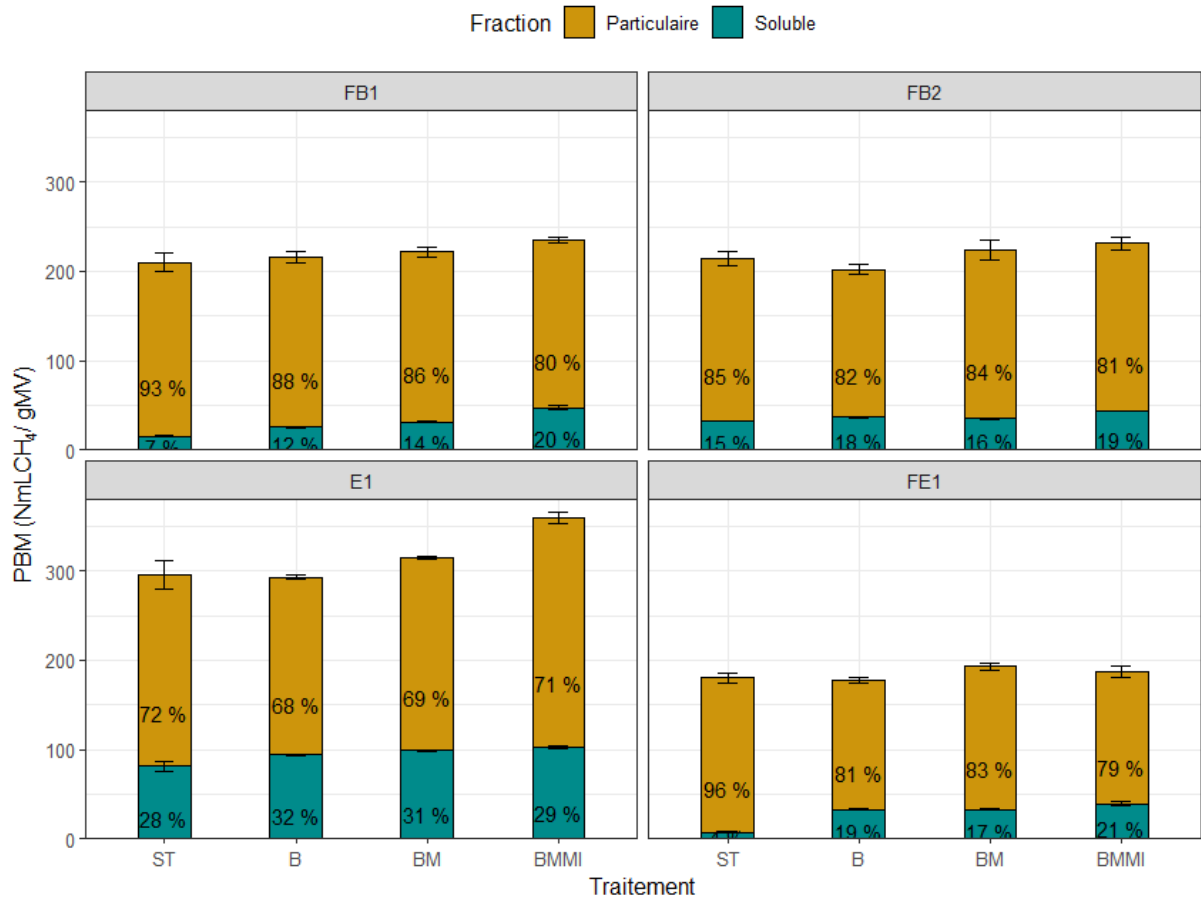


Figure 3—15. Contribution de la fraction soluble au PBM total des échantillons avant et après prétraitement à l'échelle laboratoire. ST : Sans Traitement ; B : Broyage ; BM : Broyage + Malaxage ; BMMI : Broyage + Malaxage + Mixage.

La Figure 3—16 présente la contribution de la fraction soluble au PBM total des biomasses avant et après prétraitement mécanique *in situ* : FB3, FB4 et FE1. Sa contribution varie selon la biomasse considérée. En effet, pour FB3, elle a été de l'ordre de 4% à 10%. Pour FB4, la contribution du PBM soluble n'a pas été impactée par le prétraitement mécanique appliqué. Pour FE1, elle passe de 4 à 21% (augmentation similaire à celle observée à l'échelle du laboratoire).

Enfin, il existe une augmentation légère à moyenne du PBM soluble avec les opérations de prétraitements mécaniques *in situ* étudiées. Cette augmentation peut avoir des conséquences positives sur la méthanisation en termes de bio-accessibilité car la matière organique soluble est une ressource de carbone consommée directement par les microorganismes (Zhang et al., 2019). Nos résultats tendent à confirmer cette hypothèse puisque nous constatons l'augmentation de la contribution de la fraction soluble au potentiel bio-méthanogène, corrélée avec l'augmentation de la constante cinétique.

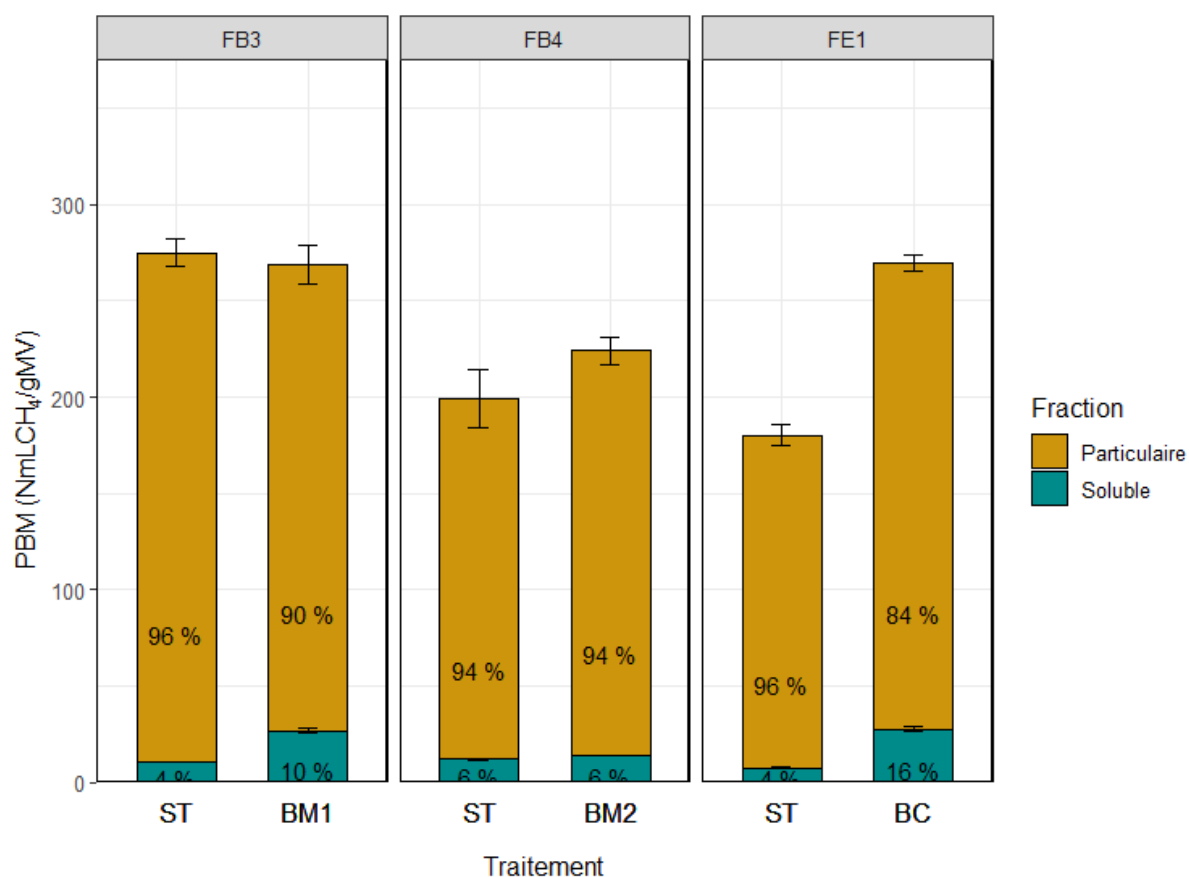


Figure 3—16. Contribution de la fraction soluble au PBM total des échantillons non prétraités et prétraités à l'échelle *in situ*. ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes (BC).

3.4 Discussions

3.4.1 Paramètres influençant la dégradation biologique

D'après les résultats exposés dans la section précédente, nous constatons l'influence des prétraitements mécaniques sur les paramètres testés. En effet, les prétraitements et conditionnements de la matière entraînent différents changements dans ses propriétés.

Afin d'avoir une meilleure vision de l'influence des effets des prétraitements mécaniques sur ces propriétés, une analyse statistique de corrélation a été effectuée. Une analyse en composantes principales (ACP), ou PCA en anglais, de tous les résultats obtenus à l'échelle laboratoire a été réalisée. Les deux premiers axes de l'analyse expliquent environ 73 % de la variance (Figure 3—17). Ces deux axes permettent donc de décrire la variabilité des essais de manière satisfaisante. Nous utilisons ces axes pour constater différentes corrélations parmi les propriétés physico-chimiques évaluées (Figure 3—18).

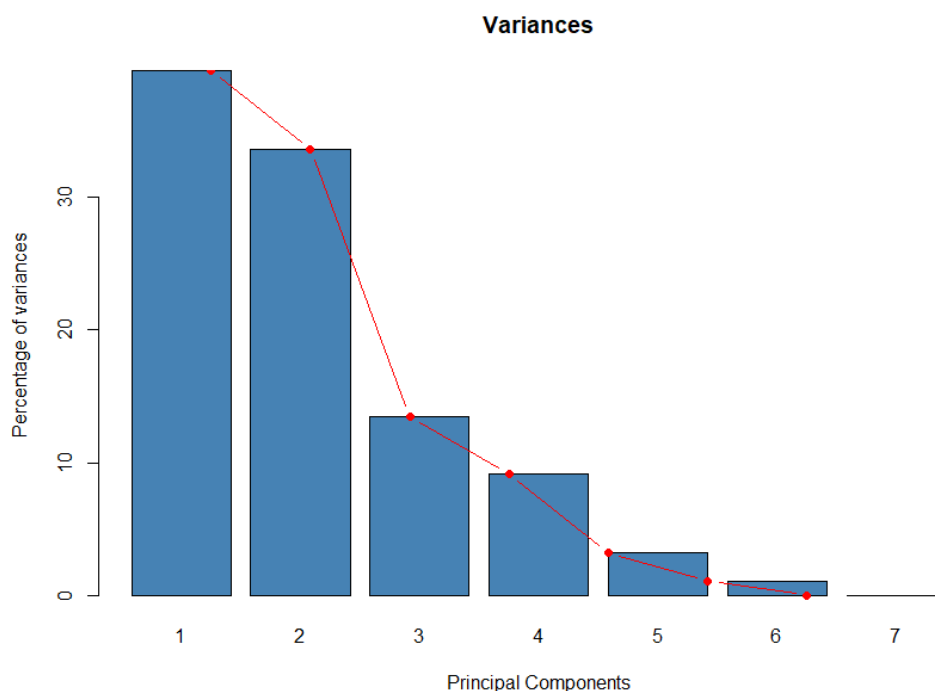


Figure 3—17. Pourcentage de variance des axes d'ACP.

D'après nos résultats, la constante « k » de cinétique est corrélée directement à la solubilisation de la DCO, de même. Cette constante cinétique, elle est corrélée à la contribution de la fraction soluble au potentiel méthanogène. La solubilisation des composés organiques biodégradables est donc significativement corrélée à la vitesse de production de méthane. Les composés organiques solubles sont plus rapidement accessibles aux microorganismes (Zhang et al., 2019).

Plusieurs corrélations ont été montrées sur le rôle de ces effets dans l'amélioration du procédé. Néanmoins, les conclusions des travaux publiés sont diverses (Carlsson et al., 2012). Par exemple, plusieurs auteurs associent l'effet de la solubilisation à une meilleure biodégradabilité (Bougrier et al., 2006; Wang et al., 1999). D'autres confirment le lien entre la solubilisation et la vitesse de dégradation de la matière organique (Franco et al., 2019; Zhang et al., 2019).

Une augmentation de la vitesse de biodégradation entraîne des bénéfices significatifs comme la réduction du temps de séjour et de la taille du réacteur (Buffière et al., 2018; Pili et al., 2011). Toutefois, d'après l'ACP réalisée, la réduction de la taille de particules ne semble pas corrélée à l'augmentation de la cinétique. Ceci s'explique par le fait que la réduction de la taille des particules les plus grosses effectuée par le broyage simple ne permet pas de solubilisation significative de la matière organique, contrairement à l'étape de mixage qui semble avoir un effet de déstructuration des fibres.

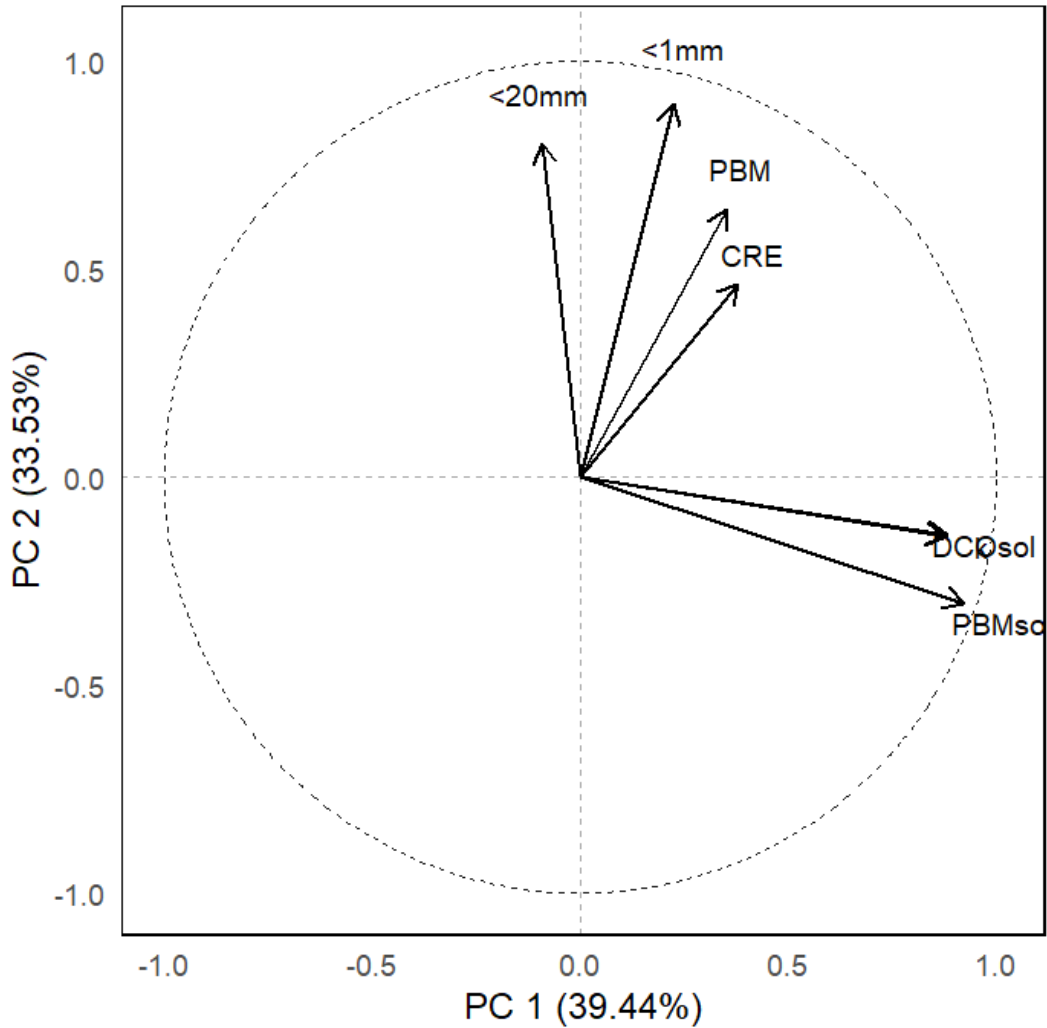


Figure 3—18. ACP de propriétés physico-chimiques

Les résultats obtenus semblent indiquer une corrélation entre la réduction de taille (production de particules inférieures à 1 mm) et la production de méthane. Cette corrélation confirme l'importance de la réduction de taille de particules pour la digestion anaérobie. Par exemple, Gallegos et al., (2017) reportent une corrélation statistiquement significative entre la taille de particules et l'augmentation de la biodégradabilité. Ces auteurs ont clairement mis en évidence une augmentation de la production de méthane lors de la réduction de taille de particules sur des biomasses riches en composés ligno-cellulosiques telle que la paille de blé. En outre, Herrmann et al., (2012) ont également constatés l'influence de la taille des particules sur certaines biomasses (ensilages de seigle, fourrages et sorgho, pour l'ensilage de triticale, cette corrélation était moins claire). Par ailleurs, ils indiquent ne pas avoir trouvé de corrélations proches entre la taille des particules et l'augmentation de la production de méthane lors de la comparaison de différents substrats. Notre étude apporte donc un éclairage nouveau sur les résultats apparemment contradictoires obtenus dans la bibliographie. En effet, si nous assimilons l'étape de broyage simple, mise en œuvre dans nos essais avec un broyeur à vitesse lente, à une simple réduction de taille, alors il semblerait que ce seul effet n'entraîne pas de modification de la biodégradabilité. En

revanche, d'autres systèmes de broyage plus intenses pourraient entraîner, en même temps que la réduction en taille, une modification de la structure des fibres et donc un impact potentiel sur la quantité de matière organique accessible aux micro-organismes.

La capacité de rétention en eau (CRE) semble également corrélée à la production de méthane (Figure 3—18), ce qui a été également montrée par Hernández-Shek et al., (2020), qui ont obtenus une corrélation entre la CRE et la production de méthane d'un mélange de fumiers bovins, d'herbe et de maïs comme substrat. Par ailleurs, l'influence de la taille de particules sur la CRE des substrats a été également constatée: plus la gamme de taille de fibres est réduite, plus élevée sera la CRE (Dumas et al., 2015; Sanchez et al., 2019). La mesure de la CRE des substrats est une méthodologie simple et accessible (Karimi and Taherzadeh, 2016), elle peut être utilisée comme méthode rapide pour nous renseigner sur l'efficacité d'un prétraitement par rapport à la production de méthane. La CRE pourrait donc être un indicateur d'un effet de déstructuration des fibres (par écrasement et/ou libération de contenus cellulaires végétaux) qui entraîne une amélioration de la porosité interne de la matière. Dans nos résultats cependant, nous n'observons pas de corrélation entre la CRE et la constante cinétique « k ».

3.4.2 Fonctionnalités des prétraitements de l'échelle laboratoire et in situ

Les trois prétraitements successifs mis en place à l'échelle laboratoire (broyage simple, mise en contact par malaxage et mixage) ont été soumis à l'analyse ACP. L'enjeu et l'objectif de cette section est de vérifier quel est leur rôle et leurs effets principaux (Figure 3—19).

1) Broyage : le broyage diminue la fraction des particules grossières des biomasses. Il conduit à une légère augmentation de la solubilisation. Pour la biomasse FE1, il montre une augmentation de la vitesse de réaction à la différence des autres biomasses testées au cours de notre étude. Le prétraitement de broyage au laboratoire améliore surtout des caractéristiques physiques et rhéologiques.

2) Broyage + Malaxage : ce prétraitement conduit à l'augmentation de la CRE et à une légère augmentation du PBM. La solubilisation de la DCO et la cinétique de conversion en méthane sont également améliorées pour la biomasse FE1. En effet, l'application de cette combinaison de prétraitements a un impact plus élevé sur les propriétés physiques des substrats par rapport à un broyage simple.

3) Broyage + Malaxage + Mixage : cette combinaison de prétraitement révèle une réduction de la taille des particules (notamment l'augmentation des particules inférieures à 1 mm). Deux tendances intéressantes sont observées : l'augmentation de la solubilisation et l'augmentation de la cinétique de conversion en méthane pour des biomasses telles que FB1 et FE1, et l'augmentation du potentiel biométhanogène pour FB2 et E1. Enfin, ce prétraitement montre des effets de type physique et

biochimiques où la diminution plus poussée des fibres et l'augmentation de la solubilisation de la matière organique sont observées.

Sur la Figure 3—19, nous distinguons clairement un « décalage » des caractéristiques des biomasses au fur et à mesure de ces traitements. L'ensemble des échantillons non prétraités sont situés dans une zone compacte (en bas à gauche). L'application des prétraitements successifs, dont les domaines ont été délimités par des polygones : le polygone borné en jaune foncé indique le broyage (B) ; le polygone marqué en vert clair correspond au malaxage (BM) ; le polygone délimité en turquoise désigne le mixage (BMMI), montre une évolution vers la droite et vers le haut de la figure, ainsi qu'une séparation claire des 2 zones « broyage simple » et « mixage ».

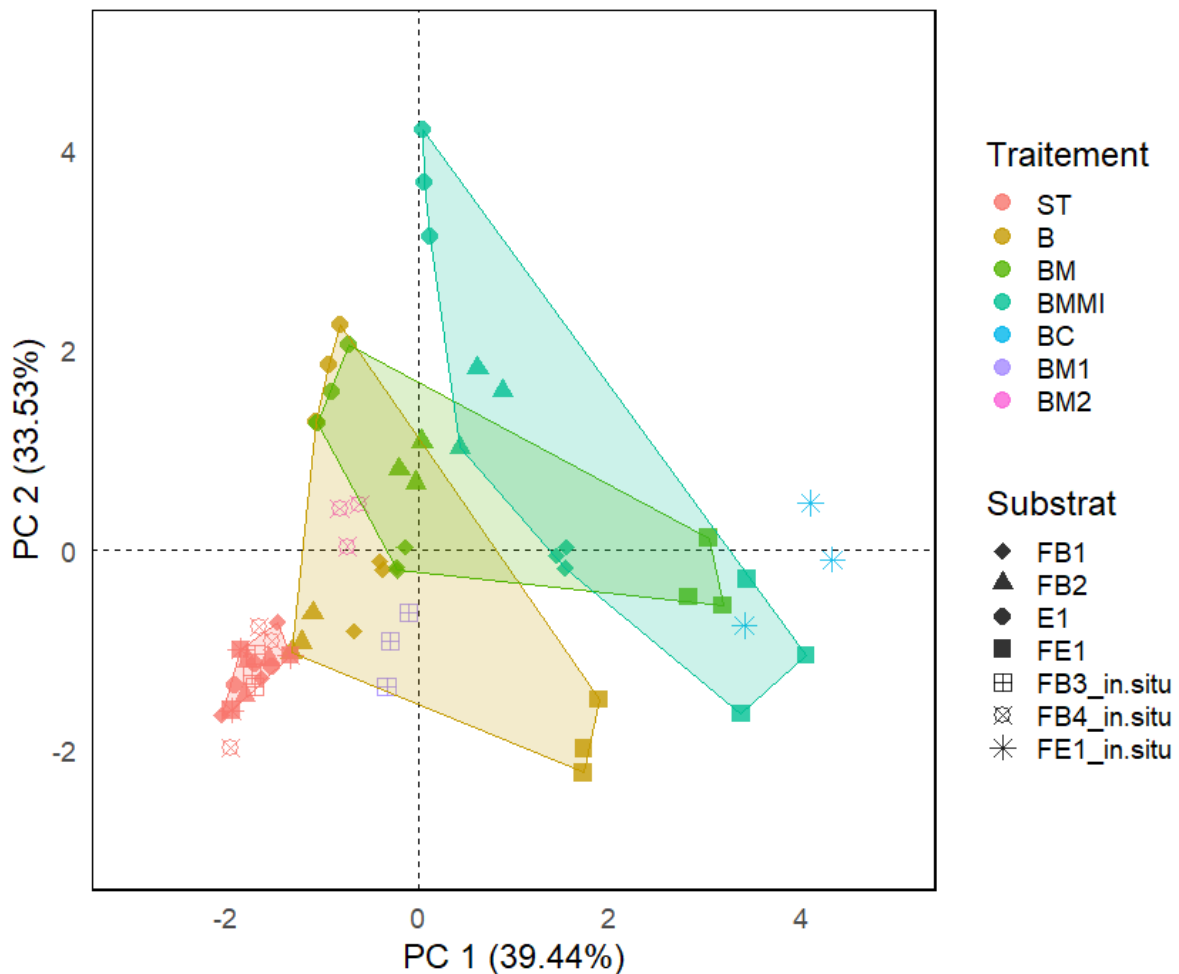


Figure 3—19. ACP des prétraitements appliqués à l'échelle laboratoire et échelle in situ.

Nous avons également placé sur cette figure les données obtenues lors des essais terrain (*in situ*). A partir des connaissances acquises sur les fonctionnalités des prétraitements à l'échelle laboratoire, il s'agit de situer statistiquement chaque prétraitement *in situ* : broyeur à marteaux 1 (BM1), broyeur à

marteaux 2 (BM2) et broyeur à chaînes (BC) par rapport aux effets trouvés pour le broyage, le malaxage et le mixage effectués à l'échelle laboratoire (Figure 3—19).

a) Broyeur à marteaux 1 (BM1, fumiers bovins FB3) : ce prétraitement conduit à un décalage des points dans la zone du « broyage simple » à l'échelle laboratoire ;

b) Broyeur à marteaux 2 (BM2, fumiers bovins FB4) : Ce broyeur semble montrer un décalage plus marqué vers le haut, avec des effets similaires aux prétraitements combinés : broyage et broyage + malaxage. En effet, il conduit à une augmentation du PBM mais également à l'augmentation de la vitesse de réaction ;

c) Broyeur à chaînes (BC, substrat FE1) : ce broyeur a montré des effets similaires au broyage + malaxage + mixage, mais avec un effet plus marqué sur la vitesse de réaction et du PBM, ainsi que la solubilisation de composés organiques et la réduction de la fraction fine des particules. La valeur de PBM obtenue par ce prétraitement (augmentation de 50%) est nettement supérieure à celles obtenues par les autres prétraitements testés *in situ* dans cette étude. De même, des valeurs proches de celle-ci ont été publiés par la littérature scientifique. Il s'agit de deux prétraitements mécaniques *in situ* avec une technologie de broyage « à disques », où une augmentation de 40 à 60% de la production de méthane de l'ensilage de prairie a été obtenue (Lindmark et al., 2012). Ce résultat « atypique » d'augmentation du pouvoir bio-méthanogène explique pourquoi les points obtenus sont encore plus décalés vers la droite que ceux obtenus à l'échelle laboratoire pour le mixage.

Nous notons néanmoins que cette représentation selon les 2 axes principaux de l'ACP permet de situer de manière tout à fait satisfaisante les prétraitements de terrain par rapport à leurs effets (fonctionnalités) attendus. L'approche de laboratoire a donc permis une première classification de ces fonctions : réduction en taille (= broyage simple), amélioration de la CRE et de certaines propriétés bioréactives (malaxage), déstructuration des fibres et amélioration potentielle bio-méthanogène et de la vitesse de dégradation (mixage).

3.4.3 Impact des prétraitements sur le bilan énergétique d'une installation

Trois effets majeurs ont été identifiés lors de l'application des prétraitements mécaniques : l'amélioration de la vitesse de réaction de dégradation, l'amélioration du potentiel bio-méthanogène (augmentation faible à moyenne en fonction du substrat) et la diminution des propriétés rhéologiques (important sur tous les substrats). En effet, les deux premiers effets vont améliorer la production de méthane et le troisième va permettre la réduction d'énergie requise pour l'agitation du digesteur. L'agitation demande une grande partie de l'énergie totale aux sites de méthanisation (environ 30-55%) (Schneider and Gerber, 2020; Tian et al., 2014). Le brassage est essentiel pour la performance du procédé et il est associé à l'augmentation de la production de méthane (Miryahyaei et al., 2019; Tian et

al., 2014). Il évite des problèmes comme la formation de couches flottantes et des dommages aux équipements (Lienen et al., 2013; Mönch-Tegeder et al., 2015).

L'objectif de cette partie est de réaliser un bilan énergétique en considérant l'ensemble des effets obtenus par prétraitements mécaniques des biomasses testées, et tenant compte également de leur consommation énergétique afin de déterminer leur bénéfice dans une installation de méthanisation agricole.

3.4.3.1 Méthodologie d'analyse énergétique et cas d'étude

3.4.3.1.1 Méthodologie d'analyse énergétique

Il s'agit d'évaluer les points positifs et négatifs associés à la mise en place d'un prétraitement mécanique. Pour cela, nous devons nous baser sur une analyse de scénarios (sans ou avec prétraitement). Les données étant forcément limitées, nous présentons par la suite la méthode employée et les principales hypothèses de calculs.

3.4.3.1.1.1 Définition du scénario de base (sans prétraitement)

Le scénario de base décrit l'installation et son fonctionnement dans une perspective « sans prétraitement ». Les données nécessaires pour établir ce scénario sont les suivantes :

- ❑ Inquant : nature, quantités, potentiel bio-méthanogène ;
- ❑ Réacteur : volume, temps de séjour, performances de base du réacteur, η_{BMP} (il s'agit de la fraction du potentiel bio-méthanogène de l'inquant réellement exprimée dans le réacteur) ;
- ❑ Système d'agitation : type de mobile, diamètre (grandeurs caractéristiques), vitesse de rotation ;
- ❑ Propriétés rhéologiques (notamment viscosité apparente dans les conditions de fonctionnement de base).

3.4.3.1.1.2 Scénario avec prétraitement

Les données nécessaires aux calculs énergétiques du scénario avec prétraitement mécanique sont les suivantes :

- ❑ Gain en potentiel bio-méthanogène (% d'augmentation par rapport au PBM de l'inquant non prétraité) ;
- ❑ Gain sur la vitesse de production de méthane (% d'augmentation de la constante cinétique par rapport à l'inquant non prétraité) ;
- ❑ Propriétés rhéologiques de l'inquant prétraité (voir les précisions dans le paragraphe 3.2.3, page 98) ;
- ❑ Consommation énergétique spécifique du prétraitement, en kWh par tonne d'inquant.

3.4.3.1.1.3 Calculs

L'ensemble des calculs sera ramené à des quantités d'énergie moyenne par jour.

➤ **Production d'énergie sous forme de méthane :**

Ce calcul est effectué par rapport à l'énergie primaire du méthane (11 kWh par m³). L'énergie est estimée sur la base de la quantité totale d'intrant (F_{intran}), multipliée par le potentiel bio-méthanogène et par le rendement en potentiel bio-méthanogène de l'installation (η_{BMP}) :

$$E_{CH_4,tot}(kWh) = 11 \times F_{intran} \times \eta_{BMP} \times PBM_{intran} \quad \text{Équation 9}$$

Il est traduit sous la forme de la quantité d'énergie primaire récupérée sous forme d'électricité, sur la base d'un rendement électrique de cogénération fixe (35%).

$$E_{CH_4,elec}(kWh) = 0,35 \times E_{CH_4,tot} \quad \text{Équation 10}$$

Si τ est le temps de séjour sur l'installation, et k la constante cinétique relative à la production de méthane, alors la relation entre le rendement en potentiel bio-méthanogène et la constante cinétique est la suivante (réacteur continu uniforme, cinétique d'ordre 1) :

$$\eta_{BMP} = \frac{k\tau}{1+k\tau} \quad \text{Équation 11}$$

➤ **Comparaison avant / après prétraitement :**

Nous pouvons donc, connaissant η_{BMP} du scénario de base, calculer la constante cinétique pour le scénario de base :

$$k_{base} = \frac{1}{\tau} \times \frac{\eta_{BMP}}{1-\eta_{BMP}} \quad \text{Équation 12}$$

En considérant une augmentation de $x\%$ de cinétique, la nouvelle constante cinétique k_{ptt} avec prétraitement est :

$$k_{ptt} = k_{base}(1 + x) \quad \text{Équation 13}$$

Nous pouvons ainsi obtenir le nouveau rendement sur le potentiel bio-méthanogène :

$$\eta_{BMP,ptt} = \frac{k_{ptt}\tau}{1+k_{ptt}\tau} \quad \text{Équation 14}$$

Ainsi, sur le calcul de l'énergie produite liée à la production de méthane va intervenir à la fois l'amélioration du rendement lié à l'augmentation de la cinétique, et l'amélioration de la quantité liée à l'augmentation du potentiel bio-méthanogène.

3.4.3.1.1.4 Energie d'agitation

Le calcul de l'énergie d'agitation se base sur les données d'entrée (type et diamètre de l'agitateur d , vitesse de rotation N), et nous utilisons l'expression de la puissance d'agitation :

$$P = a \times (N^2 d^3) \times \left(\frac{\tau_y}{K_s N} + k_{rheo} (K_s N)^{n-1} \right) \quad \text{Équation 15}$$

Dans cette expression interviennent les propriétés rhéologiques du milieu, à savoir τ_y le seuil de contrainte, k_{rheo} le coefficient de consistance, et n l'indice de rhéofluidification. La viscosité apparente du fluide est déterminée de la manière suivante :

$$\mu_{app} = \left(\frac{\tau_y}{K_s N} + k_{rheo} (K_s N)^{n-1} \right) \quad \text{Équation 16}$$

Le coefficient « a » de l'équation de puissance provient de la relation entre le nombre de puissance et le nombre de Reynolds en régime laminaire (voir Annexe 9, page 220), il est sans dimension et sera pris égal à 100 sur la base de l'étude de Wu, (2012). Le facteur K_s (également sans dimension) dépend de la forme du mobile d'agitation, nous le prenons ici constant également (sa valeur est de 23 pour des hélices par exemple).

Afin d'estimer le gain obtenu sur l'énergie d'agitation lors des prétraitements, nous devons donc fournir des éléments sur l'ensemble des paramètres rhéologiques, à savoir le seuil de contrainte, ainsi que le coefficient de consistance. Nous supposons ici que l'indice de rhéofluidification n varie peu lors du prétraitement, conformément aux données de la littérature. Les mesures effectuées dans ce travail nous ont permis d'évaluer le seuil de contrainte dans certains cas, et la viscosité apparente dans d'autres. Nous devons donc évaluer des couples (τ_y, k_{rheo}) avant et après les prétraitements de manière à obtenir des valeurs compatibles avec nos mesures de seuil de contrainte et de viscosité apparente.

L'énergie consommée pour l'agitation sera donc égale à la puissance de l'agitateur multipliée par la durée de fonctionnement.

➤ **Energie consommée par le prétraitement :**

Il s'agit ici de connaître la quantité d'énergie consommée par tonne d'intrant traité ($E_{pt,t}$ en kWh/t). Ce point peut parfois être délicat dans la mesure où la consommation d'énergie des appareils donnée par les constructeurs n'est pas toujours disponible. Par ailleurs, pour les dispositifs qui intègrent dans l'appareil l'intrant mélangé avec une certaine quantité de digestat recyclé, il est nécessaire de connaître précisément le ratio entre ces deux flux. Le retour des essais de terrain montre que pour des broyeurs à marteaux la consommation énergétique réelle se situe entre 5 et 15 kWh/t.

3.4.3.1.2 Définition du cas d'étude

Le cas d'étude présenté est très schématique, mais basé sur le dimensionnement et le mode de fonctionnement de **l'unité de méthanisation située à la ferme de La Bouzule**. Pour les calculs effectués avec les prétraitements, nous utilisons des gains « médians » correspondant aux ordres de grandeur obtenus sur l'ensemble de nos essais.

Données de base de l'installation (scénario de base) :

- ❑ Réacteur de volume utile total 450 m³ ;

- Intrant mélange fumier et lisier bovin à 15% de matière sèche (dont 85% de matières volatiles) ; flux quotidien de 9,7 t/j ;
- Potentiel bio-méthanogène 200 Nm³ de méthane par tonne de matière volatile ;
- Rendement de l'installation η_{BMP} 85% du potentiel bio-méthanogène ;
- Agitation : diamètre agitateur $d= 1,5$ m, vitesse de rotation $N= 50$ tr/min (0.833 s⁻¹) ;
- Temps de séjour moyen $\tau = 47$ jours ;
- Paramètres rhéologiques du milieu de digestion non prétraité : $\tau_y=175$ Pa ; $k_{rheo}=50$ Pa.sⁿ ; $n=0,3$.

Données avec prétraitement (scénario médian) :

- Gain sur le potentiel bio-méthanogène : +5% ;
- Gain sur la vitesse de production de méthane : +20% ;
- Consommation d'énergie du prétraitement : 10 kWh par tonne d'intrant ;
- Gain sur les paramètres rhéologiques : -50% (seuil de contrainte et coefficient de consistance).

3.4.3.1.2.1 Résultats de simulation

Les résultats sont repris sur le tableau ci-dessous Tableau 3-3. La première ligne du tableau représente le potentiel de production de l'installation si 100% du PBM était exprimé. L'amélioration de la cinétique de production de méthane induit une augmentation du rendement de l'installation, qui passe de 85% à 87,2%. Globalement, le gain sur la production de méthane sera donc de 8% dans ce scénario.

Ainsi, la production d'énergie électrique de l'installation augmente de 8% (+62 kWh/j). Cette augmentation ne permet pas de compenser la dépense d'énergie liée à la mise en œuvre du prétraitement (96,6 kWh/j). Cependant, cette perte est compensée par le gain sur l'énergie nécessaire au brassage (gain de 50%, soit 43,5 kWh/j). Dans cet exemple, la dernière ligne représente le bilan énergétique global lié à la mise en œuvre du prétraitement : nous constatons que le bilan, même s'il reste positif, est faible dans notre scénario (1% de gain), voir également Figure 3—21.

Tableau 3-3. Bilan énergétique lié à la mise en place d'un prétraitement.

		Scénario de base	Scénario avec prétraitement	Gain (%)
CH₄ PBM	Nm ³ .j ⁻¹	246	258,7	5
Constante de vitesse (k)	j ⁻¹	0,12	0,146	20
% du PBM récupéré		0,85	0,872	3
Production CH₄	Nm ³ .j ⁻¹	209	226	8
Energie primaire méthane	kWh.j ⁻¹	2304	2481	8
Energie électrique	kWh.j ⁻¹	806,4	868,4	8
Viscosité apparente	Pa.s	15,5	7,7	-50
Puissance d'agitation	W.m ⁻³	8,05	4,0	-50
Emix	kWh.j ⁻¹	-86,9	-43,5	-50
Eptt	kWh.j ⁻¹	0	-96,6	
Bilan	kWh.j ⁻¹	719,4	728,3	1

Toutefois, il faut rappeler que cette évaluation se base uniquement sur des gains énergétiques. Lors de nos essais sur site, il a été clair que l'ensemble des exploitants sont plutôt satisfaits de leur ligne de prétraitement. La raison principale est que les prétraitements contribuent fortement à la sécurisation du fonctionnement de l'unité par la limitation des pannes, des colmatages, et autres problèmes de maintenances pouvant être associés à une mauvaise préparation de la matière. Ces gains n'ont malheureusement pas pu être quantifiés. Les incidents entraînant des arrêts de production sont très coûteux en temps perdu de production de biogaz, en temps d'intervention et au coût des pièces détachées (Lienen et al., 2013; Schneider and Gerber, 2020). Ci-dessous un exemple d'usure de pale d'agitation sur l'installation de la Bouzule alimentée en fumier non broyé.



Figure 3—20. Diamètre de la pale d'agitation (inox) après 3 ans de fonctionnement sur un fumier non broyé. Le diamètre a été divisé par deux (Photo : Pacaud, S., Domaine expérimental de La Bouzule).

Il n'est donc pas pertinent d'assimiler le gain énergétique à un niveau de rentabilité du prétraitement, puisque l'ensemble des services rendus (qui se traduisent davantage en termes de coût d'exploitation) n'est pas intégré à cette analyse.

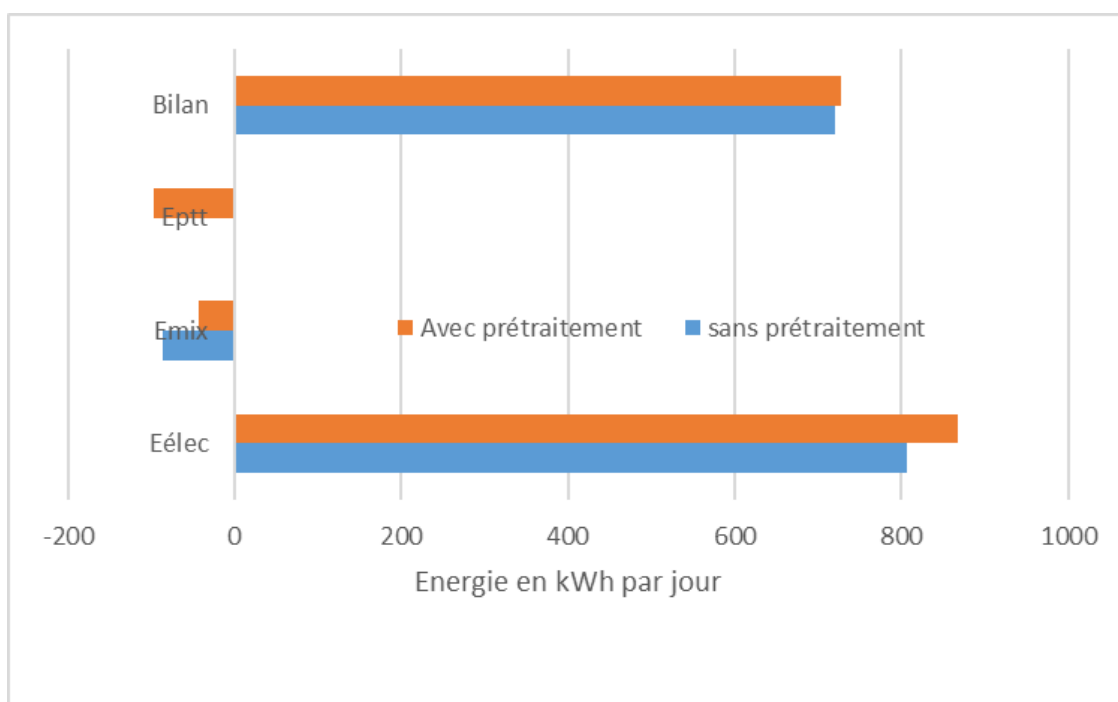


Figure 3—21. Bilan des gains et dépenses énergétiques liés à la mise en place des prétraitements sur un scénario médian.

3.4.3.1.2.2 Etude de sensibilité aux principaux paramètres

Il s'agit dans cette partie d'illustrer les gains sur le bilan énergétique en fonction des 4 grands paramètres de l'étude sur leur gamme de variation :

- ❑ Le gain obtenu grâce au prétraitement sur le **potentiel bio-méthanogène** : lors de cette étude, les gains observés ont varié entre 0 et 20% selon les prétraitements ;
- ❑ Le gain obtenu grâce au prétraitement sur **la cinétique** de production de méthane : dans cette étude, les gains ont varié entre 0 et 50% (à l'exception du résultat obtenu sur le broyeur à chaînes, +100%)
- ❑ Le gain sur la **puissance d'agitation** (qui est proportionnel au gain sur la viscosité apparente du milieu de digestion), pour lequel nous avons obtenu des diminutions courantes de 50% par des broyages simples, et jusqu'à plus de 70% dans certains cas.
- ❑ La **consommation énergétique du prétraitement** lui-même, que nous avons fait varier entre 1 et 30 kWh par tonne d'intrant, sur la base des ordres de grandeurs obtenues à partir de la bibliographie (Bayard et al., 2019).

Afin de bien comprendre la sensibilité du gain énergétique à chaque paramètre pris individuellement, les autres paramètres ont été fixés à leur valeur définie dans le scénario de prétraitement décrit dans la section précédente. Le critère choisi pour définir la sensibilité est bien évidemment le gain énergétique global. Les résultats sont présentés sur la Figure 3—22.

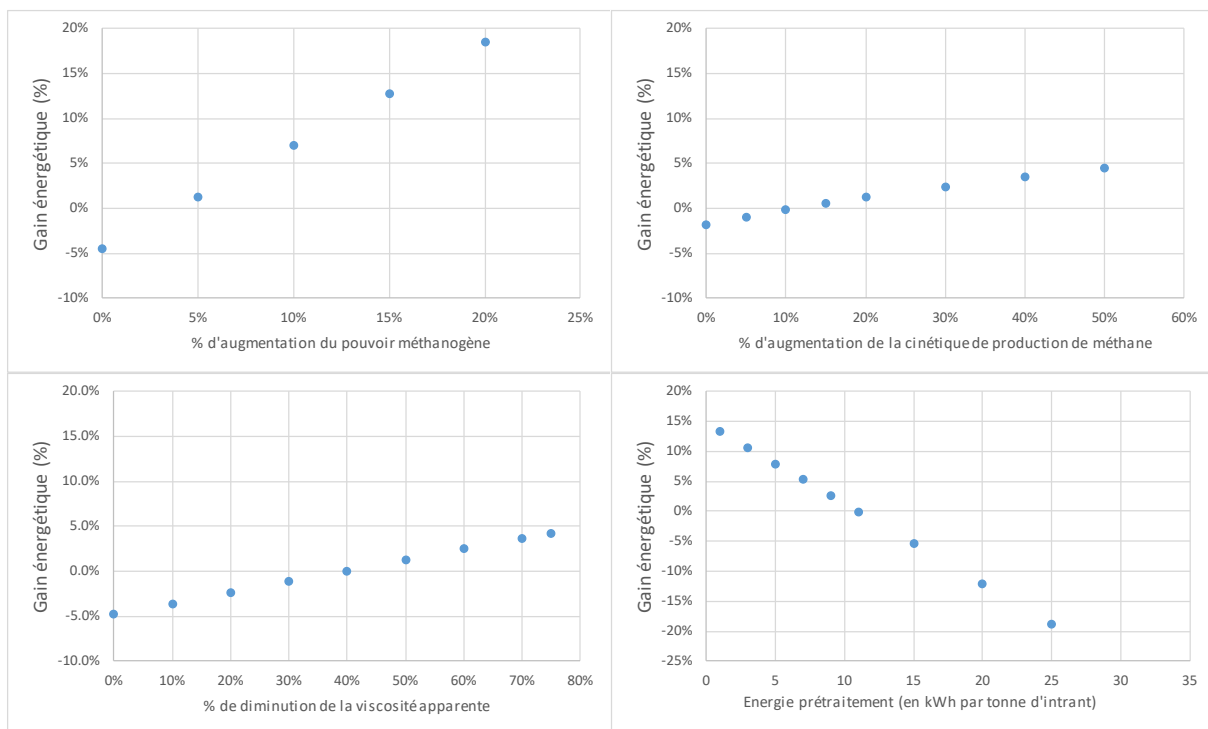


Figure 3—22. Analyse de sensibilité aux paramètres du prétraitement (gain sur le potentiel bio-méthanogène, gain sur la vitesse de production de méthane, gain sur la viscosité apparente et énergie dépensée par le prétraitement).

Les résultats obtenus montrent sans surprise que les 2 paramètres ayant le plus fort impact sur le bilan énergétique de l'installation sont le **pourcentage d'amélioration du potentiel bio-méthanogène** et

l'énergie dépensée pour le prétraitement. Dans le scénario étudié, si la dépense énergétique est de l'ordre de 10 kWh par tonne (scénario médian), alors nous observons sur la courbe en haut à gauche qu'il faut que le gain sur la production de méthane soit au moins de 5% ou plus pour que le gain énergétique soit positif.

De manière analogue, la figure en bas à droite indique la très forte influence de la dépense énergétique du prétraitement sur le gain global. Pour mémoire, d'après les données comparatives du scénario de base (sans prétraitement) avec le scénario médian (partie précédente), une consommation de 10 kWh par tonne d'intrant équivalait à plus de 10% de la production électrique de l'installation.

Le gain sur la vitesse de production de méthane permet également d'améliorer la productivité globale de l'installation et partant le bilan énergétique. Toutefois, c'est sans doute le paramètre le moins sensible des quatre, puisqu'un gain de 50% en vitesse n'améliore que de quelques points le gain énergétique global. Par ailleurs, nos calculs n'intègrent pas la production résiduelle de méthane dans le post-digesteur, ce qui doit minimiser encore l'impact de ce paramètre *via* un effet tampon.

De manière plus surprenante, les gains sur les paramètres de viscosité (qui sont parfois spectaculaires, comme nous l'avons observé lors des résultats présentés dans le point 3.2.3.2, page 101) permettent d'avoir un effet sensible sur le bilan énergétique, en raison de la proportionnalité directe entre viscosité et énergie de mélange. Ainsi, bien que le mélange ne compte que pour 10% du bilan global, un gain supérieur ou égal à 50% sur ce paramètre permet d'économiser une dépense énergétique du même ordre de grandeur de celle du prétraitement.

4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

4.1 Conclusions générales

La digestion anaérobie est un procédé de conversion biologique de la matière organique en biogaz effectué par des micro-organismes sous conditions anaérobies. Ce biogaz peut être employé sous la forme de chaleur, d'électricité et/ou de carburant. La filière de la méthanisation ne représente pas l'unique voie de valorisation des déchets organiques, mais elle permet aussi de diminuer les émissions de gaz à effet de serre et de favoriser une agriculture respectueuse de l'environnement. Les déchets issus de l'élevage et de l'agriculture représentent une grande partie des gisements d'énergie en France. Cependant, ces ressources ont un caractère hétérogène avec un taux de matières ligno-cellulosiques important et nécessitent un conditionnement ou un prétraitement afin d'optimiser leur bioconversion en méthane.

Depuis de nombreuses années, la recherche scientifique évalue l'efficacité des prétraitements en fonction de l'augmentation de production de méthane qu'ils permettent ; d'autres effets additionnels qui peuvent améliorer le procédé sont rarement pris en compte. Malgré le développement de nombreuses techniques de prétraitements des biomasses avant méthanisation, la plupart d'entre elles ne sont pas utilisées sur les installations de méthanisation agricole, principalement à cause de contraintes techniques, opératoires et économiques. Les prétraitements mécaniques sont les procédés les plus courants et intégrés dans la conception des installations. Ainsi, l'évaluation des effets des opérations mécaniques de prétraitement de biomasses, tels que les fumiers bovins et l'ensilage, sur leur méthanisation, a été l'objectif principal de ce travail de thèse.

Mise au point des procédures de caractérisation

Le premier point abordé dans ce travail de recherche a été le développement d'une procédure de caractérisation des substrats permettant d'évaluer les effets des opérations mécaniques de prétraitement de biomasses agricoles utilisées en méthanisation agricole. Pour cela, nous nous sommes orientés sur une méthode en priorisant la mise en œuvre de techniques simples, fiables et de mise en œuvre accessible aux acteurs de la filière. Ceci s'explique par une nécessité de quantifier les transformations des propriétés macroscopiques et leurs conséquences sur l'expression du potentiel bio-méthanogène. Dans cette perspective, nous avons étudié plusieurs méthodes expérimentales permettant d'identifier et de quantifier les effets des opérations de prétraitements mécaniques avec une attention particulière portée à la caractérisation des propriétés physiques. De ce fait, cette procédure nous a permis de définir des indicateurs physiques d'évaluation tels que la réduction de taille des particules, le comportement des substrats à l'eau et les propriétés rhéologiques.

La diminution de la taille des particules a été définie comme l'une des fonctions principales des prétraitements mécaniques. La méthode proposée d'évaluation de la réduction de taille permet de considérer une large gamme de taille de particules (de moins à 0,25 mm jusqu'à plus de 31,5 mm). Elle

permet d'évaluer la réduction de la taille des particules effectuée par les équipements mécaniques *in situ* (la matière n'a pas besoin préalablement d'être prétraitée ou conditionnée pour être analysée). Cette analyse de la distribution des tailles de particules est réalisée en conditions humides où la fraction très fine est prise en compte. Toutefois, la méthode présente certaines limites : elle ne permet pas de quantifier les possibles changements de largeur ou de forme des particules ; elle requiert du temps (nécessité de répliquer la mesure au minimum trois fois pour réduire les incertitudes expérimentales, et un séchage d'échantillons pendant 24h) et ne peut être réalisée que sur des quantités réduites d'échantillons (quelques centaines de grammes, selon le taux de matière sèche de la biomasse).

La mesure de la capacité de rétention en eau développée dans le cadre de ce travail est basée sur la méthode couramment employée pour les sols. Cette mesure est rapide, abordable et simple. Nous avons effectué cette mesure en colonne, permettant une mesure de la CRE sur des quantités de masse importantes afin d'avoir une bonne représentabilité. Toutefois, elle ne peut être mise en œuvre que sur les biomasses non saturées en eau.

Plusieurs méthodes de mesure des propriétés rhéologiques utilisées principalement dans le domaine du béton ont été testées avant et après prétraitement mécanique : mesure du seuil de contrainte et de la viscosité apparente avec le cône d'Abrams et le V-Funnel, respectivement. Les valeurs obtenues ont été comparées avec celles fournies par un rhéomètre de grandes dimensions conçu pour caractériser des biomasses fibreuses. Bien que ces valeurs soient différentes, elles montrent que ces techniques rapides permettent de fournir des indications utiles sur le changement de comportement rhéologique des biomasses avant et après traitement mécanique. Les méthodes développées sont rapides, simples à mettre en place et normalisées. Elles peuvent être facilement employées sur des installations de méthanisation et fournir des informations sur les propriétés rhéologiques des biomasses hétérogènes. En revanche, la gamme de validité des mesures avec les dispositifs proposés est restreinte et dépend des caractéristiques des biomasses testées, et plus particulièrement de leur siccité. Par exemple, pour des fumiers bovins la gamme de mesure est comprise entre 8%_{MS} et 16%_{MS} avec le cône d'Abrams et entre 9%_{MS} et 12%_{MS} avec le V-Funnel. Ces techniques ouvrent des perspectives intéressantes pour une comparaison rapide ou une caractérisation sur site des propriétés de consistance des intrants et des milieux de digestion.

La méthode de fractionnement liquide – solide développée dans ce travail permet de connaître la distribution des composés organiques dans les phases solide et liquide. Cette méthode donne accès à des informations sur la biodégradabilité des intrants au travers de la mesure du potentiel bio-méthanogène de la matière brute et de la contribution de la fraction soluble à la production de méthane.

Effets de prétraitements mécaniques

La seconde étape de ce travail a été d'identifier les différentes fonctions des opérations mécaniques de prétraitement de biomasses agricoles. Pour répondre à ce questionnement, nous avons développé une approche expérimentale à l'échelle laboratoire en considérant trois typologies d'opérations mécaniques : broyage, malaxage et mixage. Ces opérations mécaniques ont été testées sur trois types de biomasses : fumiers bovins, ensilage de maïs et triticale et un mélange des deux. Dans un objectif de comparaison entre investigation de laboratoire et procédés industriels de prétraitement mécanique de biomasse, deux techniques ont été étudiées *in situ* : broyeur à marteaux et broyeur à chaînes.

Les prétraitements mécaniques ont des impacts variables sur la distribution de taille de particules. Le broyage simple (caractérisé à l'échelle du laboratoire) tend à diminuer les fibres les plus grossières. Nous retrouvons cet impact pour les broyeurs à marteaux étudiés sur le terrain. Un broyage plus poussé (mixage à l'échelle du laboratoire) entraîne une augmentation de la fraction fine. Nous retrouvons cet effet pour les broyeurs à chaîne étudiés sur le terrain.

La capacité de rétention en eau a été améliorée avec les prétraitements mécaniques, cependant une forte réduction de taille de particules peut entraîner une perte de porosité. Les valeurs obtenues de la CRE des biomasses prétraitées à l'échelle laboratoire ont été supérieures aux celles prétraités à l'échelle *in situ*.

Les propriétés rhéologiques des fumiers bovins et des matières lignocellulosiques tels que l'ensilage ont montré un comportement rhéologique pseudo-plastique. Le seuil de contrainte et la viscosité apparente ont été réduits jusqu'à 50% avec l'application d'un prétraitement mécanique. Cette diminution était plus évidente lorsque la matière sèche des biomasses était plus élevée. Ces effets se traduisent dans une amélioration des opérations sur les installations de méthanisation : l'entretien des équipements (pompes, tuyaux, agitateurs, digesteurs), l'optimisation de la consommation d'énergie et de la réduction de coûts associés à ces aspects.

Les propriétés physiques des produits sont donc fortement impactées. Néanmoins, les prétraitements mécaniques ne semblent pas globalement modifier la nature intrinsèque (chimique) des substrats, mais plutôt leur structuration et la distribution des composés organiques entre la fraction particulaire et la fraction soluble. Ces modifications peuvent entraîner une augmentation (modérée) de la biodégradabilité, mais surtout une amélioration substantielle de leur vitesse de biodégradation. L'amélioration de la cinétique de bioconversion en méthane est en effet le gain le plus significatif obtenu avec les prétraitements mécaniques. L'augmentation a été jusqu'à 49% à l'échelle laboratoire et au-delà de 100% à l'échelle *in situ*. Pour l'ensilage et le mixage « fumiers bovins + ensilage », le broyage simple au laboratoire a significativement amélioré la cinétique. A l'échelle terrain, le broyeur à chaînes a permis l'augmentation de cinétique la plus remarquable.

Le bilan énergétique effectué sur un cas d'étude a permis de confirmer la pertinence de l'utilisation d'un prétraitement mécanique : l'amélioration de la production de biogaz et la réduction de l'énergie de brassage permettent en effet de contrebalancer la dépense énergétique supplémentaire liée au prétraitement mécanique.

Fonctionnalités des prétraitements sur les deux échelles d'étude

Nous avons observé que le broyage simple conduit à une réduction de taille des particules notamment sur les fractions les plus grossières. Il a amélioré la capacité de rétention en eau. En fonction des substrats, la cinétique de bioconversion et la production de méthane pourraient être légèrement augmentées. Le broyeur à marteaux, évalué *in situ* « BM1 », a été lié à ces conséquences.

L'opération de broyage + malaxage à l'échelle laboratoire a amélioré les propriétés physiques des substrats : la capacité de rétention en eau est augmentée et la viscosité apparente est réduite. Nous avons également obtenu une augmentation de la solubilisation des composés organiques. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par le broyeur à marteaux *in situ* « BM2 ».

L'opération de broyage + malaxage + mixage a permis d'obtenir une augmentation des particules fines. Toutefois, elle entraîne une réduction de la capacité de rétention en eau. La réduction de la fraction particulaire est significative, avec une solubilisation marquée des composés organiques. La production de méthane et la cinétique de biodégradation ont été augmentées. Ces fonctionnalités peuvent être comparées avec celles obtenues avec le broyeur à chaîne « BC ».

Finalement, l'étude des prétraitements successifs (à l'échelle laboratoire) couplée à la procédure de caractérisation nous a permis de distinguer des indicateurs pertinents pour les fonctionnalités des dispositifs mécaniques. De manière globale, les résultats obtenus à l'échelle laboratoire avec des dispositifs simples sont extrapolables à ceux obtenus à l'échelle *in situ*. Toutefois, la nature des intrants joue un rôle important dans l'optimisation et la pertinence des prétraitements mécaniques.

4.2 Perspectives

Nos investigations expérimentales à l'échelle du laboratoire et sur site ont permis d'identifier et de quantifier les transformations globales des biomasses au cours d'opérations mécaniques de prétraitement. Sur la base d'une procédure expérimentale simple et techniquement accessible pour les acteurs de la filière de la méthanisation agricole, nous avons pu ainsi définir leurs fonctions principales : diminution de taille des particules, amélioration de la capacité de rétention en eau, amélioration des propriétés rhéologiques et augmentation de la cinétique de bioconversion en méthane. Toutefois, notre approche expérimentale et appliquée présente ses limites en termes de compréhension des mécanismes

associés à l'optimisation de l'expression du potentiel bio-méthanogène. Selon les biomasses considérées, les technologies de prétraitement mécanique testées à l'échelle laboratoire et *in situ* modifient les caractéristiques physiques, la solubilité de la matière organique avec, pour conséquence principale, l'augmentation de la cinétique de bioconversion de la matière organique en méthane. Des investigations plus poussées sur la caractérisation de la matière soluble et particulaire semblent nécessaires pour identifier les principaux mécanismes de transformation physico-chimique des composés organiques au cours de telles opérations de prétraitement.

Additionnellement, afin d'avoir une approche plus précise sur le comportement de l'eau, la quantification de l'eau libre et l'eau liée semble être une voie intéressante de recherche notamment pour des intrants avec des taux élevés en matière sèche. Pour cela, le développement d'une analyse adaptée de leur quantification est nécessaire.

Les méthodes de mesure rhéologique utilisées sont normalisées et facilement transposables sur le terrain. Nos investigations ont été contraintes par la siccité des intrants (parfois trop liquides ou trop secs), par des contraintes de temps ou bien par la disponibilité d'échantillons. Certaines données de rhéologie acquises au cours de nos travaux n'ont pu être intégrées dans l'étude des corrélations entre données physiques et données biochimiques. C'est pourquoi nous pensons qu'une amélioration de la connaissance des gammes d'utilisation ainsi que de la calibration de ces dispositifs de terrain permettrait de fiabiliser l'approche.

Enfin, l'une des limites de notre étude est que l'efficacité des prétraitements varie en fonction de la nature des intrants. Par conséquent il serait intéressant d'évaluer en parallèle un même produit par plusieurs dispositifs industriels de prétraitement (comme nous avons pu le faire entre l'échelle laboratoire et l'échelle de terrain). En effet, même pour des produits de même nature (fumiers bovins), mais d'origine différente, le comportement et les effets observés sont très variables et difficiles à corréler, même si les tendances sont globalement respectées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adarme, O.F.H., Baêta, B.E.L., Lima, D.R.S., Gurgel, L.V.A., de Aquino, S.F., 2017. Methane and hydrogen production from anaerobic digestion of soluble fraction obtained by sugarcane bagasse ozonation. *Ind. Crops Prod.* 109, 288–299.
- Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D.B., 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnol. Adv.* 29, 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- Álvarez, C., Colón, J., López, A.C., Fernández-Polanco, M., Benbelkacem, H., Buffière, P., 2018. Hydrodynamics of high solids anaerobic reactor: Characterization of solid segregation and liquid mixing pattern in a pilot plant VALORGA facility under different reactor geometry. *Waste Manag.* 76, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.053>
- Amani, T.A., Nosrati, M.N., Sreekrishnan, T.R.S.R., 2010. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects — a review. *Environ. Rev.* <https://doi.org/10.1139/A10-011>
- Amin, F.R., Khalid, H., Zhang, H., Rahman, S. u, Zhang, R., Liu, G., Chen, C., 2017. Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *AMB Express* 7, 72. <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0375-4>
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Machmüller, A., Hopfner-Sixt, K., Bodiroza, V., Hrbek, R., Friedel, J., Pötsch, E., Wagentristl, H., Schreiner, M., Zollitsch, W., 2007. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresour. Technol.* 98, 3204–3212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.007>
- André, L., Pauss, A., Ribeiro, T., 2018. Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles. *Bioresour. Technol.* 247, 1027–1037. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.003>
- Angelidaki, I., Ahring, B.K., 2000. Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Water Sci. Technol.* 41, 189–194. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0071>
- Antognoni, S., Ragazzi, M., Rada, E.C., Plank, R., Aichinger, P., Kuprian, M., Ebner, C., 2013. Potential effects of mechanical pre-treatments on methane yield from solid waste anaerobically digested. *Int. J. Environ. Bioremediation Biodegrad.* 1, 20–25.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.035>
- Atelge, M.R., Atabani, A.E., Banu, J.R., Krisa, D., Kaya, M., Eskicioglu, C., Kumar, G., Lee, C., Yildiz, Y.Ş., Unalan, S., Mohanasundaram, R., Duman, F., 2020. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel* 270, 117494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117494>
- Barakat, A., de Vries, H., Rouau, X., 2013. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresour. Technol.* 134, 362–373. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.169>
- Battistoni, P., Fava, G., Stanzini, C., Cecchi, F., Bassetti, A., 1993. Feed Characteristics and Digester Operative Conditions as Parameters Affecting the Rheology of Digested Municipal Solid Wastes. *Water Sci. Technol.* 27, 37–45. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0073>
- Bayard, R., Buffiere, P., Coarita Fernandez, H., Pacaud, S., Ravard, B., Le Roux, Y., Tehranchi, M., Teixeira Franco, R., 2019. Préparation des intrants avant méthanisation - Caractérisation de l'évolution bio-physico-chimique des intrants en fonction des conditions de préparation mécanique. ADEME, Angers, France.
- Bayard, R., Gourdon, R., 2007. *Traitement biologique des déchets*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Bollon, J., Le-Hyariç, R., Benbelkacem, H., Buffiere, P., 2011. Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: Focus on acetate degradation and moisture content. *Biochem. Eng. J.* 56, 212–218.
- Bordeleau, É.L., Droste, R.L., 2011. Comprehensive review and compilation of pretreatments for mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 63, 291–296. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.052>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.005>
- Brambilla, M., Romano, E., Cutini, M., Bisaglia, C., Pari, L., 2013. Rheological Properties of Manure/Biomass Mixtures and Pumping Strategies to Improve Ingestate Formulation: A Review. *Trans. ASABE* 56, 1905–1920. <https://doi.org/10.13031/trans.56.9975>
- Brulé, M., Lemmer, A., Oechsner, H., Jungbluth, T., Schimpf, U., 2008. Effect of adding fibrolitic enzymes to the methane yields of rye silage. *Landtechnik* 63, 178–191.
- Bruni, E., Jensen, A.P., Angelidaki, I., 2010. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresour. Technol.* 101, 8713–8717. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.108>
- Buffière, P., Doms, M., Hattou, S., Benbelkacem, H., 2018. The hydrolytic stage in high solids temperature phased anaerobic digestion improves the downstream methane production rate. *Bioresour. Technol.* 259, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.037>
- Buffiere, P., Frederic, S., Marty, B., Delgenès, J.-P., 2008. A comprehensive method for organic matter characterization in solid wastes in view of assessing their anaerobic biodegradability. *Water Sci. Technol.* 58, 1783–1788. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.517>
- Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., Bridgwater, A.V., 2017. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76, 309–322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.04.016>
- Carrere, H., Antonopoulou, G., Affès, 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.* 199, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.007>
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P., Ferrer, I., 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *J. Hazard. Mater.* 183, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Cesaro, A., Belgiorno, V., 2014. Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions. *Chem. Eng. J.* 240, 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.055>
- Cesaro, A., Velten, S., Belgiorno, V., Kuchta, K., 2014. Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production. *J. Clean. Prod.* 74, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.030>
- Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., Vijay, V.K., 2015. Experimental evaluation of substrate's particle size of wheat and rice straw biomass on methane production yield 17, 12.
- Dahadha, S., Amin, Z., Bazyar Lakeh, A.A., Elbeshbishy, E., 2017. Evaluation of Different Pretreatment Processes of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biomethane Production. *Energy Fuels* 31, 10335–10347. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02045>
- Dai, X., Hua, Y., Dai, L., Cai, C., 2019. Particle size reduction of rice straw enhances methane production under anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 293, 122043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122043>
- De la Rubia, M.A., Fernández-Cegrí, V., Raposo, F., Borja, R., 2011. Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode. *Biochem. Eng. J.* 58–59, 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.010>
- Degueurce, A., Capdeville, J., Perrot, C., Bioteau, T., Martinez, J., Peu, P., 2016. Fumiers de bovins, une ressource à fort potentiel pour la filière de méthanisation en France ? *Sci. Eaux Territ.* 9 p. <https://doi.org/10.14758/SET-REVUE.2016.HS.02>
- Dell'Omo, P.P., Spena, V.A., 2020. Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass to improve biogas production: Comparison of results for giant reed and wheat straw. *Energy* 203, 117798. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117798>

- dos Santos, L.C., Adarme, O.F.H., Baêta, B.E.L., Gurgel, L.V.A., de Aquino, S.F., 2018. Production of biogas (methane and hydrogen) from anaerobic digestion of hemicellulosic hydrolysate generated in the oxidative pretreatment of coffee husks. *Bioresour. Technol.* 263, 601–612.
- Dumas, C., Silva Ghizzi Damasceno, G., Barakat, A., Carrère, H., Steyer, J.-P., Rouau, X., 2015. Effects of grinding processes on anaerobic digestion of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* 74, 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.043>
- Elliott, A., Mahmood, T., 2007. Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Res.* 41, 4273–4286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.017>
- Elmashad, H., Vanloon, W., Zeeman, G., Bot, G., 2005. Rheological properties of dairy cattle manure. *Bioresour. Technol.* 96, 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.020>
- Escudié, R., Cresson, R., 2017. Méthanisation de la biomasse [WWW Document]. Ref TIP140WEB - Bioprocédés. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/bioprocetes-dans-les-domaines-de-l-energie-et-de-l-environnement-42161210/methanisation-de-la-biomasse-bio5100/> (accessed 11.2.20).
- EurObserv'ER, 2020. Baromètre Biogaz 16.
- EUROSERV'ER, 2017. Le biogaz, chiffres clés. Baromètre 2017 Énerg. Renouvelables Électr. En Fr.
- Farghali, M., Andriamanohiarisoamanana, F.J., Ahmed, M.M., Kotb, S., Yamamoto, Y., Iwasaki, M., Yamashiro, T., Umetsu, K., 2020. Prospects for biogas production and H₂S control from the anaerobic digestion of cattle manure: The influence of microscale waste iron powder and iron oxide nanoparticles. *Waste Manag.* 101, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.003>
- Feng, L., Kristensen, E.F., Moset, V., Ward, A.J., Møller, H.B., 2018. Ensiling of tall fescue for biogas production: Effect of storage time, additives and mechanical pretreatment. *Energy Sustain. Dev.* 47, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.10.001>
- Fisgativa, H., Tremier, A., Dabert, P., 2016. Characterizing the variability of food waste quality: A need for efficient valorisation through anaerobic digestion. *Waste Manag.* 50, 264–274. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.041>
- Franco, R.T., Buffière, P., Bayard, R., 2018. Co-ensiling of cattle manure before biogas production: Effects of fermentation stimulants and inhibitors on biomass and methane preservation. *Renew. Energy* 121, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.035>
- Franco, R.T., Coarita, H., Bayard, R., Buffière, P., 2019. An improved procedure to assess the organic biodegradability and the biomethane potential of organic wastes for anaerobic digestion. *Waste Manag.* 9. <https://doi.org/10.1177/0734242X19851201>
- Frigon, J.-C., Guiot, S.R., 2010. Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 4, 447–458. <https://doi.org/10.1002/bbb.229>
- Fu, S.-F., Shi, X.-S., Dai, M., Guo, R.-B., 2016. Effect of Different Mixed Microflora on the Performance of Thermophilic Microaerobic Pretreatment. *Energy Fuels* 30, 6413–6418. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00440>
- Gallegos, D., Wedwitschka, H., Moeller, L., Zehnsdorf, A., Stinner, W., 2017. Effect of particle size reduction and ensiling fermentation on biogas formation and silage quality of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 245, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.137>
- García-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.-P., Escudié, R., 2011. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chem. Eng. J.* 172, 924–928. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.003>
- García-Bernet, D., Loisel, D., Guizard, G., Buffière, P., Steyer, J.P., Escudié, R., 2011. Rapid measurement of the yield stress of anaerobically-digested solid waste using slump tests. *Waste Manag.* 31, 631–635. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.013>
- Gonzalez-Estrella, J., Asato, C.M., Jerke, A.C., Stone, J.J., Gilcrease, P.C., 2017. Effect of structural carbohydrates and lignin content on the anaerobic digestion of paper and paper board materials by anaerobic granular sludge. *Biotechnol. Bioeng.* 114, 951–960. <https://doi.org/10.1002/bit.26228>
- Harmsen, P.F.H., Huijgen, W., Bermudez, L., Bakker, R., 2010. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass (No. 9789085857570). Wageningen UR - Food & Biobased Research, Wageningen.

- Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Water Sci. Technol.* 41, 145–153. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0066>
- Hashimoto, A.G., 1983. Conversion of straw–manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures. *Biotechnol. Bioeng.* 25, 185–200.
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>
- Hernández-Shek, M.A., Mathieux, M., André, L., Peultier, P., Paus, A., Ribeiro, T., 2020. Quantifying porosity changes in solid biomass waste using a disruptive approach of water retention curves (WRC) for dry anaerobic digestion. *Bioresour. Technol. Rep.* 12, 100585. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100585>
- Herrmann, C., Heiermann, M., Idler, C., Prochnow, A., 2012. Particle Size Reduction during Harvesting of Crop Feedstock for Biogas Production I: Effects on Ensiling Process and Methane Yields. *BioEnergy Res.* 5, 926–936. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9206-2>
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Lacroix, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Paus, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rüsche Pfund, F., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eekert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* 74, 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- Hreiz, R., Adouani, N., Fünfschilling, D., Marchal, P., Pons, M.-N., 2017a. Rheological characterization of raw and anaerobically digested cow slurry. *Chem. Eng. Res. Des.* 119, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.005>
- Hreiz, R., Adouani, N., Fünfschilling, D., Marchal, P., Pons, M.-N., 2017b. Rheological characterization of raw and anaerobically digested cow slurry. *Chem. Eng. Res. Des.* 119, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.005>
- ISO, ISO 11734, 1995. Qualité de l'eau — Évaluation de la biodégradabilité anaérobie “ultime” des composés organiques dans les boues de digesteurs — Méthode par mesurage de la production de biogaz.
- ISO, ISO 14235, 1998. Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- 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.
- Jeffries, T.W., 1994. Biodegradation of lignin and hemicelluloses, in: Ratledge, C. (Ed.), *Biochemistry of Microbial Degradation*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 233–277. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1687-9_8
- Jeffries, T.W., 1990. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes. *Biodegradation* 1, 163–176. <https://doi.org/10.1007/BF00058834>
- Ju, X., Grego, C., Zhang, X., 2013. Specific effects of fiber size and fiber swelling on biomass substrate surface area and enzymatic digestibility. *Bioresour. Technol.* 144, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.100>
- Kalamaras, S.D., Kotsopoulos, T.A., 2014. Anaerobic co-digestion of cattle manure and alternative crops for the substitution of maize in South Europe. *Bioresour. Technol.* 172, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.005>
- Kamusoko, R., Jingura, R.M., Parawira, W., Sanyika, W.T., 2019. Comparison of pretreatment methods that enhance biomethane production from crop residues—a systematic review. *Biofuel Res. J.* 6, 1080–1089.
- Kang, X., Zhang, Y., Song, B., Sun, Y., Li, L., He, Y., Kong, X., Luo, X., Yuan, Z., 2019. The effect of mechanical pretreatment on the anaerobic digestion of Hybrid Pennisetum. *Fuel* 252, 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.134>
- Karimi, K., Taherzadeh, M.J., 2016. A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: Degree of polymerization, adsorption/desorption, and accessibility. *Bioresour. Technol.* 203, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.035>

- Kianmehr, P., Parker, W., Seto, P., 2010. An evaluation of protocols for characterization of ozone impacts on WAS properties and digestibility. *Bioresour. Technol.* 101, 8565–8572.
- Kondusamy, D., Kalamdhad, A.S., 2014. Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1821–1830. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.024>
- Kratky, L., Jirout, T., 2011. Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chem. Eng. Technol.* 34, 391–399. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000357>
- Kumari, D., Singh, R., 2018. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90, 877–891.
- Li, K., Liu, R., Sun, C., 2015. Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations. *Bioresour. Technol.* 198, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.151>
- Li, R., Tan, W., Zhao, X., Dang, Q., Song, Q., Xi, B., Zhang, X., 2019. Evaluation on the Methane Production Potential of Wood Waste Pretreated with NaOH and Co-Digested with Pig Manure. *Catalysts* 9, 539. <https://doi.org/10.3390/catal9060539>
- Lienen, T., Kleyböcker, A., Brehmer, M., Kraume, M., Moeller, L., Görsch, K., Würdemann, H., 2013. Floating layer formation, foaming, and microbial community structure change in full-scale biogas plant due to disruption of mixing and substrate overloading. *Energy Sustain. Soc.* 3, 20. <https://doi.org/10.1186/2192-0567-3-20>
- Lindmark, J., Leksell, N., Schnürer, A., Thorin, E., 2012. Effects of mechanical pre-treatment on the biogas yield from ley crop silage. *Appl. Energy* 97, 498–502. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.066>
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., 2015. Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation. *Bioresour. Technol.* 178, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.117>
- Liu, X., Bayard, R., Benbelkacem, H., Buffière, P., Gourdon, R., 2015. Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass Bioenergy* 81, 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.06.021>
- Liu, X., Hiligsmann, S., Gourdon, R., Bayard, R., 2017. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomasses pretreated with *Ceriporiopsis subvermispora*. *J. Environ. Manage.* 193, 154–162.
- Lynd, L.R., Weimer, P.J., van Zyl, W.H., Pretorius, I.S., 2002. *Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology*. *MICROBIOL MOL BIOL REV* 66, 73.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.122>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S., 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36, 412–427. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour. Technol.* 74, 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- Menardo, S., Airoidi, G., Balsari, P., 2012. The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresour. Technol.* 104, 708–714. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.061>
- Miryahyaei, S., Olinga, K., Abdul Muthalib, F.A., Das, T., Ab Aziz, M.S., Othman, M., Baudez, J.C., Batstone, D., Eshtiaghi, N., 2019. Impact of rheological properties of substrate on anaerobic digestion and digestate dewaterability: New insights through rheological and physico-chemical interaction. *Water Res.* 150, 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.049>
- Mokéddem, S., 2012. Contrôle de la rhéologie d'un béton et de son évolution lors du malaxage par des mesures en ligne à l'aide de la sonde Viscoprobe. *Génie Civil. Ecole Centrale de Nantes (ECN), France.*
- Molinuevo-Salces, B., Mahdy, A., Ballesteros, M., González-Fernández, C., 2016. From piggery wastewater nutrients to biogas: Microalgae biomass revalorization through anaerobic digestion. *Spec. Issue Biogas Renew. Fuel* 96, 1103–1110. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.090>

- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Hinrichs, J., Oechsner, H., 2015. Development of an in-line process viscometer for the full-scale biogas process. *Bioresour. Technol.* 178, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.041>
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Jungbluth, T., Oechsner, H., 2014a. Effects of full-scale substrate pretreatment with a cross-flow grinder on biogas production. *CIGR J.* 16, 10.
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H., 2014b. Enhancement of methane production with horse manure supplement and pretreatment in a full-scale biogas process. *Energy* 73, 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.051>
- Monlau, F., Barakat, A., Trably, E., Dumas, C., Steyer, J.-P., Carrère, H., 2013. Lignocellulosic Materials Into Biohydrogen and Biomethane: Impact of Structural Features and Pretreatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 260–322. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.604258>
- Montalvo, S., Vielma, S., Borja, R., Huiliñir, C., Guerrero, L., 2018. Increase in biogas production in anaerobic sludge digestion by combining aerobic hydrolysis and addition of metallic wastes. *Renew. Energy* 123, 541–548. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.004>
- Montgomery, L.F., Bochmann, G., 2014. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production. IEA Bioenergy Ireland.
- Mosier, N., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96, 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
- Mouneimne, A.H., Carrère, H., Bernet, N., Delgenès, J.-P., 2003. Effect of saponification on the anaerobic digestion of solid fatty residues. *Bioresour. Technol.* 90, 89–94.
- Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A.K., Rubindamayugi, M.S.T., Mattiasson, B., 2006a. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. *Renew. Energy* 31, 2385–2392. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.015>
- Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A.K., Rubindamayugi, M.S.T., Mattiasson, B., 2006b. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. *Renew. Energy* 31, 2385–2392. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.015>
- Nah, I.W., Kang, Y.W., Hwang, K.-Y., Song, W.-K., 2000. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Res.* 34, 2362–2368. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00361-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00361-9)
- Nges, I.A., Escobar, F., Fu, X., Björnsson, L., 2012. Benefits of supplementing an industrial waste anaerobic digester with energy crops for increased biogas production. *Waste Manag.* 32, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.009>
- Oechsner, H., Mönch-Tegeder, M., 2015. Experiences with mechanical pre-treatment of horse-dung on a biogas plant (190 kW).
- Orlando, M.-Q., Borja, V.-M., 2020. Pretreatment of Animal Manure Biomass to Improve Biogas Production: A Review. *Energies* 13, 3573. <https://doi.org/10.3390/en13143573>
- Pakarinen, O., Lehtomäki, A., Rissanen, S., Rintala, J., 2008. Storing energy crops for methane production: Effects of solids content and biological additive. *Bioresour. Technol.* 99, 7074–7082. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.007>
- Palmowski, L.M., Müller, J.A., 2003. Anaerobic degradation of organic materials - significance of the substrate surface area. *Water Sci. Technol.* 47, 231–238. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0651>
- Parthiba Karthikeyan, O., Trably, E., Mehariya, S., Bernet, N., Wong, J.W.C., Carrere, H., 2018. Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review. *Bioresour. Technol.* 249, 1025–1039. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.105>
- Patinvoh, R.J., Osadolor, O.A., Chandolias, K., Sárvári Horváth, I., Taherzadeh, M.J., 2017. Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresour. Technol.* 224, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.083>
- Paudel, S.R., Banjara, S.P., Choi, O.K., Park, K.Y., Kim, Y.M., Lee, J.W., 2017. Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresour. Technol.* 245, 1194–1205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.182>
- Pellecuer, B., 2015. Énergies renouvelables et agriculture: la transition énergétique. Editions France Agricole.
- Pérez-Elvira, S.I., Diez, P.N., Fdz-Polanco, F., 2006. Sludge minimisation technologies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 5, 375–398.

- Pérez-Rodríguez, N., García-Bernet, D., Domínguez, J.M., 2017. Extrusion and enzymatic hydrolysis as pretreatments on corn cob for biogas production. *Renew. Energy* 107, 597–603. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.030>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.014>
- Porter, M.G., Murray, R.S., 2001. The volatility of components of grass silage on oven drying and the inter-relationship between dry-matter content estimated by different analytical methods. *Grass Forage Sci.* 56, 405–411. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2494.2001.00292.x>
- Quiñones, T.S., Plöchl, M., Budde, J., Heiermann, M., 2012. Results of batch anaerobic digestion test—effect of enzyme addition. *Agric. Eng. Int. CIGR J.* 14, 38–50.
- Raghavendra, S.N., Ramachandra Swamy, S.R., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., Kumar, S., Tharanathan, R.N., 2006. Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber. *J. Food Eng.* 72, 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.008>
- Raghavendra, S.N., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., Tharanathan, R.N., 2004. Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments and particle size on the hydration properties. *Eur. Food Res. Technol.* 218, 563–567. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-0889-2>
- Rahman, Md.A., Møller, H.B., Saha, C.K., Alam, Md.M., Wahid, R., Feng, L., 2018. Anaerobic co-digestion of poultry droppings and briquetted wheat straw at mesophilic and thermophilic conditions: Influence of alkali pretreatment. *Renew. Energy* 128, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.076>
- Ren, Y., Yu, M., Wu, C., Wang, Q., Gao, M., Huang, Q., Liu, Y., 2018. A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies. *Bioresour. Technol.* 247, 1069–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.109>
- Robertson, J.A., de Monredon, F.D., Dysseler, P., Guillon, F., Amado, R., Thibault, J.-F., 2000. Hydration Properties of Dietary Fibre and Resistant Starch: a European Collaborative Study. *LWT - Food Sci. Technol.* 33, 72–79. <https://doi.org/10.1006/fstl.1999.0595>
- Rodriguez, C., Alaswad, A., Benyounis, K.Y., Olabi, A.G., 2017. Pretreatment techniques used in biogas production from grass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68, 1193–1204. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.022>
- Ruys, V., 2017. Rhéologie des résidus agricoles pour un procédé multi-étapes de méthanisation en voie sèche. Grenoble Alpes, Grenoble, France.
- Sanchez, A., Hernández-Sánchez, P., Puente, R., 2019. Hydration of lignocellulosic biomass. Modelling and experimental validation. *Ind. Crops Prod.* 131, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.029>
- Sarkar, N., Ghosh, S.K., Bannerjee, S., Aikat, K., 2012. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renew. Energy* 37, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.045>
- Scarlat, N., Dallemand, J.-F., Fahl, F., 2018. Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renew. Energy* 129, 457–472. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>
- Schneider, N., Gerber, M., 2020. Rheological properties of digestate from agricultural biogas plants: An overview of measurement techniques and influencing factors. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121, 109709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109709>
- Schwarz, B., Friedrich, E., Friedrich, H., Jobst, K., Lincke, M., 2009. Desintegrationsverfahren—Aufwand und Nutzen für die Biogaserzeugung. *Gütlzower Fachgespr. Biogas Landwirtschaft—Stand Perspekt. Fachagentur Nachwachsende Rohst. E VFNR Weimar* 32, 278–288.
- Sharma, S.K., Mishra, I.M., Sharma, M.P., Saini, J.S., 1988. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. *Biomass* 17, 251–263. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(88\)90107-2](https://doi.org/10.1016/0144-4565(88)90107-2)
- Shen, J., Zhao, C., Liu, Y., Zhang, R., Liu, G., Chen, C., 2019. Biogas production from anaerobic co-digestion of durian shell with chicken, dairy, and pig manures. *Energy Convers. Manag.* 198, 110535. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.099>
- 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. <https://doi.org/10.1080/09593332208618283>

- Shrestha, S., Fonoll, X., Khanal, S.K., Raskin, L., 2017. Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: Current status and future perspectives. *Bioresour. Technol.* 245, 1245–1257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.089>
- Somers, M.H., Azman, S., Sigurnjak, I., Ghyselbrecht, K., Meers, E., Meesschaert, B., Appels, L., 2018. Effect of digestate disintegration on anaerobic digestion of organic waste. *Bioresour. Technol.* 268, 568–576. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.036>
- Strong, P.J., McDonald, B., Gapes, D.J., 2011. Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: A comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pretreatment. *Bioresour. Technol.* 102, 5520–5527. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.027>
- Sun, Y., Cheng, J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review q. *Bioresour. Technol.* 11.
- Taherzadeh, M., Karimi, K., 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1621–1651. <https://doi.org/10.3390/ijms9091621>
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K., 2007. ACID-BASED HYDROLYSIS PROCESSES FOR ETHANOL FROM LIGNOCELLULOSIC MATERIALS: A REVIEW 28.
- Talebnia, F., Karakashev, D., Angelidaki, I., 2010. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresour. Technol.* 101, 4744–4753. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.080>
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K., Signey Bildan, Ma.L.N., 1997. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Qual. Pollut. Control Asia* 35, 209–215. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00169-8)
- Tedesco, S., Mac Lochlainn, D., Olabi, A.G., 2014. Particle size reduction optimization of *Laminaria* spp. biomass for enhanced methane production. *Energy* 76, 857–862. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.086>
- Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2016. Ensiling for biogas production: Critical parameters. A review. *Biomass Bioenergy* 94, 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.08.014>
- Tian, L., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Li, X., 2014. Reducing agitation energy-consumption by improving rheological properties of corn stover substrate in anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 168, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.023>
- Torrijos, M., 2016. State of Development of Biogas Production in Europe. *Procedia Environ. Sci.* 35, 881–889. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.043>
- Tsapekos, P., Kougiyas, P.G., Angelidaki, I., 2015. Biogas production from ensiled meadow grass; effect of mechanical pretreatments and rapid determination of substrate biodegradability via physicochemical methods. *Bioresour. Technol.* 182, 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.025>
- Tsapekos, P., Kougiyas, P.G., Egelund, H., Larsen, U., Pedersen, J., Trénel, P., Angelidaki, I., 2017. Mechanical pretreatment at harvesting increases the bioenergy output from marginal land grasses. *Renew. Energy* 111, 914–921. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.061>
- Tsapekos, P., Kougiyas, P.G., Frison, A., Raga, R., Angelidaki, I., 2016. Improving methane production from digested manure biofibers by mechanical and thermal alkaline pretreatment. *Bioresour. Technol.* 216, 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.117>
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X., 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Manag.* 28, 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.028>
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Ya., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresour. Technol.* 56, 229–237. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00034-X)
- Vedrenne, F., 2007. Etude des processus de dégradation anaérobique et de production de méthane au cours du stockage des lisiers. Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes, Rennes.
- Veluchamy, C., Kalamdhad, A.S., 2017. Influence of pretreatment techniques on anaerobic digestion of pulp and paper mill sludge: A review. *Bioresour. Technol.* 245, 1206–1219. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.179>
- Vesilind, P.A., 1994. The role of water in sludge dewatering. *Water Environ. Res.* 66, 4–11.

- Victorin, M., Davidsson, Å., Wallberg, O., 2020. Characterization of Mechanically Pretreated Wheat Straw for Biogas Production. *BioEnergy Res.* <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10126-7>
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kakimoto, K., I-Ogawa, H., Kato, Y., 1999. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment. *Bioresour. Technol.* 68, 309–313. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00155-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00155-2)
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 7928–7940. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>
- Wei, Y., Li, X., Yu, L., Zou, D., Yuan, H., 2015. Mesophilic anaerobic co-digestion of cattle manure and corn stover with biological and chemical pretreatment. *Bioresour. Technol.* 198, 431–436. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.035>
- Weiland, P., 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- Wu, B., 2012. CFD simulation of mixing for high-solids anaerobic digestion. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 2116–2126. <https://doi.org/10.1002/bit.24482>
- Xu, W., Fu, S., Yang, Z., Lu, J., Guo, R., 2018. Improved methane production from corn straw by microaerobic pretreatment with a pure bacteria system. *Bioresour. Technol.* 259, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.046>
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., Tan, T., 2014. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38, 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>
- Zhang, R., Zhang, Z., 1999. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system. *Bioresour. Technol.* 68, 235–245. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00154-0)
- Zhang, Y., Xu, S., Cui, M., Wong, J.W.C., 2019. Effects of different thermal pretreatments on the biodegradability and bioaccessibility of sewage sludge. *Waste Manag.* 94, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.047>
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y., 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog. Energy Combust. Sci.* 42, 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>
- Zhu, J., Wan, C., Li, Y., 2010. Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. *Bioresour. Technol.* 101, 7523–7528.

ANNEXES

Annexe 1

An improved procedure to assess the organic biodegradability and the biomethane potential of organic wastes for anaerobic digestion

R. Teixeira Franco¹, Helen Coarita¹, R. Bayard¹, P. Buffière¹

¹ Université de Lyon, INSA Lyon, DEEP Laboratory, EA7429, F-69621 Villeurbanne cedex, France

Abstract

In this study a fractionation procedure was developed and applied to evaluate the potential of some organic wastes (2 cattle manures and 2 catch crops, fresh and after ensiling) for anaerobic digestion. This procedure was based on water extraction of the raw sample, which enabled to evaluate the contributions of water-soluble and particulate phases to the investigated properties. Biomethane potential (BMP) and chemical oxygen demand (COD) were determined and used to assess the anaerobic biodegradability of raw materials. Analysis of structural carbohydrates, total Kjeldahl nitrogen, water-soluble carbohydrates, volatile fatty acids and pH were also included to explain the main phenomena involved in methane production from the tested biomasses. Results show that the origin and the preparation mode had a significant impact on BMP distribution. Based on a COD balance, the biodegradability of the various feedstocks ranged from 45% to 75%. Biodegradability of fresh materials was negatively correlated with the sum of structural carbohydrates and lignin content. Among the feedstock used, the water-soluble phase represented 8-69% of the total COD and 7-46% to the total BMP. Solubilization of organic matter during ensiling was due to the production and accumulation of organic acids from particulate carbohydrates and organic nitrogen. This procedure detects kinetic and biodegradability differences among biomasses and thus it can be useful for the design of anaerobic digestion plants. Furthermore, it can be applied to evaluate the efficiency of biomass pretreatments.

Keywords: Anaerobic digestion, Organic wastes, Biomass characterization, Organic matter leaching, Biodegradability, Biomethane production, Biodegradability rate, Methane yield.

Introduction

Over the last decades, anaerobic digestion (AD) has become an outstanding alternative to produce green energy. This process is a seductive solution not only for the treatment of agricultural and agro-industrial organic waste, but also for the management of municipal wastewater sludge, residual or source-sorted municipal solid waste. In this context, AD answers to two complementary issues: the treatment of organic waste, as well as the production of renewable energy. Biogas and biomethane are produced by biological pathway of methanogenesis. Without oxygen, biomass is hydrolyzed and monomers

converted to water, carbon dioxide and methane. Thereafter, biogas can be used in combined heat and power (CHP) to produce energy and electricity, or purified and upgraded as biomethane for injection in urban natural gas grid, or used as biofuel for vehicles. For farm-scale digesters, the solid residues are generally post-treated for drying and composting, and used as organic amendment. Due to the diversity of feedstocks that can be used for biogas production, there is a growing interest in developing characterization procedures to assess their potential and suitability (Carlsson et al., 2012b; Kianmehr et al., 2010b; L. F. R. Montgomery and Bochmann, 2014). Moreover, these feedstocks undergo different stages, or unit operation, before entering the AD reactor, such as storage and pretreatments. Optimizing these steps requires an adequate characterization of their effect, including detailed data on specific properties such as methane yield, biochemical composition and biodegradability.

A large variety of substrates and organic residues may, therefore, be treated by anaerobic digestion (AD), including agricultural waste and green waste, sludge from wastewater treatment, source-sorted biowaste or residual municipal solid waste, food and food-processing waste (Bayard et al., 2016). The most common parameter for characterization is the biomethane potential (BMP), which corresponds to the amount of methane produced per mass unit of total solids (TS) or volatile solids (VS). Nevertheless, BMP is not enough to predict the degradation rate in AD process (Bayard et al., 2018; Schievano et al., 2008; Xu et al., 2014). Many experimental studies have been conducted to correlate BMP and biochemical characteristics of organic substrates. Among these, lignin content is known to be negatively correlated with anaerobic biodegradability (BMP) (Buffiere et al., 2008b, 2006; Liu et al., 2015b; Triolo et al., 2012). Under process conditions, biomass conversion to methane strongly depends on the accessibility of organic compounds to external enzymes (Thomas W Jeffries, 1994, 1990; Jimenez et al., 2015). Indeed, hydrolysis of particulate matter is considered as the rate-limiting step during anaerobic digestion of solid organic substrates, and its intensification leads to a better digestion performance (H S Shin et al., 2001; Tanaka et al., 1997a; V A Vavilin et al., 1996). Organic compounds such as cellulose, lignin, cutin or keratin are slowly or non-biodegradable compounds under anaerobic conditions while polymers such as starch and hemicellulose are assumed to be more readily biodegradable. Moreover, some biodegradable compounds may be less available since they are incorporated into complex, hardly biodegradable structures, such as lignocellulose or microbial cells (Gonzalez-Estrella et al., 2017b; Thomas W Jeffries, 1994, 1990; Regina J Patinvoh et al., 2017).

Biomass storage before anaerobic digestion is also an issue: the wide diversification of AD inputs and the need for continuous feeding of AD plants throughout the year make necessary to store collected agricultural/industrial waste or catch/energy crops for prolonged period (Teixeira Franco et al., 2016b). The nature of the feedstock, the presence of air and the duration are the main parameters for the success of the long term storage (McDonald et al., 1991). Regarding BMP conservation, ensiling (or confined storage) is a good solution to store wet biomass (Teixeira Franco et al., 2017a, 2017b).

Pre-treatment processes have been developed over the last three decades to improve methane production in AD plants. Several reviews have recently been published with full description of pre-treatment technologies (Ariunbaatar et al., 2014b; Carlsson et al., 2012b; Carrere et al., 2016a; Elliott and Mahmood, 2012; A T W M Hendriks and Zeeman, 2009; L. F. R. Montgomery and Bochmann, 2014; Paudel et al., 2017b). It is well established that the expected effects are i) the improvement of the methane yield and ii) the improvement of the methane production rate. As reviewed by (Carlsson et al., 2012b), the main targeted effects of pre-treatment are particle size reduction, solubilisation, and biodegradability enhancement. For instance, mechanical pre-treatments are commonly used for the reduction of particle size, and increase substrate surface (H Hartmann et al., 2000; Panagiotis Tsapekos et al., 2015; V A Vavilin et al., 1996). Combination of grinding, milling and chipping can significantly increase the methane yield because organic compounds become more available to enzymatic hydrolysis (V A Vavilin et al., 1996; Alastair J Ward et al., 2008). In addition, the efficiency of pre-treatments can be highly different depending on the characteristics of the substrates and of the pre-treatment parameters (Ariunbaatar et al., 2014b). Moreover, it is difficult to establish a systematic comparison of the effects of a given pre-treatment. The main reasons for this are the diversity of substrates and the lack of common/standardized protocols for the evaluation (Carlsson et al., 2012b; Kianmehr et al., 2010b).

In the present work, an improved fractionation procedure is proposed to explain more in details the distribution of biodegradability and the methane yield (BMP) of feedstocks for anaerobic digestion. This procedure was complemented with the analysis of chemical oxygen demand (COD), structural carbohydrates, total Kjeldahl nitrogen (TKN), water-soluble carbohydrates (WSC), volatile fatty acids (VFA) and pH. Additionally, the monitoring of both water-soluble and particulate fractions of the different studied properties was performed, which is another originality of this study. Trials were carried out with two different types of catch crops and cattle manures. Nevertheless, this procedure should be suitable for other types of biomass, such as energy crops or urban organic waste, and appropriate to study storage conditions and the effect of substrate pretreatment on AD. The main aim of this work is to provide a useful tool to evaluate potential inputs for AD and to optimize the design of biogas plants. For this purpose, several agricultural fresh and ensiled feedstocks are been selected to design and test the fractionation procedure.

Material and methods

Raw materials

Two different types of catch crop and fresh cattle manure were collected from an agricultural site near Lyon (France). These feedstocks were chosen due to its major relevance in farm-scale AD, especially in France. Catch crop 1 (CC1) was a mixture of triticale, peas, vicia and fodder radish, and it was chopped at 4 cm maximum length at harvesting. Catch crop 2 (CC2) was a mixture of sunflower, sorghum, peas, vicia and *Trifolium alexandrinum*, and it was shredded with a BLIK BB350 rotary shear

crusher before use (8 mm output particle size according to the manufacturer). Cattle manure 1 (M1) and Cattle manure 2 (M2) were collected from the same site but on different seasons of the year (March and October, respectively). Samples were stored at 4°C before further use.

The characterization procedure described in this work was applied to both fresh and ensiled raw materials. Confined storage (ensiling) was performed at 25 ± 2 °C in 3.5 L airtight round plastic storage drums during 3 months for catch crops and 4 months for cattle manure. Nomenclature and description of feedstocks are summarized in **Erreur ! Source du renvoi introuvable**. Ensiling was tested for several reasons. First, it is a common practice for storage of herbaceous AD feedstocks (catch and energy crops). Since several biological phenomena occur during ensiling, biochemical properties may be extensively modified with biomass storage. In some cases, ensiling can be even considered as a biological pretreatment due to its positive impact on the methane potential of stored feedstocks (Janke et al., 2019; Vervaeeren et al., 2010). Therefore, by testing ensiled feedstocks, we assess the applicability of the proposed analytical procedure to feedstocks with different biochemical properties, management practices and pretreatments before AD.

Moreover, at field scale, manure is rather stored in an open-air mode, which leads to considerable loss of organic matter and BMP (Teixeira Franco et al., 2018a, 2017b). By storing manure under confined conditions, the objective was to evaluate if its BMP could be more efficiently preserved (for simplicity, confined conditions are referred to as “ensiling” in the present paper). It has to be mentioned however that the evolution of the total mass, TS, VS, BMP during the ensiling process were also measured for all the experiments. Since the impact of the ensiling conditions on the global efficiency of the process have been investigated in details (Teixeira Franco et al., 2018b, 2017a, 2017b, 2016c), the present paper will rather focus on the interest of the proposed experimental procedure.

Table 1 Nomenclature and properties of raw materials

Biomass	Preparation	Nomenclature	TS (%)	VS (%TS)	pH
Catch crop 1	Fresh	CC1-F	18.2±0.3	89.2±0.7	7.20
	Ensiled	CC1-E	16.8±0.3	90.0±0.4	5.41
Catch crop 2	Fresh	CC2-F	10.1±0.13	83.5±1.4	6.35
	Ensiled	CC2-E	8.10±0.3	78.9±4.1	5.59
Cattle manure 1	Fresh	M1-F	12.8±0.07	79.9±0.17	7.94
	Ensiled	M1-E	9.12±0.08	70.6±0.10	8.40
Cattle manure 2	Fresh	M2-F	11.6±0.12	82.2±0.20	7.70
	Ensiled	M2-E	9.34±0.12	77.4±0.04	7.82

Experimental procedure and chemical analysis

The developed fractionation procedure (Fig. 1) was based on water extraction of the raw sample (leaching test), separation and analysis of its different fractions. Leaching test is based on the NF EN 12457-4 (AFNOR, 2002) and it was performed with a standard 10:1 water/TS ratio during 2 h under constant bottle rotation at room temperature. Phase separation was done by centrifugation (5000 G; 10 min), followed by 0.7 mm particle size filtration. Finally, the particulate phase was dried at 70 °C until constant weight, and grounded with a Retsch SM 200 cutting mill and a bottom sieve with an aperture size of 2 mm. Raw and water-soluble samples were stored at 4 °C until analysis and particulate ones were stored at and -20 °C.

Raw sample (RS) was analyzed for its TS, VS and BMP. For the water-soluble phase, besides TS, VS and BMP, pH, WSC, VFA, COD, TKN, and ammonia nitrogen (NH₃-N) fractions were determined. Particulate solid was analyzed for its TS, VS, COD, TKN, and cell wall constituents. In order to assess the distribution of the various components of interest, some properties were determined through mass balances. For instance, the BMP of the particulate phase ($L_{STP}/kgVS_{RS}$) was estimated as the difference between the BMP of the raw material and the BMP of the water-soluble phase ($L_{STP}/kgVS_{RS}$). On the other hand, COD and TKN of the raw sample were estimated as the sum of the water-soluble and particulate contributions (both expressed in $kg/kgVS_{RS}$).

The biodegradability (BD) of each fraction was calculated from BMP and COD values considering the theoretical BMP of 0.35 L_{STP}/kg_{COD} (Buffiere et al., 2008b; Buswell and Mueller, 1952):

$$BD (\%) = \frac{BMP[L_{STP}/kgVS]}{COD [kg/kgVS] \times 0.35}$$

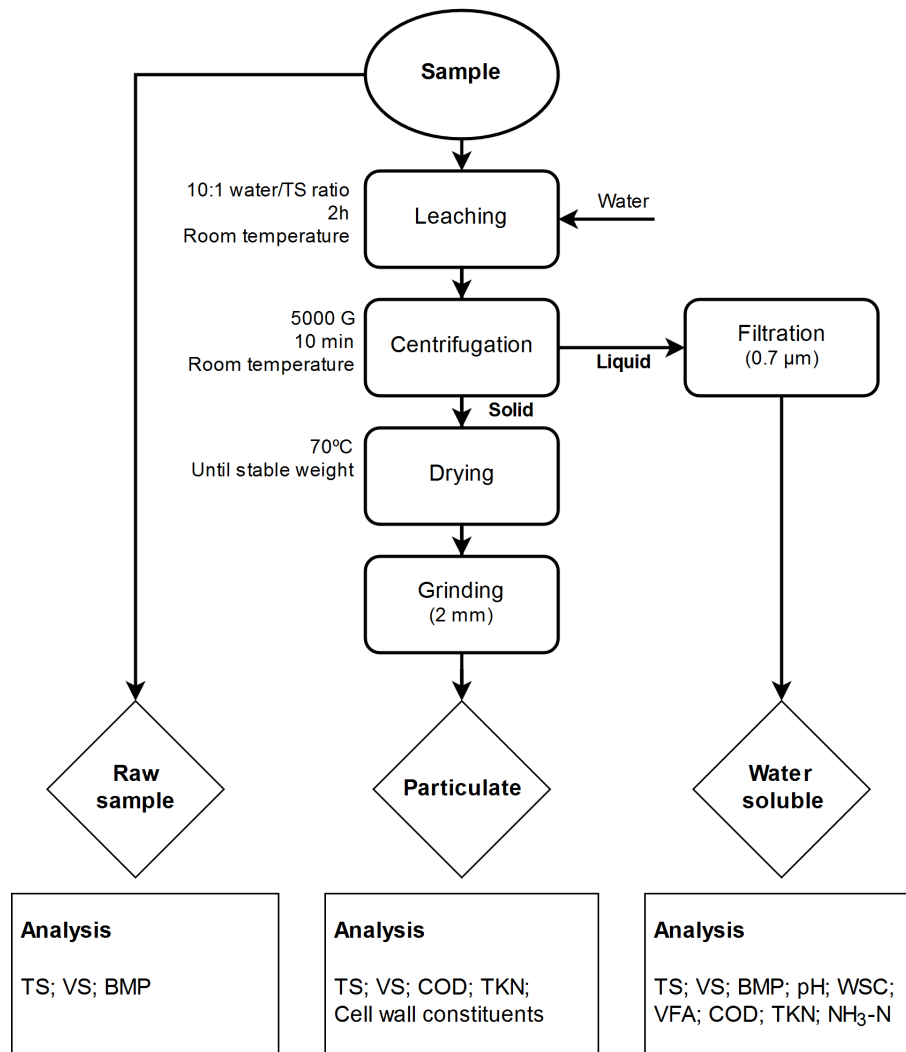


Fig. 1 Flowchart of the experimental methodology

TS was measured by oven drying at 105 °C during 24 h and VS was subsequently burned for 2 h at 550 °C. Since TS and VS contents are underestimated due to the loss of volatile compounds during the drying tests (Kreuger et al., 2011), data was corrected according to the volatilization coefficients at 100 °C (Porter and Murray, 2001b). pH was measured by a Consort C3020 device with a SP10B pH-electrode. WSC, lactic acid and formic acid contents were determined with high performance liquid chromatography (LC Module 1 plus, Waters) equipped with a Supelcogel™ C-610H column (300 x 7.8 mm, Sigma-Aldrich), both refractive index (RID) and UV detectors and operating with H₃PO₄ 0.1%v as solvent (flow rate of 0.5 mL/min). WSC content was estimated as the sum of glucose, xylose, galactose, mannose, arabinose and cellobiose and it was determined using the RID detector. Lactic acid and formic acid contents were obtained with the UV detector (210 nm). Acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acids content were analyzed by gas chromatography (Shimadzu Corp.) equipped with a HP-FFAP fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm, Agilent Technologies), a flame ionization detector and using H₂ as carrier gas. Total VFA was calculated as the sum of lactic, formic, acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acids. TKN and NH₃-N were determined through the procedure described

in the NF EN 25663 standard (AFNOR, 1994). COD of water-soluble phase was determined through the colorimetric HACH procedure (method 8000). COD of particulate phase was measured by the (Walkley and Black, 1934) modified method, based on the NF ISO 14235 international standard (ISO, 1998). Neutral detergent fibre (NDF), acid detergent fibre (ADF) and acid detergent lignin (ADL) were analysed through (Van Soest and Wine, 1967) modified extractions method based on FD U44-162 standard (AFNOR, 2016). It was conducted on aliquots of powdered dry samples corresponding to 2 g of volatile solids. At each step, the residual solids were dried and weighed and analysed for VS contents. Four types of organic constituents were quantified, namely: (1) neutral detergent soluble compounds (SOL) extracted at the first step by a neutral detergent aqueous solution (NDF); (2) Hemicelluloses-like (HEM) extracted with a dilute acidic aqueous detergent solution, calculated as NDF minus ADF; (3) Cellulose-like (CELL) extracted with a concentrated 72% sulfuric acid solution, calculated as ADF minus ADL; and (4) lignin-like residual organic matter (LIG) which was not extracted in the procedure, corresponding to ADL.

The BMP tests followed the guidelines provided by the international working group on harmonization of BMP measurement (C. Holliger et al., 2016). They were conducted at 35 °C using glass vessels of 2 L for raw sample, in order to ensure sample representativity, and 0.1 L for water-soluble phase in order to limit the amount of sample needed. Vessels were filled with 5 g/L VS of sample, and 10 g/L VS inoculum (inoculum/substrate = 2) and a sufficient volume of a mineral solution to achieve 60% of the total volume of the vessel. The inoculum used (TS 2.0-3.3%wt; VS 1.4-2.2%wt) was a digested sludge originating from the wastewater treatment plant of La Feyssine, Lyon, France. The mineral solution, which contains essential elements for microbial growth and also gives the solution a buffer able to control any pH adjustments, was prepared according to the recommendations of ISO 11734:1995 standard (ISO, 1995). Once filled, reactors were purged with a N₂/CO₂ mixture (80/20%v) for about 5 minutes, sealed and equilibrated at 35 °C. Blanks with inoculum and mineral solution were performed for each batch series in order to correct the BMP from residual methane production of the inoculum. All tests were performed in triplicates. Biogas production was determined by pressure measurement using a Digitron precision manometer. Biogas was released when the pressure exceeded 1200 hPa. Gas composition (CH₄, H₂, N₂, O₂, H₂O and H₂S) was analysed using an Agilent 3000 micro gas chromatography with thermal conductivity detector (GC-TCD). Molsieve 5A (14 m length; pore size: 5 Å) and PoraPlot A (10 m length; 0.320 mm ID) columns were used as stationary phases for GC-TCD, with Argon and Helium as carrier gases, respectively. According to the guidelines, BMP was considered achieved when daily biogas production represented less than 1% of the total volume of biogas produced.

Results and discussion

Distribution of methane yield (BMP) and biodegradability (BD)

The BMP values varied widely within the set of tested raw materials (Table 2). Fresh catch crops had a BMP of 210-335 $L_{STP}/kgVS_{RS}$, while BMP of fresh cattle manures was 257-288 $L_{STP}/kgVS_{RS}$. The preparation mode also had an impact on the BMP of the feedstocks. Ensiling had a positive effect on the methane production of catch crops. On the contrary, BMP of cattle manure decreased after long-term ensiling. This reflects the relevance of controlling storage and preparation of inputs before biogas production. Also, it is worth mentioning that BMP of ensiled biomass may be overestimated, since organic losses during storage are not taken into account.

Table 2 Biomethane potential of feedstocks and its phase distribution

	CC1-F	CC1-E	CC2-F	CC2-E	M1-F	M1-E	M2-F	M2-E
Raw sample								
BMP ($L_{STP}/kgVS_{RS}$)	210±14	300±12	335±34	410±7	288±14	255±7	257±6	217±2
Water-soluble phase								
BMP ($L_{STP}/kgVS_{RS}$)	20±0.6	72±5.0	41±2.3	190±28	77±1.1	38±0.3	43±4.0	48±1.8
% BMP _{RS}	7.3	24.1	12.3	46.3	26.9	15.1	16.6	22.2
Particulate phase								
BMP ($L_{STP}/kgVS_{RS}$)	250±20	228±24	294±46	220±37	210±13	217±8	215±27	169±8
% BMP _{RS}	92.7	75.9	87.7	53.7	73.1	84.9	83.4	77.8

Likewise, distinct distributions of BMP were found among the feedstocks. Indeed, contribution of water-soluble phase to the BMP of the raw sample ranged from 7% to 46%. For catch crops, the ensiling process leads to a general increase of the contribution of the soluble fraction to the total BMP (from 7.3 to 24.1 % and from 12.3 to 46.3% for CC1 and CC2 respectively). The water-soluble phase mostly contains non-lignocellulosic and simple compounds that can be transformed in methane afterwards, including different types of water-soluble carbohydrates, volatile fatty acids, or even soluble amino acids. These soluble compounds are more quickly converted into methane than particulate ones (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991; Shrestha et al., 2017b). Therefore, feedstocks with higher contribution of water-soluble phase to the BMP will theoretically have a faster degradation during AD, as will be discussed later. In addition, soluble compounds are more easily diffused into the reactor, improving feedstock's accessibility to the degrading microorganisms. Therefore, the analysis of BMP distribution provides crucial information concerning degradation kinetics, which is essential for feedstock selection, pretreatment operation, and design of AD plants.

Moreover, the distribution of BMP was affected by ensiling, demonstrating that management practices of feedstocks before AD may have a significant influence on organic matter structure. On the one hand, for catch crops the contribution of water-soluble phase to the BMP increased with ensiling. This may be explained by the hydrolysis of complex carbohydrates/proteins and their subsequent accumulation in the form VFA after lactic fermentation. These are well documented phenomena in good quality silages (at low pH conditions) (Desta et al., 2016; McDonald et al., 1991; Menardo et al., 2015; Pakarinen et al., 2011; Teixeira Franco et al., 2017a). On the other hand, while testing cattle manure it is difficult to distinguish a specific impact of confined storage on the phase distribution of BMP. This is attributed to the fact that manure evolves differently during storage and it is highly degraded due to its inadequate conservation properties (lack of WSC, high buffering capacity, etc.) (Teixeira Franco et al., 2018a, 2018b, 2017b).

It should be noticed that ensiling is sometimes considered as long-term biological pretreatment due to its impact on BMP and biomass properties (Ambye-Jensen et al., 2013; Gallegos et al., 2017b; Larsen et al., 2017; Teixeira Franco et al., 2016b). Thus, these results suggest that this type of multiphase analysis may also provide important data on the efficiency of various pretreatments, either concerning the solubilization of organic matter or the improvement of degradation kinetics.

From the collected data on BMP tests, it is possible to evaluate the individual methane production kinetics between the raw and soluble fraction of a given sample. In all our tests, the methane production (after deduction of inoculum methane production) was well represented by a 1st order kinetics. The interesting output was that for all the dataset presented, the 1st order constant k ranged from 0.1 to 0.18 d⁻¹ for raw samples, and from 0.25 to 0.39 d⁻¹ for the soluble fraction. However, the comparison of the BMP kinetics for long-term tests like ensiling is subject to doubts, since the anaerobic inoculum used for the BMP tests would probably not have a similar activity. In other word, it is advised to use the same inoculum to compare the effect of a given pre-treatment on the BMP production kinetics (Buffière et al., 2018).

COD balance

The results of COD analysis and its phase distribution are shown in Table . COD of raw sample was 1204-1553 g/kgVS_{RS} for the tested feedstocks.

Table 3 Chemical oxygen demand of feedstocks and its phase distribution. WSC and VFA contents (COD basis) are presented in the water-soluble phase

	CC1-F	CC1-E	CC2-F	CC2-E	M1-F	M1-E	M2-F	M2-E
Raw sample								
COD (g _{O2} /kgVS _{RS})	1280	1527	1296	1553	1476	1204	1314	1310
Water-soluble phase								
COD (g _{O2} /kgVS _{RS})	100	464	184	1074	275	146	133	183
% COD _{RS}	7.8	30.4	14.2	69.2	18.6	12.1	10.2	14.0
WSC (% COD _{RS})	0.10	0.11	9.90	0.09	0.00	0.00	0.00	0.16
VFA (% COD _{RS})	3.1	16.0	0.72	18.3	2.2	2.3	5.8	10.6
Particulate phase								
COD (g _{O2} /kgVS _{RS})	1180	1063	1112	479	1201	1058	1181	1127
% COD _{RS}	92.2	69.6	85.8	30.8	81.4	87.9	89.8	86.0

However, as for the methane potential, COD distribution varied greatly depending on the feedstock. The COD of the water-soluble phase was 100-1074 g/kgVS_{RS}, which represents a contribution to the total COD of 8-69%. Ensiled catch crops have the highest water-soluble COD. In fact, for these feedstocks there was a vast production and accumulation of VFA during ensiling. Likewise, VFA content increased during ensiling of Cattle Manure 2 (M2). In such cases, VFA produced during ensiling were far larger than initial WSC (even neglecting COD yield of endogenous bacteria). This means that part of VFA was a product of the hydrolysis (and fermentation) of particulate organic matter, as previously suggested.

It should be mentioned that it was not possible to establish a fully detailed COD balance of the water-soluble phase. In fact, the measured WSC and VFA accounted for 12% to 77% of the total water-soluble COD. The analysis of other compounds, such as alcohols, oligosaccharides or soluble amino acids, should be carried out in order to improve the description of the water-soluble COD.

Structural carbohydrates and TKN balance

Table shows a mass balance of the organic matter with a focus on the particulate fraction determined from the Van Soest analysis (on a VS basis of the raw sample since the COD of the lignocellulosic fractions are not known).

Table 4 VS balance of feedstocks, with a focus on the particulate organic matter and structural carbohydrates. Results are expressed on %VS

	CC1-F	CC1-E	CC2-F	CC2-E	M1-F	M1-E	M2-F	M2-E
Water-Soluble	8.6	25.7	15.6	68.5	18.0	19.5	16.6	22.2
SOL	19.7	20.0	49.0	16.9	16.5	14.6	20.7	23.3
Particulate								
HEM	13.2	9.5	11.3	2.6	32.5	27.7	28.4	22.4
CEL	40.2	33.4	20.4	9.8	26.8	28.0	25.7	21.4
LIG	18.2	11.4	3.8	2.1	6.1	10.1	8.5	11

Besides, the structure of organic matter strongly depends on either if the biomass is conserved through ensiling or not. Indeed, for all feedstocks there was a decrease of the lignocellulosic fraction during ensiling. According to previous works, this degradation is due to the enzymatic or acid hydrolysis that may occur during biomass preservation (Dewar et al., 1963; McDonald et al., 1991). Moreover, the degradation products of these reactions should be water-soluble compounds, since no increase of the non-structural particulate fraction (SOL) was recorded with ensiling.

TKN of raw samples varied from 25.8 g/kgVS to 84.1 g/kgVS (results not shown) and no correlation was found either for the type of biomass or the mode of preparation. This evidenced a great variability of the protein and amino acids content among organic wastes.

Furthermore, TKN composition clearly depended on the nature of the feedstock, as illustrated in Fig. . First, TKN was mostly present in the form organic nitrogen (soluble and particulate) for fresh materials. This was especially true for catch crops, in which ammonia content was less than 7% of raw sample TKN. For fresh manures, ammonia nitrogen was 21-32% of raw sample TKN. The presence of ammonia is an indicator of biomass (protein) hydrolysis (McDonald et al., 1991; Teixeira Franco et al., 2016b) and may lead to bacterial inhibition (Batstone et al., 2002; Chen et al., 2014; Yenigün and Demirel, 2013). This issue should be more significant for the operation of digesters using cattle manure, since its low level of VFA may not contribute to mitigate the effects of NH₃ on the pH.

Likewise, ensiling had a marked impact on the distribution of nitrogen between the fractions. The particulate fraction of TKN decreased with ensiling, especially for catch crops. This was attributed to the slow hydrolysis of protein during storage, followed by a subsequent fermentation of amino acids, producing a pool of VFA, H₂ and ammonia nitrogen (Batstone et al., 2002; McDonald et al., 1991). In summary, this fractionation procedure enabled to show that not only structural carbohydrates but also proteins and amino acids are degraded during the storage before AD. All these results clarify the solubilization of COD and BMP observed for some raw materials.

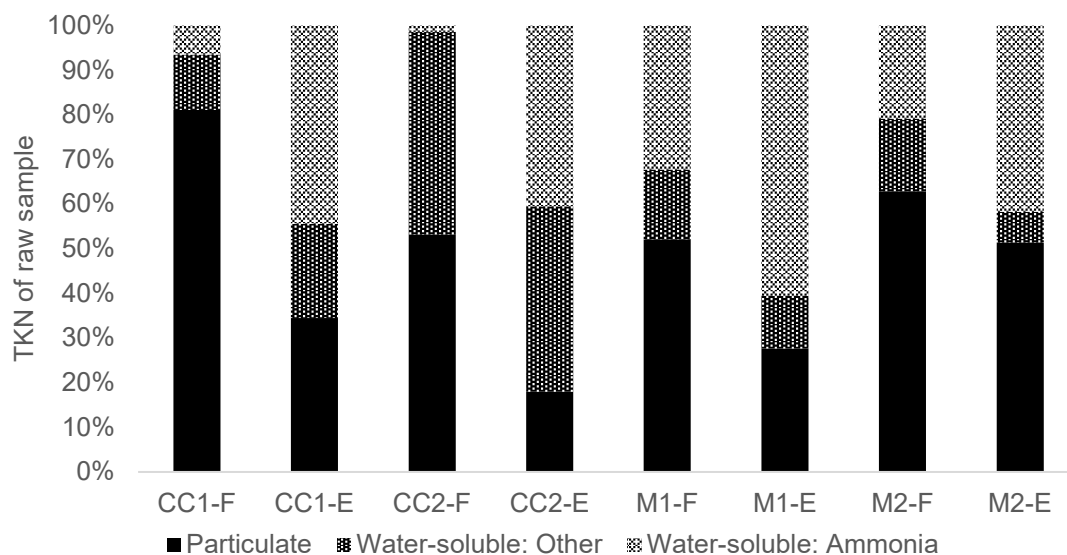


Fig. 2 TKN balance of feedstocks

Organic biodegradability

The impact of the results discussed above on the biodegradability of organic matter is shown in Fig. . It presents the different biodegradable (BD) and non-biodegradable (NDB) contributions of water-soluble and particulate fractions to the COD of the raw sample.

Total biodegradability varied among the fresh feedstocks: it was 47% for CC1-F, 74% for CC2-F and 56% for both M1-F and M2-F. From the VS balance presented in Table , biodegradability of fresh materials was negatively correlated with the sum of structural carbohydrates and lignin content. This is in agreement with previous studies that have demonstrate a negative impact of lignin content on methane production by anaerobic digestion (Buffiere et al., 2006; Thomas W Jeffries, 1994; Liu et al., 2015b; Triolo et al., 2011).

On the one hand, the biodegradability of the particulate COD fraction was 59% in average. The non-biodegradable (NBD) fraction corresponded to the lignocellulosic compounds that are not degraded during the BMP tests (Thomas W Jeffries, 1994), and to the COD used for bacterial growth (biomass yield), which is a small amount. The biodegradability of the particulate phase was closely linked to the lignin content. On the other hand, the biodegradability of water-soluble phase was 65% in average. It is unlikely that all water-soluble NBD corresponds to the COD used for bacterial growth (the biomass yields suggested in the Anaerobic Digestion Model 1 is around 10% on a COD basis (Batstone et al., 2002). Therefore, this suggests that an important part of the organic matter present in the water-soluble phase is not biodegradable, which was unexpected.

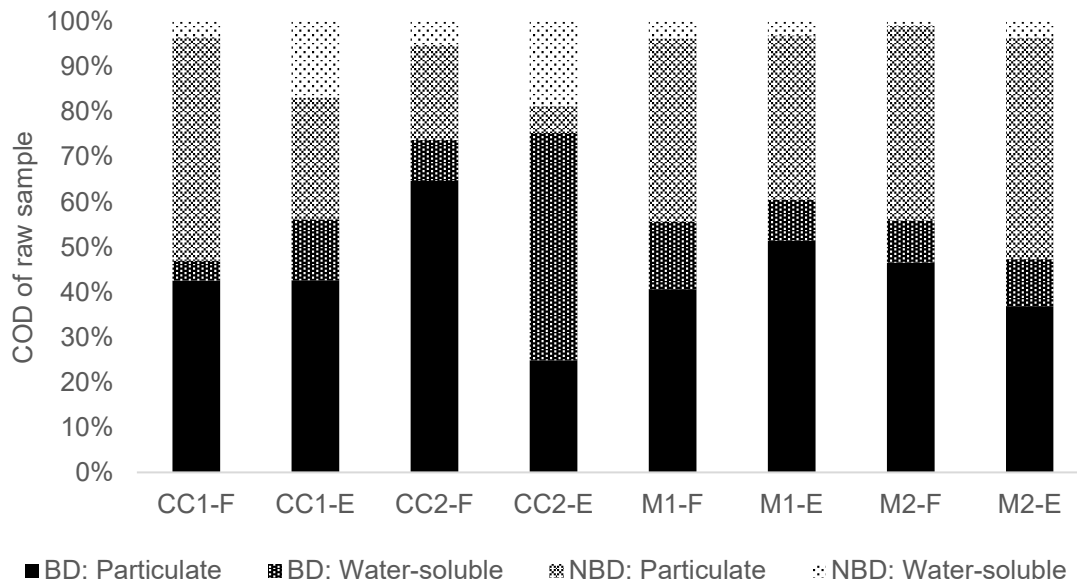


Fig. 3 Organic biodegradability of feedstocks and its phase distribution on a COD basis. BD stands for biodegradable; NBD stands for non-biodegradable

Finally, considerable differences in biodegradability were found for some feedstocks before and after ensiling. This was especially true for Catch Crop 1 and Cattle Manure 2. In the case of CC1, ensiling had a positive impact on biodegradability (+19%). On the contrary, biodegradability of M2-E was 19% lower than that of M2-F. This demonstrates how the efficiency of biomass management before AD is important to safeguard the energetic content of organic matter as well as its biodegradability.

Conclusions

A fractionation procedure based on the separation of a water soluble and a particulate fraction was successfully applied to assess and explain the organic biodegradability and the biomethane potential of different catch crops and cattle manures. This procedure evidenced a significant impact of the origin of biomass and its management conditions on the BMP and the biodegradability rates. Furthermore, biodegradability of fresh materials was negatively correlated with the sum of (hemi-) cellulose and lignin content.

Likewise, distinct distribution of COD and BMP were found among feedstocks: contribution of the water-soluble phase was 8-69% to the COD and 7-46% to the BMP of the raw sample. The highest water-soluble contributions corresponded to the ones of efficient ensiled biomass. Solubilization of organic matter during ensiling was mainly due to the production and accumulation of organic acids from particulate carbohydrates and organic nitrogen. This procedure enabled to compare different strategies or unit operation during the preparation of feedstocks for AD. However, additional methods are required for the identification of the soluble non-biodegradable compounds. In addition, this procedure may be

useful to detect and explain kinetic (methane production rate) and biodegradability differences among biomasses before and after pretreatments.

Acknowledgements

Ruben Teixeira Franco held a doctoral fellowship from the Rhône-Alpes region. This work has been undertaken within the SAM project (Stockage Avant Méthanisation - Storage Before AD) funded by ADEME (# 1506C0038). The authors thank the DEEP laboratory team, including David Lebouil, Hervé Perier-Camby, Nathalie Dumont and Richard Poncet for the given support during the tests. We are grateful to Franck Barra for his permanent availability for discussion and raw material supply. Mathilde Hardier and SUEZ are also acknowledged for the inoculum provided for the BMP tests.

References

- AFNOR, 2016. FD U44-162: Amendements organiques et supports de culture - Caractérisation de la matière organique par fractionnement biochimique et estimation de sa stabilité biologique.
- AFNOR, 2002. NF EN 12457-4: Characterization of waste. Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges.
- AFNOR, 1994. NF EN 25663: Qualité de l'eau - Dosage de l'azote Kjeldahl - Méthode après minéralisation au sélénium.
- Ambye-Jensen, M., Johansen, K.S., Didion, T., Kádár, Z., Schmidt, J.E., Meyer, A.S., 2013. Ensiling as biological pretreatment of grass (*Festulolium Hykor*): The effect of composition, dry matter, and inocula on cellulose convertibility. *Biomass and Bioenergy* 58, 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.015>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.035>
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. *Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)*. IWA Publishing, London.
- Bayard, R., Benbelkacem, H., Gourdon, R., Buffière, P., 2018. Characterization of selected municipal solid waste components to estimate their biodegradability. *J. Environ. Manage.* 216, 4–12. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.087>
- Bayard, R., Liu, X., Benbelkacem, H., Buffiere, P., Gourdon, R., 2016. Can Biomethane Potential (BMP) Be Predicted from Other Variables Such As Biochemical Composition in Lignocellulosic Biomass and Related Organic Residues? *Bioenergy Res.* 9, 610–623. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9701-3>
- Buffière, P., Dooms, M., Hattou, S., Benbelkacem, H., 2018. The hydrolytic stage in high solids temperature phased anaerobic digestion improves the downstream methane production rate. *Bioresour. Technol.* 259, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.037>
- Buffiere, P., Frederic, S., Marty, B., Delgenes, J.P., 2008. A comprehensive method for organic matter characterization in solid wastes in view of assessing their anaerobic biodegradability. *Water Sci. Technol.* 58, 1783–1788. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.517>
- Buffiere, P., Loisel, D., Bernet, N., Delgenes, J.P., 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Sci. Technol.* 53, 233–241. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.254>

- Buswell, A.M., Mueller, H.F., 1952. Mechanism of Methane Fermentation. *Ind. Eng. Chem.* 44, 550–552. <https://doi.org/10.1021/ie50507a033>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.04.016>
- Carrere, H., Antonopoulou, G., Affes, R., Passos, F., Battimelli, A., 2016. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion : From lab-scale research to full-scale application. *Bioresour. Technol.* 199, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.007>
- Chen, J.L., Ortiz, R., Steele, T.W.J., Stuckey, D.C., 2014. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnol. Adv.* 32, 1523–1534. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.10.005>
- Desta, S.T., Yuan, X., Junfeng, L., Shao, T., 2016. Ensiling Characteristics, structural and nonstructural carbohydrate composition and Enzymatic Digestibility of Napier grass Ensiled with Additives. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.068>
- Dewar, W.A., McDonald, P., Whittenbury, R., 1963. The hydrolysis of grass hemicelluloses during ensilage. *J. Sci. Food Agric.* 14, 411–417. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740140610>
- Elliott, A., Mahmood, T., 2012. Comparison of Mechanical Pretreatment Methods for the Enhancement of Anaerobic Digestion of Pulp and Paper Waste Activated Sludge. *Water Environ. Res.* 84, 497–506. <https://doi.org/10.2175/106143012X13347678384602>
- Gallegos, D., Wedwitschka, H., Moeller, L., Zehnsdorf, A., Stinner, W., 2017. Effect of particle size reduction and ensiling fermentation on biogas formation and silage quality of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 245, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.137>
- Gonzalez-Estrella, J., Asato, C.M., Jerke, A.C., Stone, J.J., Gilcrease, P.C., 2017. Effect of Structural Carbohydrates and Lignin Content on the Anaerobic Digestion of Paper and Paper Board Materials by Anaerobic Granular Sludge. *Biotechnol. Bioeng.* 114, 951–960. <https://doi.org/10.1002/bit.26228>
- Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B., 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Water Sci. Technol.* 41, 145–153.
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffiere, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernandez, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Lacroix, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J. V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rusch Pfund, F., Stromberg, S., Torrijos, M., van Eekert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* 74, 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- ISO, 1998. ISO 14235: Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- ISO, 1995. ISO 11734: Water quality - Evaluation of the “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogas production.

- Janke, L., Kathleen, B., Harris, P., Hill, A., Lee, S., Weinrich, S., Marchuk, S., Baillie, C., 2019. Ensiling fermentation reveals pre-treatment effects for anaerobic digestion of sugarcane biomass : An assessment of ensiling additives on methane potential. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.143>
- Jeffries, T.W., 1994. Biodegradation of lignin and hemicelluloses. *Biochem. Microb. Degrad.* 233–277. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1687-9_8
- Jeffries, T.W., 1990. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes. *Biodegradation* 1, 163–176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00058834>
- Jimenez, J., Aemig, Q., Doussiet, N., Steyer, J., Houot, S., Patureau, D., 2015. A new organic matter fractionation methodology for organic wastes : Bioaccessibility and complexity characterization for treatment optimization. *Bioresour. Technol.* 194, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.037>
- Kianmehr, P., Parker, W., Seto, P., 2010. An evaluation of protocols for characterization of ozone impacts on WAS properties and digestibility. *Bioresour. Technol.* 101, 8565–8572. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.061>
- Kreuger, E., Nges, I., Björnsson, L., 2011. Ensiling of crops for biogas production: effects on methane yield and total solids determination. *Biotechnol. Biofuels* 4, 44. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-44>
- Larsen, S.U., Hjort-Gregersen, K., Vazifekhoran, A.H., Triolo, J.M., 2017. Co-ensiling of straw with sugar beet leaves increases the methane yield from straw. *Bioresour. Technol.* 245, 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.117>
- Liu, X., Bayard, R., Benbelkacem, H., Buffière, P., Gourdon, R., 2015. Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass and Bioenergy* 81, 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.06.021>
- McDonald, P., Henderson, A., Heron, S.J., 1991. *The Biochemistry of Silage*, Second Ed. ed. Chalcombe Publications, Marlow, Bucks.
- Menardo, S., Balsari, P., Tabacco, E., Borreani, G., 2015. Effect of Conservation Time and the Addition of Lactic Acid Bacteria on the Biogas and Methane Production of Corn Stalk Silage. *Bioenergy Res.* 8, 1810–1823. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9637-7>
- Montgomery, L.F.R., Bochmann, G., 2014. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production.
- Pakarinen, A., Majjala, P., Jaakkola, S., Stoddard, F.L., Kymäläinen, M., Viikari, L., 2011. Evaluation of preservation methods for improving biogas production and enzymatic conversion yields of annual crops. *Biotechnol. Biofuels* 4, 20. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-20>
- Patinvoh, R.J., Osadolor, O.A., Chandolias, K., Horváth, I.S., Taherzadeh, M.J., 2017. Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresour. Technol.* 224, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.083>
- Paudel, S.R., Banjara, S.P., Choi, O.K., Park, K.Y., Kim, Y.M., Lee, J.W., 2017. Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresour. Technol.* 245, 1194–1205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.182>
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment – A critical review. *Crit. Rev. Environ. Control* 21, 411–490. <https://doi.org/10.1080/10643389109388424>

- Porter, M.G., Murray, R.S., 2001. The volatility of components of grass silage on oven drying and the inter-relationship between dry-matter content estimated by different analytical methods. *Grass Forage Sci.* 56, 405–411. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2494.2001.00292.x>
- Schievano, A., Pognani, M., Imporzano, G.D., 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.030>
- 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. <https://doi.org/10.1080/09593332208618283>
- Shrestha, S., Fonoll, X., Khanal, S.K., Raskin, L., 2017. Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: Current status and future perspectives. *Bioresour. Technol.* 245, 1245–1257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.089>
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K., N, M.L., Bildan, S., 1997. Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Sci. Technol.* 35, 209–215. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00169-8)
- Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2018b. Co-ensiling of cattle manure before biogas production: Effects of fermentation stimulants and inhibitors on biomass and methane preservation. *Renew. Energy* 121, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.035>
- Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2018a. Effects of Storage Conditions, Total Solids Content and Silage Additives on Fermentation Profiles and Methane Preservation of Cattle Manure Before Anaerobic Digestion. *Waste and Biomass Valorization* 9, 2307–2317. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0255-4>
- Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2017a. Optimizing storage of a catch crop before biogas production: impact of ensiling and wilting under unsuitable weather conditions. *Biomass and Bioenergy* 100, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.017>
- Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2017b. Cattle manure for biogas production. Does ensiling and wheat straw addition enhance preservation of biomass and methane potential? *Biofuels*. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1387751>
- Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2016a. Ensiling for biogas production: Critical parameters. A review. *Biomass and Bioenergy* 94, 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.08.014>
- Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2016b. Optimizing agricultural wastes storage before anaerobic digestion : impact of ensiling on methane potential of lignocellulosic biomass, in: 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. Limassol, Cyprus.
- Triolo, J.M., Pedersen, L., Qu, H., Sommer, S.G., 2012. Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. *Bioresour. Technol.* 125, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.079>
- Triolo, J.M., Sommer, S.G., Møller, H.B., Weisbjerg, M.R., Jiang, X.Y., 2011. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential. *Bioresour. Technol.* 102, 9395–9402. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.026>
- Tsapekos, P., Kougias, P.G., Angelidaki, I., 2015. Anaerobic Mono- and Co-digestion of Mechanically Pretreated Meadow Grass for Biogas Production. *Energy Fuels* 29, 4005–4010. <https://doi.org/10.1021/ef5027949>

- Van Soest, P.J., Wine, R.H., 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds IV. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 50, 50–55.
- Vavilin, V.A., Rytov, S. V, Lokshina, L.Y., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresour. Technol.* 56, 229–237.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.02.010>
- Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37, 29–38. <https://doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003>
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 7928–7940. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>
- Xu, F., Wang, Z., Li, Y., 2014. Predicting the methane yield of lignocellulosic biomass in mesophilic solid-state anaerobic digestion based on feedstock characteristics and process parameters. *Bioresour. Technol.* 173, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.090>
- Yenigün, O., Demirel, B., 2013. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochem.* 48, 901–911. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>

Annexe 2

Methods for the Evaluation of Industrial Mechanical Pretreatments before Anaerobic Digesters

Helen Coarita Fernandez ¹, Diana Amaya Ramirez ¹, Ruben Teixeira Franco ¹, Pierre Buffière ¹ and Rémy Bayard ¹

¹ DEEP Laboratory, Univ. Lyon, INSA Lyon, EA7429, Villeurbanne cedex, F-69621 France;

Préambule : Cet article a été publié en Février 2020 dans la revue *Molecules*.

Abstract: Different methods were tested to evaluate the performance of a pretreatment before anaerobic digestion. Besides conventional biochemical parameters, such as the biochemical methane potential (BMP), the methane production rate, or the extent of solubilization of organic compounds, methods for physical characterization were also developed in the present work. Criteria, such as the particle size distribution, the water retention capacity, and the rheological properties, were thus measured. These methods were tested on samples taken in two full-scale digesters operating with cattle manure as a substrate and using hammer mills. The comparison of samples taken before and after the pretreatment unit showed no significant improvement in the methane potential. However, the methane production rate increased by 15% and 26% for the two hammer mills, respectively. A relevant improvement of the rheological properties was also observed. This feature is likely correlated with the average reduction in particle size during the pretreatment operation, but these results need confirmation in a wider range of systems.

Keywords: anaerobic digestion; mechanical pretreatments; agricultural wastes; rheology; physical properties

1. Introduction

In the field of anaerobic digestion, a vast number of reviews have been published in the last twenty years about substrate conditioning and pretreatments of organic biowaste [1–3], or more specifically, on different products such as municipal wastewater sludge [4], municipal organic solid wastes [5–8], lignocellulosic biomass [9–12], and agricultural wastes [13]. Even with an extensive and diverse research literature about different substrates, pretreatments, and the biomass recovery sector, research on mechanical pretreatments is still, to our knowledge, limited [14]. However, mechanical pretreatments are the most commonly used devices at full-scale [15,16]. Many functions and objectives are attributed to mechanical (physical) pretreatments. One of the most important objectives is to upgrade the digester feeding conditions in order to avoid floating layers [1] and reduce the size of materials and, consequently, to improve mixing, heat, and mass transfer [17]. Biomass pretreatment also extends to the types of feedstocks usable in anaerobic digestion. The reduction in particle size leads to an increment in the accessible surface area and may increase methane production, either by increasing the methane yield or by increasing the methane production rate [18]. Nevertheless, physical pretreatments require considerable energy, ranging from 1 to 50 kWh per ton of fresh matter [3,18,19].

Different techniques are cited in the bibliography in order to perform substrate comminution, grinding or milling. Instruments, such as ball mills, knife mills, vibratory mills, hammer mills, and extruders, are used. Kratky and Jirout [3] concluded that the adequate device will mainly depend on the moisture content of the substrate. Knife and hammer mills were cited as the most suitable techniques for dry matter comminution, while extruders are more suitable for wet matter. In addition, they point out that particle size reduction will depend on the feeding system and the equipment operation (e.g., rotational rate). However, studies on mechanical devices are principally focused on energy requirements [3,20], and generally their functions and integral performance description are not explained. Thus, the performances of industrial mechanical pretreatments are mostly found in commercial booklets. In this context, knife mills are supposed to comminute and shear the biomass. Hammer mills break up the matter through a crippling effect which is a more advanced treatment. On the other hand, discs mills fragment and compress the biomass; string mills pull fibers of biomass reducing their size and cylindrical mills dilacerate and decompact the biomass. There are also grinding pumps, pulpers, presses, and extruders, and their main functions are to reduce particle size and improve the fluidity. However, some mechanical pretreatments have been evaluated at full-scale such as cross-flow grinders [14,21], ball mills [22], and knife mills [23]. In these studies, the recurrent parameters investigated were the methane production yield (BMP) and the methane production rate, before and after pretreatment. Some authors also evaluated the potential release of inhibiting compounds during pretreatments through BMP tests and continuous experiments [14,15,24–26]. Tsapekos et al. [27] proposed physicochemical analysis, such as electrical conductivity tests, soluble chemical oxygen demand tests, and enzymatic hydrolysis on lignocellulosic biomass, as part of a pretreatment evaluation in order to find a correlation with the methane yield. Other methods, such as the measurement of the accessible surface area and of the water retention capacity, were suggested to evaluate the accessibility as an indicator of pretreatment efficiency [28]. The results obtained were interesting but not conclusive. By their side, Cai et al. [29] summarized some physicochemical characterization methods on lignocellulosic biomass such as particle size, grindability, density, flowability, and moisture adsorption, among others. Those analytical methods were pointed out as relevant for the process performance. Indeed, evaluation methods of a pretreatment must be in accordance with its main objectives. In summary, kinetics, biochemical, and solubilization parameters are the most common indicators to evaluate the pretreatment performance. However, physical parameters evaluations are also important, and their evaluation could be innovative to assess the benefits of the process in terms of energy consumption (lower mixing) and maintenance cost.

Parameters, such as size particle distribution, water retention capacity (WRC) and fluidity, are modified by a physical pretreatment. Water retention capacity is defined as the permanently bound amount of water attached to substrate when an external suction force is applied. [30]. It is related with some properties of the substrate's nature, such as porosity, and it can be an indicator of accessibility improvement [31]. In addition, water availability is important to make a substrate more flowable [32]. A substrate's rheological properties play an important role in reactor mixing; among other parameters,

homogeneity, mixing energy, and heat and mass transfer depend on these properties [33,34]. Many studies have demonstrated that rheological properties are related to a substrate's physico-chemical properties, total solids (TS) content, particle size, and temperature [35]. Further research on the influence of mechanical pretreatments at the industrial scale on the rheological behavior of untreated and treated substrates with high TS and long-sized fiber contents is important in order to evaluate their performance. Mönch-Tegeger et al. [36] reported that smaller particles resulted in an improvement of the flow behavior. Indeed, energy efficiency in anaerobic digestion from unit operations is deeply associated to flow rheology characteristics. The pattern and the specific features, such as agitators and pumps, depend on raw and digested manure's rheological behavior [37]. As an example, mixing in the reactor is an important energy factor to be considered, because it avoids significant gradients in the concentration of nutrients, inhibitor substances formation, suspended biomass and solids, temperature or pH. Besides, it limits the sedimentation of heavy solids, the formation of floating foams and scum as well as promotes the transfer of biogas [36–38].

In short, contrary to chemical, thermal or enzymatic pretreatments, mechanical pretreatments before anaerobic digestion have received very little attention by the research community. Despite this, it is clear that mechanical treatments affect the biochemical properties, soluble fractions, particle size, and rheological behavior of a given substrate.

The main novelty of the present work is the proposal of a comprehensive method to evaluate mechanical pretreatments at full-scale. In addition to biochemical parameters, physical parameters, such as size reduction, rheological properties, and water retention capacity, were evaluated. This method was tested on two anaerobic digesters using two different hammer mills as pretreatments.

2. Results and Discussion

2.1. Characterization of Incoming Products

Incoming products of both sites were relatively similar (Table 1). The TS (%TW) was 19.6% and 23.9% for sites I and II, respectively. For versus VS (%TS), a higher amount was found for Site I in relation to Site II. The pH values were similar for both sites and were typical of these kinds of substrates [14,24]. The COD and TKN concentrations were similar for Sites I and II as well. The ammonia nitrogen concentration was found to be higher in Site I, but the difference for this parameter is not uncommon [39].

Table 1. Physical and biochemical characteristics of untreated and pretreated samples.

Parameter	Unit	Site I		Site II	
		SI-US ¹	SI-PS ²	SII-US ³	SII-PS ⁴
TS	%(TW*)	19.6 ± 1.0	18.8 ± 0.5	23.9 ± 1.1	25.8 ± 0.4
VS	%(TS)	88.4 ± 0.9	87.1 ± 0.1	83.0 ± 3.4	75.6 ± 2
pH	-	8.23	8.04	8.28	8.27
COD	mg/g VS _{RS} **	1305	1317	1215	1219
TKN	mg/g VS _{RS} **	27.0	25.7	21.0	23.5
NH ₄ -N	mg/g VS _{RS} **	6.2	3.9	1.7	1.5
VFA	mg/g VS _{RS} **	1.7	24.7	4.3	2.7
BMP	mL/g VS _{RS} **	275 ± 7	269 ± 10	199 ± 15	224 ± 7
<i>k</i>	j ⁻¹	0.066 ± 0.005	0.077 ± 0.004	0.055 ± 0.004	0.070 ± 0.004

¹ SI-US: untreated samples; ² SI-PS: pretreated samples; ³ SII-US: untreated samples; ⁴ SII-PS: pretreated samples * TW: total weight; ** RS: raw sample.

2.2. Effect of Mechanical Pretreatments on Biochemical Characteristics

An example of the methane production is shown in Figure 1. The methane production followed a first-order kinetics for all samples. The biochemical methane potential of raw cattle manure was much higher in Site I than in Site II (275 and 199 NL/gVS, respectively). This indicates that the manure of Site II is probably stored longer before use (which is confirmed by the elevated amount of ammonia nitrogen). However, the single factor ANOVA test found no significant differences between the BMP values of untreated and pretreated samples for both sites. This shows that mechanical pretreatments had no significant impact on the intrinsic biodegradability of the substrates. Divergent results can be found in the literature. Indeed, previous works made at full-scale found an enhancement of methane production by 10% with horse manure as a substrate [21]. Likewise, an enhancement of 26% on methane production was also reported with a cross-flow grinder pretreatment for horse manure [14]. Other available data reports an enhancement between 15% and 45% using different mechanical devices with manure fibers as substrate at laboratory-scale [15]. Dahunsi [40] found an average improvement of 22% of the BMP on different types of lignocellulosic substrates. Overall, the substrate biodegradability with mechanical pretreatments application depends on different factors such as the substrate nature and mechanical devices and their specificities.

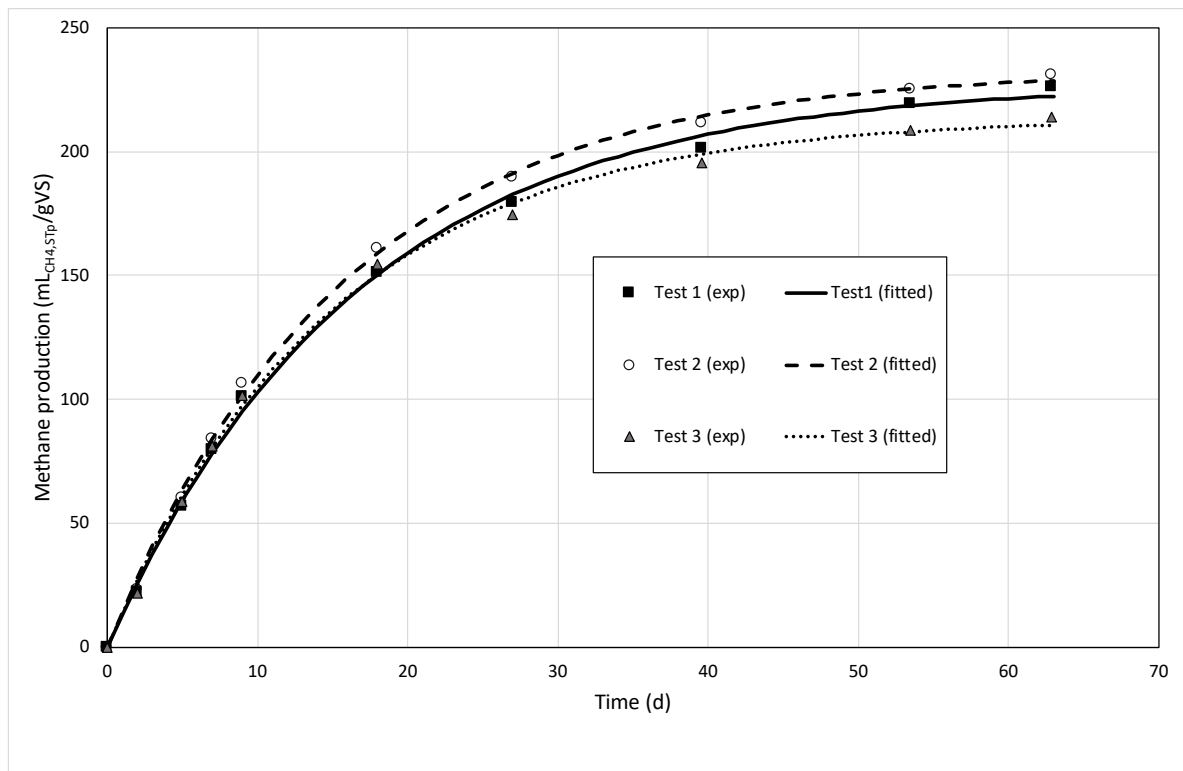


Figure 1. Methane production versus time for the biochemical methane potential (BMP) tests performed on Site II, after pretreatments (triplicate tests). The fitted curves represent the fitted first-order kinetic model.

The first-order kinetic constant k measured during the BMP tests was considered an indicator of the methane production rate. This parameter was improved by the mechanical pretreatments. Single factor ANOVA tests found significant differences in k for the untreated and treated samples for both sites. An improvement of 15% and 27% with the pretreatment application was found in Site I and Site II, respectively. Published results with manure as a substrate and mechanical pretreatments at full-scale are scarce and difficult to compare. Mönch-Tegeder et al. [21] pointed out a small effect on degradation kinetics with a cross-flow grinder device application at full-scale. These results agreed with Moset et al. [41], who found similar k values between excoriating and chopping grass pretreatment, unfortunately untreated samples were not evaluated. For their part, Herrmann et al. [25] described an enhancement of approximately 18% on the methane production rate with a chopping pretreatment of lignocellulosic feedstocks at farm-scale. In contrast, a remarkable enhancement (approximately 43%) was found by Dumas et al. [23] at the laboratory-scale with wheat straw mechanical pretreatment. In short, the methane production rate not only depends on the size reduction but also on other parameters such as the fiber structure and the chemical characteristics [42, 43].

Probably, laboratory-scale devices provide higher energy levels than full-scale ones which results in a higher extent of biomass degradation and, consequently, a higher impact on both the BMP and on the methane production rate. For instance, a 500 W laboratory-scale blender treating 1 kg of manure in 5 min delivers around 42 kWh/t of fresh manure which is four times higher than the energy consumed by the hammer mills (10 kWh/t). In the work by Dahunsi, the energy required for the pretreatment

comprised between 300 and 350 kWh/t (of total solids), while in our case, at real scale, the energy was lower (10 kWh/t of fresh matter at 20% TS was 50 kWh/t of TS).

Volatile fatty acids (VFAs) content increased with pretreatment for Site I, from 1.1 to 24.7 mg/gVS in contrast to Site II which presented almost no difference. However, this increase was less than 3% of the initial volatile solid content. No losses of VFA were reported through warming by mechanical pretreatments of lignocellulosic silage and manure [14,22]. An increment of VFA concentration could be attributed to a better VFA solubilization [22,26]. In addition, the substrate nature's, such as the initial proteins contents, and its fermentation may affect VFA concentration [26]. In all samples, no soluble sugars were detected.

2.3. Effect of Mechanical Pretreatments on Physical Characteristics

2.3.1. Size Reduction

Figure 2 shows the particle size distributions of the untreated and treated samples for Site I and Site II. For Site I, almost 50% of the total solids were composed of fibers larger than 31.5 mm. The second largest proportion was fibers shorter than 0.25 mm (approximately 15%) followed by fibers between 20 and 10 mm (approximately 11%); the other measured proportions (20–31.5 mm, 4–10 mm, 1–4 mm, 0.5–1 mm, 0.25–0.5 mm) were less than 10%. For Site II, the same proportions (approximately 25%) were found on samples higher than 31.5 mm, between 31.5 and 20 mm, and lower than 0.25 mm. Fibers between 10 and 20 mm accounted for more than 12% of the total amount of solids. Thus, initial differences may be found between the untreated Site I and Site II samples' fiber sizes. Site I presented a bigger fraction of larger fibers than Site II. Nevertheless, similarities were also found between the two evaluated samples; the biggest proportion for each sample were fibers longer than 31.5 mm and shorter than 0.25 mm.

Size reduction behavior after mechanical pretreatment was relatively similar for both sites. Site I sample fibers >31.5 mm were mainly reduced to 20–31.5 mm in size. Indeed, the decrease of longest measured fibers was approximately 22%, and the amount of fibers between 20 and 31.5 mm in length increased by approximately 35%. For Site II, the fibers >20 mm were mainly reduced to 10–20 mm in size. Initially, fibers longer than 31.5 mm were reduced by more than 20%. Then, fibers between 20 and 31.5 mm were reduced, and the amount of fibers between 10 and 20 mm increased by 10%. The proportion of fibers sized 4–10 mm, 1–4 mm, 0.5–1 mm, 0.25–0.5 mm, and lower than 0.25 mm were in all the cases reduced to a smaller size. In short, the reduction in particle size was produced mainly on longer fibers and a slight increase on the smallest particles was found with mechanical pretreatments. Sun and Cheng [44] pointed out a reduction of lignocellulosic substrate particle size between 10 and 30 mm with a chipping pretreatment and 0.2–2 mm with a grinding or milling operation. Indeed, particle size reduction depends on many factors related to the mechanical device and its operation in addition to the substrate's properties such as humidity and initial particle size [3, 10, 25, 45]. Furthermore, size

reduction is commonly reported as a factor explaining higher methane production yields and methane production rates due to the increase in the accessible surface area [46, 47].

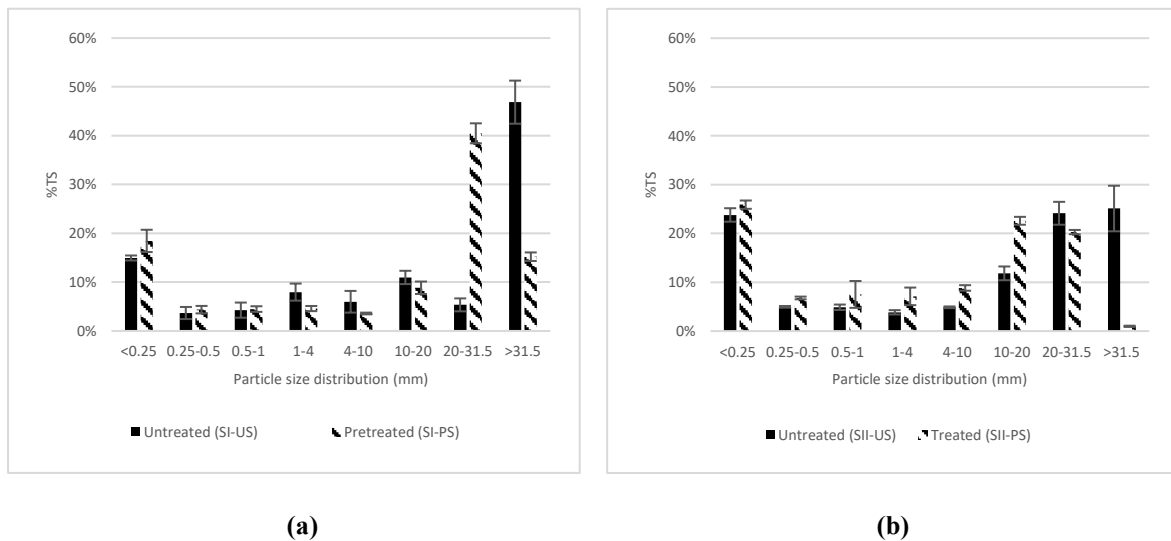


Figure 2. Particle size reduction before and after hammer milling pretreatment: (a) Site I; (b) Site II.

2.3.2. Water Retention Capacity

The WRC results were relatively similar for Site I and Site II (Figure 3). On the one hand, the WRC increased with the pretreatment for Site I from 5.6 ± 0.2 g water/TS to 6.7 ± 0.3 g water/TS (around +19%). On the other hand, for Site II, no significant changes were obtained (WRC of 5.6 ± 0.3 g water/TS to 5.2 ± 0.1 g water/TS). The ANOVA tests found significant differences for WRC values for Site I. These results suggest that the pretreatment improved the water retention capacity as consequence of particle size reduction [32]. In contrast, an excess of particle size reduction could lead to a decrease of WRC. Indeed, water behavior was not changed for Site II, and it could probably be due to the fact of its higher amount of particles smaller than 0.25 mm and contents with shorter fibers than Site I. Dumas et al. [23] noted that water behavior does not change considerably if the particle size becomes lower. Other authors [48, 49] have suggested improvements in terms of biodegradability when the WRC increases, because it may favor nutrients and substrate dissolution and diffusion. No relation was found between biodegradability and WRC in our case.

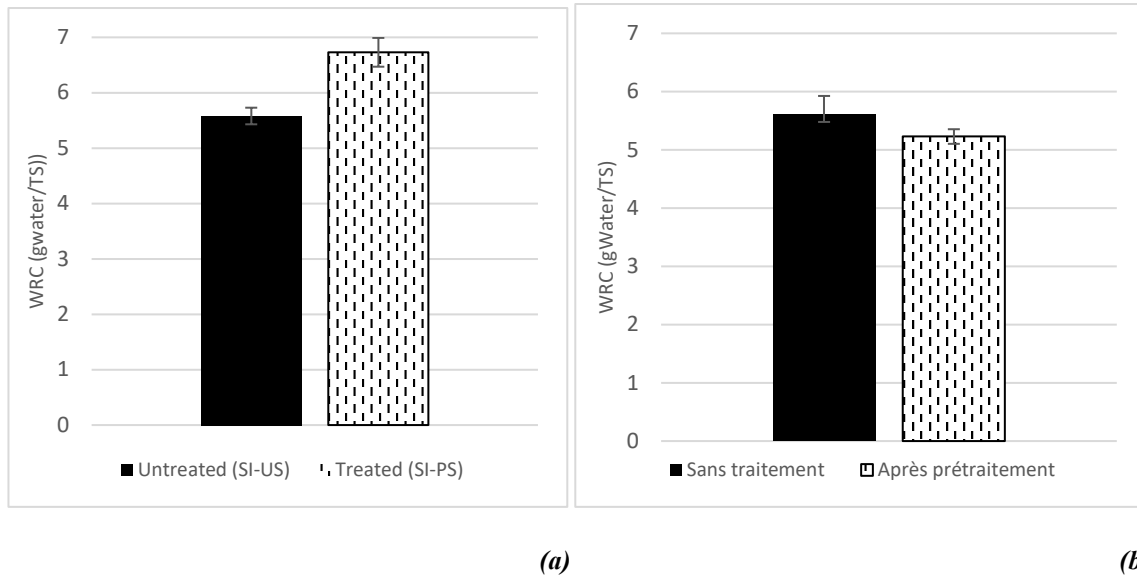


Figure 3. Water retention capacity of untreated and treated samples: (a) Site I; (b) Site II.

2.3.3. Rheological Properties

Yield stress and apparent viscosity decreased when mechanical pretreatments were applied at similar TS contents of untreated and treated samples (Table 2). A reduction in the yield stress of 63% and 18% was observed for Sites I and II, respectively. SI-US apparent viscosity in Site I could not be measured due to the equipment limitations. In Site II, a reduction of 85% of the apparent viscosity was recorded with the pretreatment. The difference among the results of each site can be explained by the fact that the rheological properties are also linked to particle size distribution [50]. Particle sizes > 31.5 mm (Figure 2) were approximately 20% higher at Site I than Site II before pretreatment. The yield stress values were three times higher for Site I than Site II at similar TS. According to Tian et al. [38], the required energy for appropriate mixing of the digester may be reduced by 9.2% with a particle size reduction n from 20 to 80 mesh (with corn stover as a substrate). In addition, the mixing energy is (in first approximation) directly proportional to the apparent viscosity of the digester content [51]. Thus, it was found that higher contents of long particle size increased the yield stress and viscosity values, and mechanical device application had a positive impact on rheological properties. A similar trend was reported with tests made with agricultural wastes as a substrate by different authors [14,38,44]. In addition, flow and viscosity behavior did not necessarily correspond at similar biomass TS values according to published data [33, 35].

Table 2. Rheological properties for untreated and treated samples.

Parameter	Unit	Site I		Site II	
		Untreated *	Pretreated *	Untreated **	Pretreated **
τ_y	Pa	755.3 ± 18.4	281.0 ± 4.2	250.7 ± 6.6 **	205.0 ± 16.1
η_{app}	Pa.s	ND **	28.6 ± 3.9	38.7 ± 2.1	5.8 ± 0.2

* TS = 12%; ** TS = 11%; ** ND = non-determined.

As mentioned previously, the reduction in the yield stress and viscosity values could mean an important reduction of energy consumption in terms of pumping and mixing at full-scale sites [36, 52]. Moreover, the relationship between high solids concentration and different particle sizes should be investigated more in detail for a better comprehension of rheological properties, biodegradability, hydrophilicity, and mechanical pretreatments influence.

3. Materials and Methods

3.1. Biomass Sampling and Handling

Two full-scale plants with mechanical pretreatment operations were selected for this study. In both units, cattle manure was the main feedstock.

Site I: The mechanical pretreatment was a mobile *hammer mill*. Samples were collected before and after the hammer mill device and just before the anaerobic digestion tank. Untreated and treated samples were stored at 4 °C and analyzed within a few days. At this site, a mesophilic digester is operated. Mechanical pretreatment is used to improve the feeding system and to avoid digester difficulties such as clogging.

Site II: A fixed (in-line) *hammer mill* was evaluated. Samples were collected before and after the mechanical pretreatment operation. This site operates with a mesophilic digester and produces heat and electricity from biogas. This mechanical operation is mainly used to reduce the fiber size. At each site, 50 kg of untreated and 50 kg of treated manure was sampled. The samples were transported and stored in a 4 °C cold chamber and processed less than 48 h after storage for further analysis.

3.2. Biochemical Characterization

The biochemical characterization of the samples followed the procedure suggested by Teixeira Franco et al. [53]. A fractionation of the sample was made through a leaching test with water. The leaching test was performed with 10:1 water/dry matter proportion over 2 h under a constant bottle rotation. Subsequently, the sample was centrifuged (20 min at 5000× g). The liquid fraction was filtrated (1.2 µm), while the particulate fraction was dried at 70 °C and ground to 1 mm length. The measurements carried out on the biomass samples are described below.

Analyses on the raw (untreated) sample: parameters as total solids (TS); volatile solids (VS); and biochemical methane potential (BMP) test assays were carried out. The samples were dried at 105 °C with a drying oven in order to measure TS; afterwards, samples were burned at 550 °C then versus were calculated.

Analyses on the liquid fraction: liquid fraction was used to measure pH, dissolved chemical organic demand (COD); ammonia nitrogen (NH₃-N); total Kjeldahl nitrogen (TKN); volatile fatty acids (VFAs); BMP; TS; and VS. The pH was measured with a consort C3020 device with SP10B. Lactic and formic

acids were analyzed with a high-performance liquid chromatography (LC Module 1 plus, Waters) equipped with a Supelcogel™ C-610 H column (300 mm × 7.8 mm, Sigma–Aldrich), with both refractive index (RID) and UV detectors and operating with H₃PO₄ 0.1%v/v as solvent (flow rate of 0.5 mL/min). Acetic, propionic, butyric, valeric, and caproic acids contents were analyzed by gas chromatography (Shimadzu Corp.) with an HP-FFAP fused silica capillary column (30 m × 0.25 mm, Agilent Technologies), a flame ionization detector, and H₂ as the carrier gas. The sum of lactic, formic, acetic, propionic, butyric, valeric, and caproic acids was considered as the total VFA. The TKN and NH₃-N were determined according to the NF EN 25,663 standard procedures.

Analyses on the particulate fraction: Parameters, such as TKN, COD, total solids (TS) and volatile solids (VS) were determined.

The BMP tests were performed according the guidelines given by Holliger et al. [54]. Batch assays were prepared in 1 L glass bottles in a 35 °C temperate room. The inoculum used was a digested sludge from a wastewater treatment plant (La Feyssine, Lyon, France). The total versus content was 20 g/L (sample + inoculum), and the substrate to inoculum ratio was 0.5 on VS basis. A mineral solution was added (as recommended by the ISO 117734:1995 standard). The mineral solution contained essential elements in order to give optimal conditions to the microbial growth and act as a buffer solution. Then glass bottles were purged with 80/20%v/v N₂/CO₂ and finally incubated. Control assays without substrate were performed as well in order assess the background methane production from inoculum. The gas production was followed by manometric measurements (Digitron precision manometer). The biogas was vented when the pressure went above 1200 hPa. The biogas composition was analyzed with an Agilent 300 micro gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC-TCD). Argon and helium were used as carrier gases and Molsieve 5 A (14 m length; pore size: 5 Å) and PoraPlot (10 m length; 0.320 mm ID) columns as stationary phases. Each sample was tested in triplicate.

The background methane production (from inoculum) was retrieved, and the methane volume produced was normalized and expressed in ml standard conditions for temperature and pressure (0 °C, 1 atm) per gram of volatile solid. From the methane production, a first-order model was fitted to the data in order to get further information from the experiments:

$$V_{CH_4}(t) = BMP_{max}(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

- the final (or ultimate) maximal biochemical methane potential, BMP_{max} ;
- the first-order kinetic parameter k that can be compared prior and after the mechanical pretreatment as an indicator of methane production rate improvement.

3.3. Physical Characterization

3.3.1. Size Reduction Evaluation

Particle size distribution was measured to evaluate the effects of the mechanical devices on particle size. Different procedures are proposed in the literature. Herrman et al. [25] used a quantification of ensiled feedstock by image analyses with 10 to 20 g of sample. Samples were weighted, scanned, and evaluated with an image analyzer software. In contrast, Mönch-Tegeder et al. [21] performed a wet sieving for horse manure and ensiled feedstocks at a determined size and then evaluated them with an image analyzer software. Lindner et al. [22] also used a wet sieving with a vibrating sieve shaker in order to verify the size reduction of digestate composed of cattle manure and silage. Samples were soaked in distilled water, and then samples were sieved (10 min), weighted, and dried. On the other hand, Tsapekos et al. [27] used a visual method to analyze ensiled meadow grass particle distribution. Indeed, these procedures depend on the substrate conditions and research aim for evaluating different particle sizes. Sieving is often used to measure particle size distribution due to the fact of their ample range. Nevertheless, some caution must be taken to prevent from clogging, which would result lower amounts of small particles [55].

The procedure carried out in this work was also a wet sieving method with a vibrating sieve shaker (Retsch AS 200 basic) with water recirculation. The sieve openings were 0.25 mm, 0.5 mm, 1.0 mm, 4.0 mm, 10.0 mm, 20.0 mm, and 31.5 mm. First, 50–80 g of samples was weighted, disaggregated, and carefully introduced into the upmost sieve (31.5 mm). The amount of sample was chosen in order to prevent any clogging of the sieves. Then, samples were sieved with 1 L of recirculated demineralized water for 15 min. A flow of 938 mL/min until a 40 amplitude vibration was performed. Water was retrieved, and it was reinjected for 5 min of sieving.. All fractions were recovered with aluminum paper (weighted previously) and dried over 24 h at 105 °C. The size distributions were calculated in %TS, and their proportion corresponded to the total dried weight. For each sample, this operation was done in triplicate.

3.3.2. Rheological Properties

According to different authors, fermenting agricultural biomasses has been shown to have a rheofluidifying behavior characteristic of non-Newtonian fluids [33, 35–37, 56] where viscosity decreases non-linearly under a shear stress. Conventional methods for measuring rheological properties are mostly performed with rotational or tubular rheometers in order to build a rheogram and, consequently, to identify the behavior fluid model [56]. These measurements relate shear stress in Pascal (Pa) and shear rate (s^{-1}) depending on the force applied to the fluid [52]. In addition, other characteristics may influence the rheological properties as the temperature, the TS content, the particle size, and the presence of dispersed gas bubbles [36]. Indeed, rotary and tubular devices are not adapted for long and heterogeneous straw fibers present in cattle manure. Their size and capacity to measure only small and homogeneous quantities of sample are not representative at full-scale. By consequence, these measurements with heterogeneous substrate are difficult to investigate. Thus, information about

measurement methods of rheological properties on heterogeneous samples with important fiber sizes at the industrial scale is still limited [42,44].

A few studies in this field were found in the literature, one of them by Mönch-Tegeder et al. [36], who developed an in-line process viscometer at full-scale in order to determine the rheological properties of untreated and pretreated mixed substrates with grass silage, maize silage, and solid and liquid manure. The viscosity increased with the fibrous material, and the substrate's mechanical disintegration positively influenced the rheological properties; however, an important effect of higher TS was pointed out.

Moreover, Ruys [50] proposed a dedicated rheometer of dimensions larger than commercial ones and adapted to heterogeneous substrates before anaerobic digestion at industrial scale. However, this kind of prototype is not commercially available; moreover, it is complex to operate at industrial scale. In this context, Garcia-Bernet et al. [48] developed a fast method to measure the yield stress for anaerobically digested solid waste with a slump test. It involves a cylindrical shape PVC chamber with a 10 cm diameter and 18 cm height; this chamber is filled with the sample, then it is quickly lifted vertically to allow the medium to collapse, and the difference between the initial and final heights is termed the “slump”.

We tested two devices commonly used for fresh concrete characterization. These devices are able to measure the yield stress [57] and the apparent viscosity [58] using a slump test and a V funnel test, respectively. Yield stress value represents the minimum stress to cause the fluid flow, and its measurement is essential for understanding flow properties [57]. Apparent viscosity represents a fluid's property to resist forces causing it to flow; thus, a flow's velocity is controlled by these internal resistances of the fluid [52]. These internal variations become a key factor during the application of a force on the fluid for its correct handling and management [59].

The slump and V funnel tests were carried out according to the PR NF EN 12350-2 and PR NF EN 12350-9 standards used for fresh concrete, respectively, and the TS content of the samples was standardized to 11%–12% approximately. The experiments were performed at 20 °C. The slump test was carried out with an Abram cone, and the results were evaluated with a cylindrical analytical model as Pashias et al. [57] suggested, where the slump height is related to yield stress. Dimensionless height can be expressed by Equation (1), where dimensionless slump height is defined as $s' = s/H$, dimensionless yield stress is defined by $\tau'_y = \tau_y/\rho gH$, and H is the cone's height, H = 30 cm.

$$s' = 1 - 2\tau'_y[1 - \ln(\tau'_y)] \quad (2)$$

Apparent viscosity η_{app} was calculated with Equations (3)–(5) described by Mokéddem [58], where dP is the difference in pressure between the V funnel input and output, t_{VF} is the flow time through the V funnel in seconds (s), V_{VF} is the V funnel volume (10 L), and L_{VF} , O , z_a , and z_b are the V funnel dimensions as shown in Figure 4.

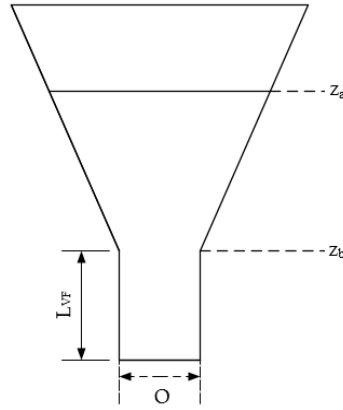


Figure 4. Schematic view of the V Funnel adapted from Mokéddem (2012) [47].

$$dP_{mean} = \frac{dP_{max}}{2} \quad (3)$$

$$dP_{max} = \rho g(z_b - z_a) \quad (4)$$

$$\eta_{app} = \frac{dP_{mean} t_{VF} O^4}{24 L_{VF} V_{VF}} \quad (5)$$

3.3.3. Water Retention Capacity (WRC)

There are various methods to measure the water retention capacity of a given sample; and most of them have been used in the food industry [30, 60, 61] and for lignocellulosic biomass [23,32]. A centrifugation of samples with distilled water was applied in most of the cases. Sanchez et al. [32] assembled a vacuum system with a Buchner funnel, filter paper, and a Kitasato flask. Regarding the evaluated substrate, a procedure considering a higher mass amount was privileged. Similarly, we used a column with a filter cloth system and a vacuum pump inserted into an Erlenmeyer flask, and 250–500 g of raw sample and distilled water were inserted into the column. Water was carefully added in order to have total contact with the sample at ambient temperature for 2 h. Water was pulled out via gravity by opening the tap and under slight vacuum for 120 s. The measurement was calculated as suggested by Raghavendra et al. [61]; the water quantity was retained over the TS substrate. Analyses were performed in triplicate for all samples.

4. Conclusions

The present work developed a comprehensive methodology to investigate the effect of mechanical pretreatments in the context of agricultural waste anaerobic digestion including biochemical and physical characteristics. Conventional methods included solid/liquid separation, BMP measurement, and solubilization characteristics. Physical methods included particle size distribution, water retention capacity, and rheological characteristics. Our methodology was tested on sites with two different hammer mills.

The results showed no improvement in the methane yield (BMP) before and after the pretreatments. However, the methane production rate increased significantly (+15% and +27% for Sites I and II, respectively). These results were quite in line with the increase in water retention capacity, indicating that the organic matter was somewhat more easily accessible to hydrolysis.

Rheological properties were assessed by rapid tests (the Abram cone and the V funnel) that can be easily used on site. Pretreatments improved both the yield stress (−18% and −63% for Sites I and II, respectively) and the apparent viscosity (−85% for Site II). The average particle size reduction played a significant role in these improvements. Since rheological parameters are directly linked with the energy required for digester mixing, these tests are very promising tools for further evaluation of pretreatments at full scale.

References

1. Carrere, H., Antonopoulou, G., Affes, R., Passos, F., Battimelli, A., Lyberatos, G., Ferrer, I.: Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. *Bioresour. Technol.* **2016**, 199, 386–397. doi:10.1016/j.biortech.2015.09.007
2. Patinvoh, R.J., Osadolor, O.A., Chandolias, K., Sárvári Horváth, I., Taherzadeh, M.J.: Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresour. Technol.* **2017**, 224, 13–24. doi:10.1016/j.biortech.2016.11.083
3. Kratky, L., Jirout, T.: Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34, 391–399. doi:10.1002/ceat.201000357
4. Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P., Ferrer, I.: Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 183, 1–15. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.129
5. Ma, J., Duong, T.H., Smits, M., Verstraete, W., Carballa, M.: Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pretreatments. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 592–599. doi:10.1016/j.biortech.2010.07.122
6. Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P.N.L.: Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Appl. Energy*. **2014**, 123, 143–156 doi:10.1016/j.apenergy.2014.02.035
7. Kondusamy, D., Kalamdhad, A.S.: Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2, 1821–1830 doi:10.1016/j.jece.2014.07.024
8. Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., Tan, T.: Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 38, 383–392. doi:10.1016/j.rser.2014.05.038
9. Mosier, N.: Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* **2005**, 96, 673–686. doi:10.1016/j.biortech.2004.06.025
10. Taherzadeh, M., Karimi, K.: Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, 9, 1621–1651. doi:10.3390/ijms9091621
11. Barakat, A., de Vries, H., Rouau, X.: Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresour. Technol.* **2013**, 134, 362–373. doi:10.1016/j.biortech.2013.01.169
12. Shrestha, S., Fonoll, X., Khanal, S.K., Raskin, L.: Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: Current status and future perspectives. *Bioresour. Technol.* **2017**, 245, 1245–1257. doi:10.1016/j.biortech.2017.08.089
13. Paudel, S.R., Banjara, S.P., Choi, O.K., Park, K.Y., Kim, Y.M., Lee, J.W.: Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresour. Technol.* **2017**, 245, 1194–1205. doi:10.1016/j.biortech.2017.08.182
14. Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H.: Enhancement of methane production with horse manure supplement and pretreatment in a full-scale biogas process. *Energy*. **2014**, 73, 523–530. doi:10.1016/j.energy.2014.06.051
15. Tsapekos, P., Kougias, P.G., Frison, A., Raga, R., Angelidaki, I.: Improving methane production from digested manure biofibers by mechanical and thermal alkaline pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2016**, 216, 545–552. doi:10.1016/j.biortech.2016.05.117
16. Lindmark, J., Leksell, N., Schnürer, A., Thorin, E.: Effects of mechanical pre-treatment on the biogas yield from ley crop silage. *Appl. Energy*. **2012**, 97, 498–502. doi:10.1016/j.apenergy.2011.12.066

17. Neshat, S.A., Mohammadi, M., Najafpour, G.D., Lahijani, P.: Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 79, 308–322. doi:10.1016/j.rser.2017.05.137
18. Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y.: Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2014**, 42, 35–53. doi:10.1016/j.peccs.2014.01.001
19. Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G.: Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 10–18. doi:10.1016/j.biortech.2008.05.027
20. Schell, D.J., Harwood, C.: Milling of lignocellulosic biomass: Results of pilot-scale testing. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1994**, 45–46, 159–168. doi:10.1007/BF02941795
21. Mönch-Tegeder, M.; Lemmer, A.; Jungbluth, T.; Oechsner, H. Effects of full-scale substrate pretreatment with a cross-flow grinder on biogas production. *Agric. Eng. Int. CIGR J.* **2014**, 16, 138–147.
22. Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A.: Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation. *Bioresour. Technol.* **2015**, 178, 194–200. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.117
23. Dumas, C., Silva Ghizzi Damasceno, G., Barakat, A., Carrère, H., Steyer, J.-P., Rouau, X.: Effects of grinding processes on anaerobic digestion of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* **2015**, 74, 450–456. doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.043
24. Kalamaras, S.D., Kotsopoulos, T.A.: Anaerobic co-digestion of cattle manure and alternative crops for the substitution of maize in South Europe. *Bioresour. Technol.* **2014**, 172, 68–75. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.005
25. Herrmann, C., Heiermann, M., Idler, C., Prochnow, A.: Particle Size Reduction during Harvesting of Crop Feedstock for Biogas Production I: Effects on Ensiling Process and Methane Yields. *BioEnergy Res.* **2012**, 5, 926–936. doi:10.1007/s12155-012-9206-2
26. De la Rubia, M.A., Fernández-Cegrí, V., Raposo, F., Borja, R.: Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode. *Biochem. Eng. J.* **2011**, 58–59, 162–167. doi:10.1016/j.bej.2011.09.010
27. Tsapekos, P., Kougiyas, P.G., Angelidaki, I.: Biogas production from ensiled meadow grass; effect of mechanical pretreatments and rapid determination of substrate biodegradability via physicochemical methods. *Bioresour. Technol.* **2015**, 182, 329–335. doi:10.1016/j.biortech.2015.02.025
28. Karimi, K., Taherzadeh, M.J.: A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: Degree of polymerization, adsorption/desorption, and accessibility. *Bioresour. Technol.* **2016**, 203, 348–356. doi:10.1016/j.biortech.2015.12.035
29. Cai, J., He, Y., Yu, X., Banks, S.W., Yang, Y., Zhang, X., Yu, Y., Liu, R., Bridgwater, A.V.: Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 76, 309–322. doi:10.1016/j.rser.2017.03.072
30. Raghavendra, S.N., Ramachandra Swamy, S.R., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., Kumar, S., Tharanathan, R.N.: Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber. *J. Food Eng.* **2006**, 72, 281–286. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.12.008
31. Williams, D.L., Hodge, D.B.: Impacts of delignification and hot water pretreatment on the water induced cell wall swelling behavior of grasses and its relation to cellulolytic enzyme hydrolysis and binding. *Cellulose.* **2014**, 21, 221–235. doi:10.1007/s10570-013-0149-3
32. Sanchez, A., Hernández-Sánchez, P., Puente, R.: Hydration of lignocellulosic biomass. Modelling and experimental validation. *Ind. Crops Prod.* **2019**, 131, 70–77. doi:10.1016/j.indcrop.2019.01.029
33. Daniel J. O’Neil: Rheology and Mass/Heat Transfer Aspects of Anaerobic Reactor Design. *Biomass.* **1985**, 8, 205–216. doi:10.1016/0144-4565(85)90048-4
34. Miryahaie, S., Olinga, K., Abdul Muthalib, F.A., Das, T., Ab Aziz, M.S., Othman, M., Baudez, J.C., Batstone, D., Eshtiaghi, N.: Impact of rheological properties of substrate on anaerobic digestion and digestate dewaterability: New insights through rheological and physico-chemical interaction. *Water Res.* **2019**, 150, 56–67. doi:10.1016/j.watres.2018.11.049
35. Björn, A., Karlsson, A., Ejlertsson, J., Svensson, B.H.: Rheological Characterization. *Biogas* **2012** 1, 63–76
36. Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Hinrichs, J., Oechsner, H.: Development of an in-line process viscometer for the full-scale biogas process. *Bioresour. Technol.* **2015**, 178, 278–284. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.041
37. Hreiz, R., Adouani, N., Fünfschilling, D., Marchal, P., Pons, M.-N.: Rheological characterization of raw and anaerobically digested cow slurry. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, 119, 47–57. doi:10.1016/j.cherd.2017.01.005
38. Tian, L., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Li, X.: Reducing agitation energy-consumption by improving rheological properties of corn stover substrate in anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* **2014**, 168, 86–91. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.023
39. Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S.: Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 4044–4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057
40. Dahunsi, S.O.: Mechanical pretreatment of lignocelluloses for enhanced biogas production: Methane yield prediction from biomass structural components. *Bioresour. Technol.* **2019**, 280, 18–26. doi:10.1016/j.biortech.2019.02.006

41. Moseet, V., Fontaine, D., Møller, H.B.: Co-digestion of cattle manure and grass harvested with different technologies. Effect on methane yield, digestate composition and energy balance. *Energy*. **2017**, 141, 451–460. doi:10.1016/j.energy.2017.08.068
42. Zhang, Y., Banks, C.J.: Impact of different particle size distributions on anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Waste Manag.* **2013**, 33, 297–307. doi:10.1016/j.wasman.2012.09.024
43. Palmowski, L.M., Müller, J.A.: Anaerobic degradation of organic materials - significance of the substrate surface area. *Water Sci. Technol.* **2003**, 47, 231–238. doi:10.2166/wst.2003.0651
44. Sun, Y., Cheng, J.: Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review q. *Bioresour. Technol.* **2002**, 11
45. Shinnors, K.J.: Engineering American Society of Agronomy Inc., Crop Science Society of America, USA, **2003**, 361–403.
46. Palmowski, L.M., Müller, J.A.: Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* **2000**, 41, 155–162. doi:10.2166/wst.2000.0067
47. Kim, I.S., Kim, D.H., Hyun, S.-H.: Effect of particle size and sodium ion concentration on anaerobic thermophilic food waste digestion. *Water Sci. Technol.* **2000**, 41, 67–73. doi:10.2166/wst.2000.0057
48. Garcia-Bernet, D., Loisel, D., Guizard, G., Buffière, P., Steyer, J.P., Escudé, R.: Rapid measurement of the yield stress of anaerobically-digested solid waste using slump tests. *Waste Manag.* **2011**, 31, 631–635. doi:10.1016/j.wasman.2010.12.013
49. Pommier, S., Chenu, D., Quintard, M., Lefebvre, X.: Modelling of moisture-dependent aerobic degradation of solid waste. *Waste Manag.* 28, 1188–1200 (2008). doi:10.1016/j.wasman.2007.05.002
50. Ruys, V.: Rhéologie des Résidus Agricoles Pour un Procédé Multi-Étapes de Méthanisation en Voie Sèche. Ph.D. Thesis, Grenoble Alpes University, Grenoble, France, 2017
51. Wu, B.: CFD simulation of mixing for high-solids anaerobic digestion. *Biotechnol. Bioeng.* **2012**, 109, 2116–2126. doi:10.1002/bit.24482
52. Brambilla, M., Romano, E., Cutini, M., Bisaglia, C., Pari, L.: Rheological Properties of Manure/Biomass Mixtures and Pumping Strategies to Improve Ingestate Formulation: A Review. *Trans. ASABE.* **2013**, 56, 1905–1920. doi:10.13031/trans.56.9975
53. Teixeira Franco, R., Coarita, H., Bayard, R., Buffière, P.: An improved procedure to assess the organic biodegradability and the biomethane potential of organic wastes for anaerobic digestion. *Waste Manag. Res.* **2019**, 37, 746–754
54. Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Lacroix, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rüscher, F., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eekert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I.: Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* **2016**, 74, 2515–2522. doi:10.2166/wst.2016.336
55. Palmowski, L., Müller, J., Schwedes, J.: Comminution of Organic Materials to Improve Their Bioavailability. *Eng. Life Sci.* **2001**, 1, 121–125. doi:10.1002/1618-2863(200109)1:3<121::AID-ELSC121>3.0.CO;2-K
56. Ratkovich, N., Horn, W., Helmus, F.P., Rosenberger, S., Naessens, W., Nopens, I., Bentzen, T.R.: Activated sludge rheology: A critical review on data collection and modelling. *Water Res.* **2013**, 47, 463–482. doi:10.1016/j.watres.2012.11.021
57. Pashias, N., Boger, D.V., Summers, J., Glenister, D.J.: A fifty cent rheometer for yield stress measurement. *J. Rheol.* **1996**, 40, 1179–1189. doi:10.1122/1.550780
58. Mokéddem, S.: Contrôle de la rhéologie d'un béton et de son évolution lors du malaxage par des mesures en ligne à l'aide de la sonde Viscoprobe, Ph.D. Thesis, Centrale Nantes University, Nantes, France, 2012.
59. Eshtiaghi, N., Yap, S.D., Markis, F., Baudez, J.-C., Slatter, P.: Clear model fluids to emulate the rheological properties of thickened digested sludge. *Water Res.* **2012**, 46, 3014–3022. doi:10.1016/j.watres.2012.03.003
60. Robertson, J.A., de Monredon, F.D., Dysseler, P., Guillon, F., Amado, R., Thibault, J.-F.: Hydration Properties of Dietary Fibre and Resistant Starch: a European Collaborative Study. *LWT - Food Sci. Technol.* **2000**, 33, 72–79. doi:10.1006/food.1999.0595
61. Raghavendra, S.N., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., Tharanathan, R.N.: Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments and particle size on the hydration properties. *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, 218, 563–567. doi:10.1007/s00217-004-0889-2

Annexe 3

Mechanical pre-treatments evaluation of cattle manure before anaerobic digestion.

H. Coarita Fernandez¹, R. Teixeira Franco¹, R. Bayard^{1*} and P. Buffiere¹

¹Univ. Lyon, INSA Lyon, DEEP Laboratory, EA7429, F-69621 Villeurbanne cedex, France

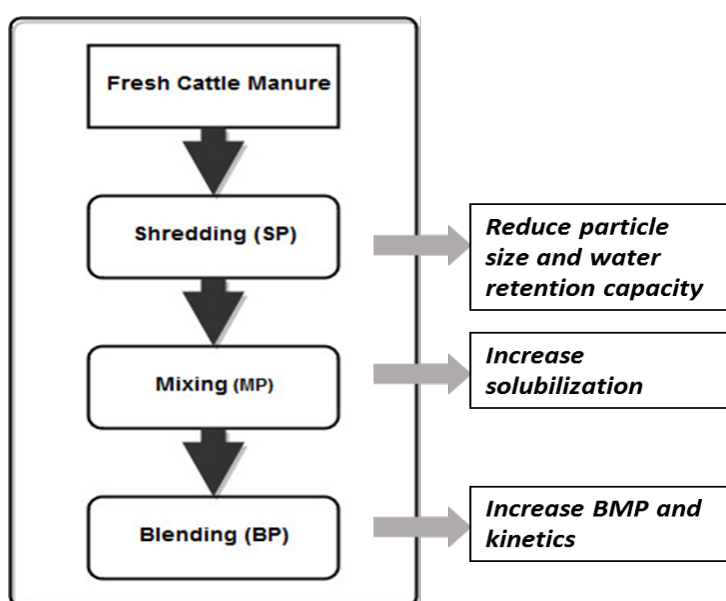
Préambule : Cet article a été publié en Mars 2020 dans la revue *Waste and Biomass Valorization*.

Abstract

Pre-treatments are often applied in anaerobic digestion in order to improve the performance of the process: increased methane yield and rate. Physical pretreatments are the most commonly used for anaerobic digestion of agricultural waste. The main purpose of this work was to evaluate the effects of different lab-scale mechanical pretreatments on cattle manure. Three mechanical pre-treatments were sequentially applied to cattle manure: shredding, mixing and blending. An original set of analytical procedures was performed before and after mechanical pretreatments, in order to assess physical, chemical and biological properties of the feedstock. Thus, shredding and mixing pre-treatments were not significantly efficient in terms of methane production yield and rate. In contrast, methane production rate increased with blending treatment, and methane yield was slightly improved as well. An increase of soluble chemical oxygen demand (COD) was also reported with blending pretreatment. The reduction of particle size was mainly between 31.5 - 4 mm for all pretreatments and it led to an increase of water retention capacity of the cattle manure. Therefore, mechanical pre-treatments do not only affect the biochemical characteristics of agricultural waste. It also influences its structure and reactivity. In this context, blending pretreatment showed as the most performant pretreatment among the evaluated pretreatments with an increase of 18% on methane rate and a higher COD solubilisation.

Keywords: mechanical pretreatments, anaerobic digestion, agricultural waste, cattle manure, biomass characterization.

Graphical Abstract:



Statement of novelty:

Mechanical pre-treatments are present in almost all biogas plants treating organic waste. However, they have been far less investigated than thermal, chemical or biological pre-treatments. The objective of this work was to characterize different mechanical effects (shredding, mixing and blending) on cow manure. An original characterization procedure has been used, including biochemical and physical parameters. Our results show that the methane yield and methane production rate was improved by the pre-treatments, the most important effect being blending. Shredding mostly reduced the size of the large particles, but its effect on the biochemical characteristics was limited.

1. Introduction

Anaerobic digestion (AD) represents an attractive and efficient technology to convert energy from biomass feedstock because of its economical and green energy recovery benefits [1, 2]. It consists in a complex biodegradation process of organic substrate by anaerobic microorganisms under oxygen-free conditions. In the last decades, European countries have significantly increased their renewable energy consumption, with biogas production holding an important share [2]. Cattle manure is a major substrate for green energy production through AD, in particular in Northern and Western European countries. In France, nearly 87 Mt of cattle manure are generated and may be available for biogas production [3, 4]. Manures are often mixed with crops and residual fibers [5]. Due to some of their recalcitrant characteristics, important substrate fractions are not converted into biogas: only 50-70% of volatile solids (VS) are commonly converted to biogas [3, 6]. Ligno-cellulosic biomass conversion strongly depends on the accessibility of organic compounds to exo-enzymes produced by anaerobic microorganisms. Several pretreatments have been developed in order to achieve better AD performances [7]. The main objective and the key to success depend strongly on the initial characteristics of the feedstock. They involve many interests:

- Enhancement of the methane yield;
- A better accessibility of biodegradable compounds,
- The optimization of pumping and mixing operations, to minimize energy and water demand.

All these improvements make AD more economically feasible [8, 9]. Three types of pre-treatments can be distinguished: physical (mechanical and thermal), chemical and biological and often a combination among them [7, 10].

Even if many studies about pre-treatments have been published with full description of pre-treatment technologies including agricultural waste containing plant fibres until now [11–13], only some of them seem technically and economically feasible for agricultural feedstock's [14]. Indeed, mechanical pre-treatments are commonly implemented *in situ*, and used to facilitate feeding operations and mixing, to reduce solid particle size, to increase solubilisation of fermentable organic substrates and, consequently, to increase biogas production rate and biogas yields. Mechanical operations can significantly increase

the methane yield because organic compounds become more available to enzymatic hydrolysis [3, 15]. Nevertheless, to our knowledge, there are only a limited amounts of reported investigations on the mechanical operation of preparing agricultural substrate, either at lab [3, 16] or at full-scale [17–20]. In most cases, these reports concern specific types of waste and specific devices; however, these reports do not address the question of the function operated by the device.

In view of a better understanding of the effects of mechanical pre-treatments, we thought that questioning the mode of action was a crucial point to address. Among the different modes, mechanical pre-treatments can be seen as tools for:

- Reducing the size of large particles;
- Altering cell walls to increase enzyme accessibility;
- Favoring the solubilization of biodegradable components.

Since industrial mechanical pre-treatment are likely to combine the 3 functions listed above, our objective was to investigate these effects more in detail. The aim of this research work was thus to evaluate biochemical and physical effects of different mechanical operations on cattle manure at lab-scale before AD. Three successively operations *were* tested: *shredding, mixing and blending*. The main effects were evaluated according a chemical characterisation of particulate and soluble phase, methane production yield and rate. In addition, physical characteristics as water holding capacity and particle size distribution were measured in order to evaluate the fiber size reduction and physical water behaviour on substrate. In addition, an original procedure for investigating separately the distribution of the investigated parameters between the soluble and the particulate phase was used. Indeed, studies about the liquid and particulate contribution to methane production and degradation are scarce and limited to sludge digestion [21, 22].

2. Material and methods

2.1. Feedstock

Fresh cattle manure was collected from a small livestock farm in the Auvergne-Rhône-Alpes Region of France. Samples were stored in a 4°C cold chamber further use (3 days).

2.2. Mechanical pretreatments

Several technologies have been developed for the pre-conditioning of agricultural waste before anaerobic digestion. Simple shredders are commonly used with the aim of homogenizing heterogeneous substrates like manure or lignocellulosic compounds. Mechanical mixing is also often used with the aim of homogenizing the feedstock with recycled digested matter; it may also enhance the solubilization of biodegradable compounds.

For transposing the effects of these operations in controlled conditions at the lab-scale, three mechanical pretreatments were sequentially tested (Figure). First, feedstock was shredded (SP), then mixed (MP) and finally blended (BP). A waste shredder machine, a professional mixing machine (H. KOENING manufacturer with 9 speed and five liters capacity) and a blender equipment (Laboratory Blender of WARING Commercial manufacturer, one liter stainless steel container with 7 available speed) were respectively used. The operation was consisted of a three times shredding with a BLIK BB350 rotary shear crusher before use (8 mm output particle size according to the manufacturer). The two subsequent pretreatments were performed during five minutes at 20°C. Devices were performed on the middle of their maximal speed. As mixing and blending cannot be used with dry samples, water was added after shredding in order to get a water / dry matter ratio of 10 (same proportion used in the fractionation procedure, see next section). We have selected a sequential system in order to evaluate successive functions with increasing strength for mechanical treatments: shredding at low rotational speed only has the function of size reduction, mixing has the objective of homogenizing the product, and blending has the function of fiber destruction. This procedure was chosen with the aim of understanding the different effects of each function, and it is of course not the way it would be done at real scale (whrer there is usually one single device combining the 3 functions).

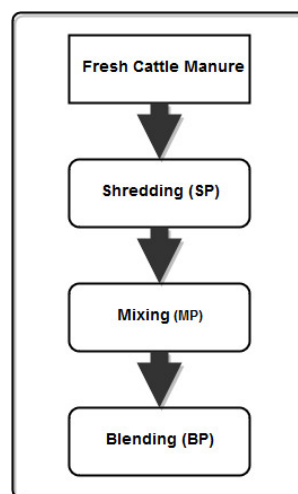
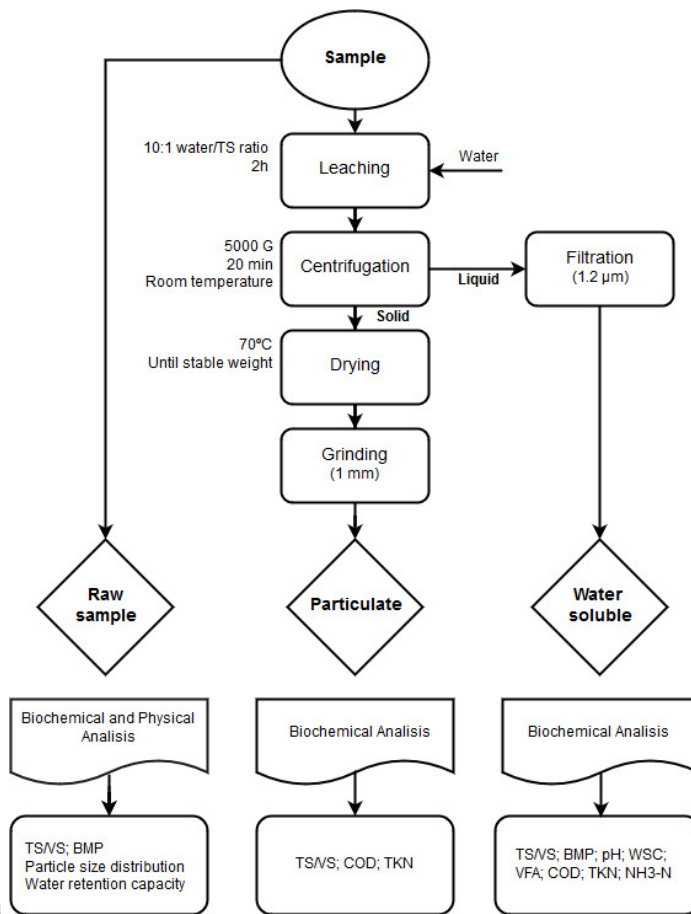


Figure 1. Simplified setup of applied mechanical pre-treatments.

2.3. Biomass characterization - experimental procedure

Biomass characterization was based on the methodology described by Teixeira Franco *et al.* [23] as



shown in

Figure 2. It consists in a sample fractionation over a water extraction after a leaching test. Leaching was made with 10:1 water/dry matter proportion during 2h under a constant bottle rotation. Afterwards, samples were centrifuged (20 min at 5000 G) and 1.2 μ m filtered. The particulate phase was dried at 70°C until constant weight and it was grounded to 1 mm theoretical length for solid Kjeldahl nitrogen (TKN), chemical organic demand (COD), Total Solids (TS) and Volatile Solids (VS) analysis. Measurements on the liquid phase were: pH, COD, NH₃-N, TKN, Volatile Fatty Acids (VFA), Water Soluble Carbohydrates (WSC), TS, VS and Biochemical Methane Potential (BMP). For the raw sample, besides BMP, TS and VS, physical properties were determined, namely the size particle distribution and water retention capacity (WRC).

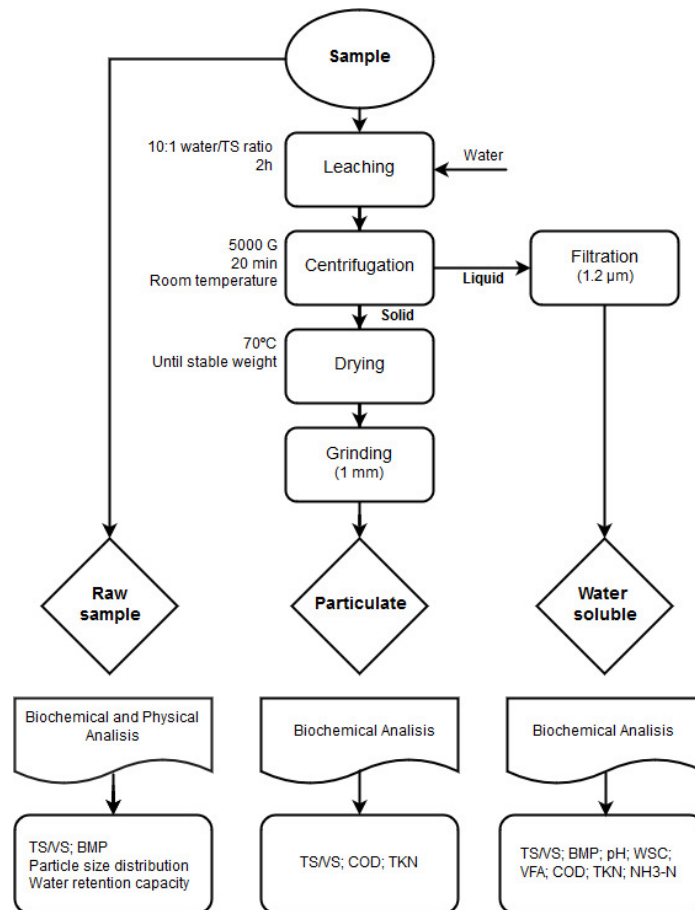


Figure 2. Flowchart of fractionation and analyses (adapted from [23]).

2.4. Analytical methods

TS content was measured with a drying oven at 105°C during 24h and then samples were burned at 550°C during 2h to measure VS. A consort C3020 device with SP10B pH-electrode was used to measure pH. WSC, lactic and formic acids were measured by HPLC (LC Module 1 plus, Waters), equipped with a Supelcogel™ C-610 column (300 mm × 7.8 mm, Sigma-Aldrich); both refractive index (RID) and UV detectors were used, and the solvent was H₃PO₄ 0.1%v (flow rate of 0.5 mL/min). Total WSC content was estimated as the sum of glucose, xylose, galactose, mannose, arabinose and cellobiose and it was determined with the RID detector. Lactic and formic acid were obtained with the UV detector (210 nm). Other Volatile fatty acids (Acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acids) were analyzed by gas chromatography (Shimadzu Corp.) equipped with a HP-FFAP fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm, Agilent Technologies), a flame ionization detector and using H₂ as carrier gas. The sum of lactic, formic, acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acids was considered as total VFA (TVFA). TKN and N-NH₃ were determined through NF EN 25663 and NF EN 25663 standards.

Determination of the biochemical methane potential

In order to test the degradation efficiency of the three applied pretreatments, BMP tests were performed based on Holliger et al. [24] recommendations. Batch anaerobic digestion assays were performed at

35°C in 250mL and 2L volume glass bottles for water soluble and raw sample, respectively. The inoculum used was a digested sludge (TS: 2.2%wt; VS: 1.5%wt) from the wastewater treatment plant of La Feyssine, Lyon, France. Glass bottles were prepared to contain at least 20g_{VS} of biomass (substrate + inoculum) and a substrate to inoculum ratio of 0.5 on VS basis. A mineral solution was added. It was prepared as recommended by ISO 117734:1995 standard [25] and contained essential elements for microbial growth. Before incubation, vessels were purged with 80/20 %v N₂/CO₂. Likewise, blank assays without substrate were also performed in order to subtract the inoculum methane production. The pressure was measured with a Digitron precision manometer before and after the biogas composition measurement. When pressure was higher than 1200 hPa, biogas was vented. Biogas composition was determined with an Agilent 300 micro gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC-TCD). Argon and Helium were used as carrier gases and Molsieve 5A (14 m length; pore size: 5Å) and PoraPlot (10 m length; 0.320 mm ID) columns as stationary phases. Then, methane production results were expressed in standard conditions (0°C, 101325 Pa). The BMP results represent the experimental methane production achieved when their production is <1% by three consecutive days. In order to get the parameter *k*, a 1st-order model was fitted to the data as:

$$V_{CH_4}(t) = BMP_{max}(1 - e^{-kt})$$

- the final (or ultimate) maximal biochemical methane potential, BMP_{max} ;
- the 1st order kinetic parameter *k*, used as an indicator of methane production rate improvement prior and after the mechanical pretreatment.

All the measurements were performed in triplicate.

Particle size distribution

Particle size distribution was carried out before and after treatments in order to investigate the reduction particle size, as first effect of a mechanical pretreatment. Microorganism accessibility enhances with the reduction particle size[9]. The assay was performed using a wet sieving method with water recirculation and using 0.25, 0.5, 1, 4, 10, 20.0 and 31.5 mm opening sieves. Then sieved fractions were dried at 105°C and weighed to determine TS distribution. The particle size distribution is thus determined on a TS basis.

Water Retention Capacity (WRC)

WRC assay was used to determine the biomass capacity to retain water. WRC was defined as the permanent bound water to a substrate when an external application treatment is applied. [26]. At least 200 g of substrate were used to fill a column, and an excess water was added. After 2h, water was taken out by gravity and finally by under slight pressure to minimal constant flow during 120s. The WRC was calculated from the amount of water recovered after filtration, as the total amount retained per unit mass of dry matter. This measurement was performed in triplicate for every sample.

2.5. Data analysis

Data collected was treated using a single-way ANOVA test among untreated and the other three performed pretreatments with a statistical significance (p : 0.05). In addition t –test was used for evaluating individual pretreatments results.

3. Results

3.1. Biochemical Methane Potential

The results for methane production are presented in Table 1. TS, VS and pH values of the samples are also shown. The BMP values are given for the raw sample (RS) and for the water soluble fraction (WSF). The first-order kinetic constant k was calculated since net methane production rates followed a 1st-order kinetics. Single factor ANOVA test at 5% level found significant differences on methane yield (BMP) between *blending pretreatment* (BP) and the other remaining samples pretreatments (p -value: 0.044). An enhancement about 11% on methane production of BP was found compared with untreated, 8% with shredded and 6% with mixed biomass. However, lower differences were found between untreated and *shredding pretreatment* (SP) (3%), or between and SP and *mixing pretreatment* (MP) (3%). Furthermore, methane production rate (k) of BP was 18% higher than all other pretreatments. Indeed, shredded, mixed and untreated biomass results were not significantly different for neither methane production yield nor rate. Tsapekos et al. [27] reported an enhancement between 8% to 25% using six different mechanical pretreatments with ensiled meadow grass. Nevertheless, these authors did not present methane production kinetic data. At full-scale, Monch-Tegeder et al. [28] obtained an increase of 5% to 10% of methane production with horse manure compared to untreated biomass applying a cross-flow grinder.

The contribution of the water-soluble phase to the total BMP increased from 7.5% to 20.2% with the application of mechanical pretreatments. ANOVA test indicated significant differences between untreated, SP, MP and BP (p -value: 0.0001). However, the water-soluble contribution to BMP did not significantly changed during MP. The knowledge of this contribution could be useful to estimate biomass degradation kinetics. Those results are coherent with a theoretical proportional relationship between water-soluble contribution and a faster degradation [23]. The methane production rate after BP was 45% higher than untreated and SP, and 15% higher than MP.

Table 1. Biochemical methane potentials of untreated, shredded, mixed and blended samples, including the contribution of the water-soluble fraction.

Parameters	Unit	Untreated	SP ¹	MP ²	BP ³
TS	%(total weight)	15.9±0.2	15.2±0.1	9.1*±0.1	9.8*±0.4
VS	% (TS)	78.4±0.2	77.3±0.1	77.3±0.6	77.3±0.6
pH	-	8.44	8.73	8.58	8.40
BMP_{RS} ⁽⁵⁾	mL/gVS _{RS}	210±11	216±6	222±6	235±3
k_{RS} ⁶	j ⁻¹	0.055±0.005	0.056±0.005	0.055±0.01	0.065±0.001
BMP_{WSF} ⁽⁴⁾	mL/gVS _{RS}	15.8±0.3	25.9±0.7	31.3±0.5	47.1±1.6
WSP contribution	%BMP _{RS}	7.5±0.6	12.0±0.7	14.1±0.7	20.2±1
K_{WSF} ⁶	j ⁻¹	0.072±0.001	0.069±0.004	0.089±0.002	0.102±0.001

¹ SP: Shredding pretreatment ²MP:Mixing pretreatment ³BP: Blending pretreatment ⁴ WSP:Water-soluble phase ⁵RS: Raw Sample ⁶k: kinetics constant

*TS contents after water addition for pretreatment

3.2. COD and TKN balance

Fractionation of COD in cattle manure before and after pretreatment is shown in Figure. COD of untreated sample was 1260 mg/gVS_{RS}, COD of SP was 1250.mg/gVS_{RS}, COD of MP was 1275 mg/gVS_{RS} and COD of BP was 1385 mg/gVS_{RS}. BP had a higher soluble COD (26% of total COD, 377.3 mg/g VS) compared to the remaining conditions: 146.3 mg/g VS (12% of total COD) for untreated substrate; 250.6 mg/g VS (19% of total COD) for SP and; 257.3 mg/g VS (19% of total COD) for MP. It can be noticed that SP and MP treatments also led to COD solubilization, however in a lower degree than BP. Furthermore, COD solubilization was followed by an increase of VFA content, which indicates that mechanical pretreatments contribute somehow to the release of these compounds. *Other water-soluble compounds* content increased with pretreatments as well, though further analysis were not carried out as oligosaccharides, alcohols concentration, etc. On the other hand, WSC content were too low to be detected by the analytical methods used.

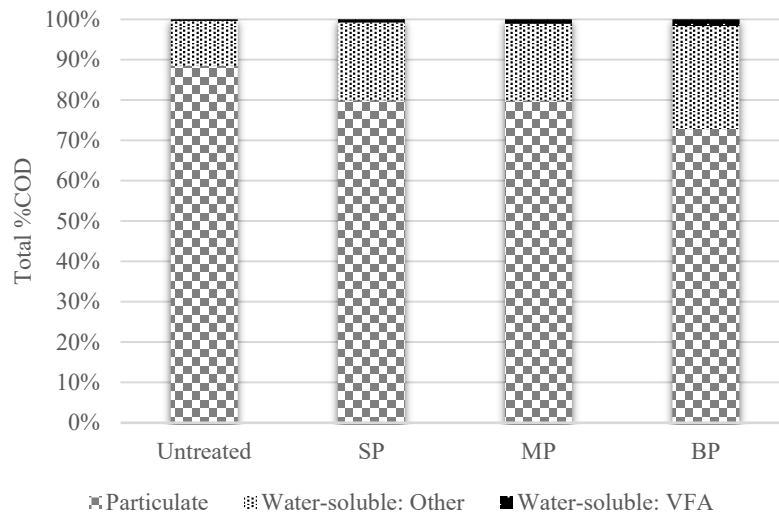


Figure 3. Total COD distribution of untreated and pretreated biomass.

TKN of raw and pretreated samples are shown in Figure. A concentration of 25.9 mg/g VS was found for untreated sample, 28.94 mg/g VS for SP, 29.03 mg/g VS for MP and 31.97 mg/g VS for BP. A reduction of the particulate fraction of TKN was found. Indeed, this reduction was of 29%, between untreated and BP, 13% and 9% compared to SP and MP respectively. Moreover, soluble TKN and ammonia concentration increased with pretreatments. Changes mostly occurred in the first step (SP), ammonia concentrations between SP, MP and BP were similar. This increment could happen by hydrolysis of the biomass [29]. A convenience from mechanical pretreatments is the non- production of inhibitors during the pretreatment process [14]. More details about TKN compounds should be completed in order to evaluate their real effect applying mechanical pretreatments.

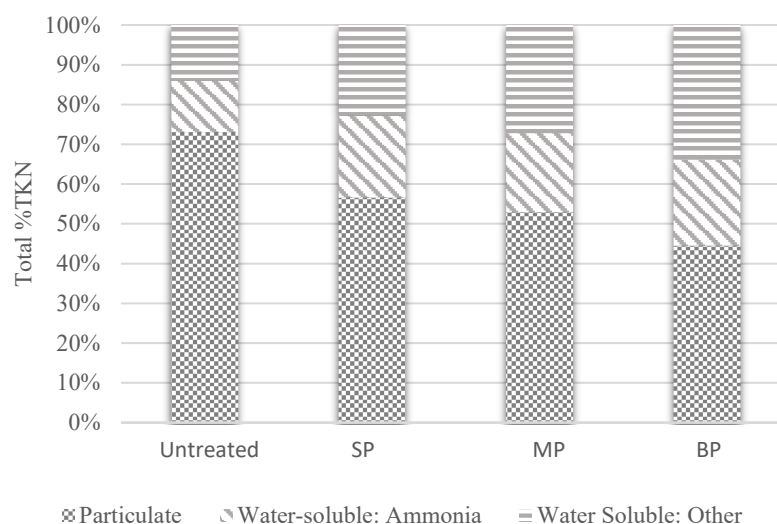


Figure 4. Total TKN distribution of untreated and pretreated biomass.

3.3. Particle Size Distribution (PSD)

Table 1 summarizes the PSD of fresh cattle manure and the impact of different pretreatments on this parameter. Particles smaller than 0.25 mm were the most important fraction for all samples, with no significant differences among untreated and pretreated cattle manure. This fraction includes both small particles and soluble ones. This means that PSD test was not able to detect TS solubilization, contrarily to COD and TKN balances. The most substantial difference between untreated and treated samples occurred for particles larger than 31.5 mm. Indeed, untreated manure had around 24% of TS with particle size > 31.5 mm, while pretreated samples presented negligible values for this fraction. PSD of cattle manure was not impacted by the lab-scale mechanical pretreatments tested, since SP, MP and BP present similar values in all fractions. Therefore, this analysis cannot explain differences in terms of methane production yield and rate among the pretreated samples.

Table 1. Particle Size Distribution for untreated and pretreated cattle manure.

Length	Untreated (%TS)	SP (%TS)	MP (%TS)	BP (%TS)
>31.5 mm	24±2	1±0.4	0.4±0.1	0.8±0.3
31.5-20 mm	3±1	4±3	5±3	1.2±0.3
20-10 mm	4±2	8±2	6±1	8±3
10-4 mm	1.2±0.2	5±2	4±1	4±0.7
4-1 mm	5±2	11±3	12±1	11±5
1-0.5 mm	13±1	17±2	15±1	17±1
0.5-0.25 mm	13±1	15±2	16±2	19±5
<0.25 mm	35±3	39±6	41±3	39±4

3.4. Water Retention Capacity (WRC)

Significant differences were found using ANOVA statistical test at 5% level (p-value: 0.039) among untreated and treated samples. Indeed, pretreatments led to a 12% increase of WRC compared to fresh cattle manure. Nevertheless, no noticeable difference was found among SP, MP and BP samples (p-value: 0.33). Different authors reported a higher WRC if size particle is diminished [26, 30, 31]. Taking into consideration the particle size distribution of SP, MP and BP, these results are coherent with WRC published findings. Likewise, it was reported a WRC decrease when particle biomass was smaller than 0.5 mm [26, 32]. An enhancement on the surface area of BP respected to untreated feedstock could indicate an easier enzyme attack, in consequence a higher methane production. The presence of water is very important to operate correctly AD process and to search the maximal production yield [33].

Table 2. WRC for untreated and pretreated cattle manure.

Untreated (g water/TS)	Shredding Pretreatment (g water/TS)	Mixing Pretreatment (g water/TS)	Blending Pretreatment (g water/TS)
6.50 ± 0.14	7.32 ± 0.45	7.30 ± 0.29	7.33 ± 0.07

4. Discussions

Methane yield and particle reduction size

Methane production was enhanced by mechanical pre-treatments. Particle size reduction is often linked with a better biodegradability [11, 27, 34]. An enhancement of 6%, 8% and 11% methane yield was found concerning BP with MP, SP and untreated sample respectively. Bruni et al. [35] reported an enhancement of 8% methane yield with a blending pre-treatment for a reduction of 2 mm particles fiber size. Indeed, the majority of SP, MP and BP particles were smaller than 4 mm. The main change about particle size reduction was obtained between untreated and SP (disappearance of particles larger than 31.5 mm). However, BP methane production was lower than expected since it was the most aggressive pre-treatment. On the other hand, it was similar to the results obtained by Herrman et al. [19, 20], who reported an increase of 11% -13% in methane yield for an initial average size particle of 6-33 mm of lignocellulosic feedstocks using a chopping pretreatment. Those results could suggest that particle size reduction is an important parameter on the methane yield but there are also other factors playing a more significant role as solubilisation, and bioaccessibility of organic matter [20]. Therefore, a sequential mechanical pre-treatment would not be convenient in terms of methane yield. It is also important to highlight that mechanical pretreatments are mainly implemented to facilitate the digester feeding and mixing in full-scale sites in consequence to improve their fluidity [8, 36].

Methane rate and solubilisation

In terms of biodegradation rate, the most significant enhancement was found on BP that also corresponded to the highest COD and TKN solubilisation (29% and 15% compared to untreated samples). This result agreed with Teixeira-Franco et al. [23], who indicated the multiphase analysis importance and its relationship with degradation kinetics. The increase of COD and TKN solubilisation could lead to a higher contribution of the soluble fraction to the BMP. Even if this contribution increased with pretreatments for SP (12%) and MP (14%), the increase of the methane production rate was limited compared to untreated feedstocks. Thus, COD and TKN solubilisation was not enough to improve the kinetics. Only BP achieved both a significant increase for methane yield (+20%) and methane production rate (+18%). When transposing this result on a real plant, a faster methane production rate enables to work under lower solid retention times.

The methane production rate of the water-soluble phase was higher with pretreatments. Liquid phase kinetics is often higher than raw sample mostly because organic liquid fraction contains smaller molecules [21]. Moreover, a separation of liquid and solid fraction of cattle manure with chemicals additives effected by Rico et al. [37] showed a more important contribution of methane production from liquid phase than particulate. Solubilisation of organic compounds is a very important step towards a successful biodegradation [38].

Dumas et al. [37] reported that for a grinding pretreatment, the most important improvement was obtained on the methane production rate, and not on the methane yield. Moreover, Mönch-Tegeeder et al.[28] reported that full-scale mechanical pre-treatments insignificantly improved the methane production rate.

In summary, our results contrasted to Carrère et al. [8], who reported that grinding favoured methane production rate but not necessarily a higher methane yield and they would agree to Palmowski & Müller [39]. Even though, the *kinetics and methane production* enhancement occurred with an exhaustive pre-treatment. In addition, energy consumption evaluation was not taken into account and it would be an important factor to assess the feasibility and efficiency of mechanical pretreatments.

The general trend of our results show that the major effect of shredding (size reduction) is on physical characteristics, while stronger mechanical treatments (blending) affect the methane production amount and more specifically the methane production rate. The most probable reason is that shredding affects the structure of fibres by opening pores and by giving a quicker access to biodegradable organic matter. Enzymes have thus an easier access to biodegradable molecules like cellulosic compounds [10]. In some cases, this effect is concomitant with a higher amount of degraded matter [3]. Blending has thus a combined effect of i) offering a larger surface accessible to enzymes, which accelerate the hydrolysis process and subsequently the methane production rate and ii) making some degradable compounds accessible due to alteration of the lignocellulosic structure, which results in an increase of the amount of methane produced [16].

5. Conclusions

A dedicated feedstock characterization procedure enabled to evaluate the mechanical pretreatments effects on cattle manure. Particulate fraction of TKN and COD decreased with pre-treatments. In the same time, the water-soluble COD and the methane production increased. Thus methane production and rate were significantly higher (11% and 18% respectively) between untreated and blended samples. Blending had an important impact on the methane production rate. These effects were less pronounced for shredded and mixed samples. In counterparts, physical properties (particle size and water capacity retention were) only improved by SP. This enhancement could benefit to the digester operation at full-scale by improving the pumping and mixing of the digestion medium. Further analyses taking into

consideration the energy demand are required to evaluate the benefits of a blending pre-treatment compared to a simple shredding unit.

References

1. Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P.: Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour. Technol.* 74, 3–16 (2000). doi:10.1016/S0960-8524(00)00023-7
2. Scarlat, N., Dallemand, J.-F., Fahl, F.: Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renew. Energy.* 129, 457–472 (2018). doi:https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006
3. Tsapekos, P., Kougias, P.G., Frison, A., Raga, R., Angelidaki, I.: Improving methane production from digested manure biofibers by mechanical and thermal alkaline pretreatment. *Bioresour. Technol.* 216, 545–552 (2016). doi:10.1016/j.biortech.2016.05.117
4. Degueurce, A., Capdeville, J., Perrot, C., Bioteau, T., Martinez, J., Peu, P.: Fumiers de bovins, une ressource à fort potentiel pour la filière de méthanisation en France? *Sciences, Eaux et Territoires.*
5. Kalamaras, S.D., Kotsopoulos, T.A.: Anaerobic co-digestion of cattle manure and alternative crops for the substitution of maize in South Europe. *Bioresour. Technol.* 172, 68–75 (2014). doi:10.1016/j.biortech.2014.09.005
6. Angelidaki, I., Boe, K., Ellegaard, L.: Effect of operating conditions and reactor configuration on efficiency of full-scale biogas plants. *Water Sci. Technol.* 52, 189–194 (2005). doi:10.2166/wst.2005.0516
7. Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D.B.: Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnol. Adv.* 29, 675–685 (2011). doi:10.1016/j.biotechadv.2011.05.005
8. Carrere, H., Antonopoulou, G., Affès, R., Passos, F., Battimelli, A., Lyberatos, G., Ferrer, I.: Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. *Bioresour. Technol.* 199, 386–397 (2016). doi:10.1016/j.biortech.2015.09.007
9. Taherzadeh, M., Karimi, K.: Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1621–1651 (2008). doi:10.3390/ijms9091621
10. Neshat, S.A., Mohammadi, M., Najafpour, G.D., Lahijani, P.: Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 308–322 (2017). doi:10.1016/j.rser.2017.05.137
11. Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A.K., Rubindamayugi, M.S.T., Mattiasson, B.: Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. *Renew. Energy.* 31, 2385–2392 (2006). doi:10.1016/j.renene.2005.10.015
12. Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G.: Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18 (2009). doi:10.1016/j.biortech.2008.05.027
13. Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T.: Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 1462–1476 (2012). doi:10.1016/j.rser.2011.11.035
14. Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y.: Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog. Energy Combust. Sci.* 42, 35–53 (2014). doi:10.1016/j.pecs.2014.01.001
15. Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L.Ya.: A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresour. Technol.* 56, 229–237 (1996). doi:10.1016/0960-8524(96)00034-X
16. Tsapekos, P., Kougias, P.G., Angelidaki, I.: Mechanical pretreatment for increased biogas production from lignocellulosic biomass; predicting the methane yield from structural plant components. *Waste Manag.* 78, 903–910 (2018). doi:10.1016/j.wasman.2018.07.017
17. Lindmark, J., Leksell, N., Schnürer, A., Thorin, E.: Effects of mechanical pre-treatment on the biogas yield from ley crop silage. *Appl. Energy.* 97, 498–502 (2012). doi:10.1016/j.apenergy.2011.12.066
18. Xavier, C.A.N., Moset, V., Wahid, R., Møller, H.B.: The efficiency of shredded and briquetted wheat straw in anaerobic co-digestion with dairy cattle manure. *Biosyst. Eng.* 139, 16–24 (2015). doi:10.1016/j.biosystemseng.2015.07.008
19. Herrmann, C., Prochnow, A., Heiermann, M., Idler, C.: Particle Size Reduction During Harvesting of Crop Feedstock for Biogas Production II: Effects on Energy Balance, Greenhouse Gas Emissions and Profitability. *BioEnergy Res.* 5, 937–948 (2012). doi:10.1007/s12155-012-9207-1
20. Herrmann, C., Heiermann, M., Idler, C., Prochnow, A.: Particle Size Reduction during Harvesting of Crop Feedstock for Biogas Production I: Effects on Ensiling Process and Methane Yields. *BioEnergy Res.* 5, 926–936 (2012). doi:10.1007/s12155-012-9206-2
21. Nabi, M., Zhang, G., Zhang, P., Tao, X., Wang, S., Ye, J., Zhang, Q., Zubair, M., Bao, S., Wu, Y.: Contribution of solid and liquid fractions of sewage sludge pretreated by high pressure homogenization to biogas production. *Bioresour. Technol.* 286, 121378 (2019). doi:10.1016/j.biortech.2019.121378
22. Paudel, S.R., Banjara, S.P., Choi, O.K., Park, K.Y., Kim, Y.M., Lee, J.W.: Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresour. Technol.* 245, 1194–1205 (2017). doi:10.1016/j.biortech.2017.08.182
23. Teixeira Franco, R., Coarita, H., Bayard, R., Buffière, P.: An improved procedure to assess the organic biodegradability and the biomethane potential of organic wastes for anaerobic digestion. *Waste Manag. Res.* 0734242X19851201 (2019). doi:10.1177/0734242X19851201
24. Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Lacroix, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger,

- L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rüscher, F., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eckert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I.: Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* 74, 2515–2522 (2016). doi:10.2166/wst.2016.336
25. ISO 11734: Water quality -- Evaluation of the 'ultimate' anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge -- Method by measurement of the biogas production, <https://www.iso.org>, (1995)
 26. Raghavendra, S.N., Ramachandra Swamy, S.R., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., Kumar, S., Tharanathan, R.N.: Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber. *J. Food Eng. Technol.* 72, 281–286 (2006). doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.12.008
 27. Tsapekos, P., Kougias, P.G., Angelidaki, I.: Biogas production from ensiled meadow grass; effect of mechanical pretreatments and rapid determination of substrate biodegradability via physicochemical methods. *Bioresour. Technol.* 182, 329–335 (2015). doi:10.1016/j.biortech.2015.02.025
 28. Mönch-Tegeeder, M., Lemmer, A., Jungbluth, T., Oechsner, H.: Effects of full-scale substrate pretreatment with a cross-flow grinder on biogas production. 16, 10
 29. Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R.: Ensiling for biogas production: Critical parameters. A review. *Biomass Bioenergy.* 94, 94–104 (2016). doi:10.1016/j.biombioe.2016.08.014
 30. Menardo, S., Airoidi, G., Balsari, P.: The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresour. Technol.* 104, 708–714 (2012). doi:10.1016/j.biortech.2011.10.061
 31. Lara-Vázquez, A.R., Quiroz-Figueroa, F.R., Sánchez, A., Valdez-Vázquez, I.: Particle size and hydration medium effects on hydration properties and sugar release of wheat straw fibers. *Biomass Bioenergy.* 68, 67–74 (2014). doi:10.1016/j.biombioe.2014.06.006
 32. Dumas, C., Silva Ghizzi Damasceno, G., Barakat, A., Carrère, H., Steyer, J.-P., Rouau, X.: Effects of grinding processes on anaerobic digestion of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* 74, 450–456 (2015). doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.043
 33. Sanchez, A., Hernández-Sánchez, P., Puente, R.: Hydration of lignocellulosic biomass. Modelling and experimental validation. *Ind. Crops Prod.* 131, 70–77 (2019). doi:10.1016/j.indcrop.2019.01.029
 34. Zhang, Z.: Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system. 11
 35. Bruni, E., Jensen, A.P., Angelidaki, I.: Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresour. Technol.* 101, 8713–8717 (2010). doi:10.1016/j.biortech.2010.06.108
 36. Harris, P.W., McCabe, B.K.: Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater. *Appl. Energy.* 155, 560–575 (2015). doi:10.1016/j.apenergy.2015.06.026
 37. Rico, J.L., García, H., Rico, C., Tejero, I.: Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. *Bioresour. Technol.* 98, 971–979 (2007). doi:10.1016/j.biortech.2006.04.032
 38. Kumar, G., Sivagurunathan, P., Thi, N.B.D., Zhen, G., Kobayashi, T., Kim, S.-H., Xu, K.: Evaluation of different pretreatments on organic matter solubilization and hydrogen fermentation of mixed microalgae consortia. *Int. J. Hydrog. Energy.* 41, 21628–21640 (2016). doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.195
 39. Palmowski, L.M., Müller, J.A.: Anaerobic degradation of organic materials - significance of the substrate surface area. *Water Sci. Technol.* 47, 231–238 (2003). doi:10.2166/wst.2003.0651

Annexe 4

Understanding the role of mechanical pretreatment before anaerobic digestion: lab-scale investigations

Helen Coarita Fernandez¹, Pierre Buffiere¹ and Rémy Bayard^{1*}

¹Univ. Lyon, INSA Lyon, DEEP Laboratory, EA7429, F-69621 Villeurbanne cedex, France

Préambule : Cet article a été soumis en Janvier 2021 dans la revue Renewable Energy.

Abstract

Three successive mechanical pretreatments were applied at lab-scale in order to mimic the main functions of industrial mechanical pretreatments used for feedstock preparation in anaerobic digestion. A physical and biochemical characterization was undertaken for understanding the role of each function of the pretreatment, namely, particle size reduction (shredding), homogenization (mixing) and fiber alteration (blending). The effects varied depending on the substrates (cattle manure, maize silage or a mixture of both). The most important effect was the improvement of the methane production rate rather than the methane yield. Mechanical operations mainly reduced the coarse fraction size and led to an improved organic matter solubilisation. Likewise, smooth pretreatments (shredding and mixing) favored the water retention capacity. A correlation was found for particle size reduction and solubilisation with the biodegradability and the methane production rate.

Keywords: anaerobic digestion, agricultural waste, mechanical pretreatment, biomass characterization, Biochemical methane potential.

1. Introduction

In France, about 65% of anaerobic digestion sites use agricultural waste, green waste or the organic fraction of municipal waste as feedstock. Indeed, France produces a considerable amount of manure and crop residues (André et al., 2018). In Europe, over 70% of the biogas produced comes from anaerobic digesters of agricultural wastes, manure and energy crops (Scarlat et al., 2018). This feedstock is mainly composed of lignocellulosic material, which is hard to handle and to degrade biologically. In addition it often causes mechanical troubles in the Anaerobic Digestion (AD) plants due to clogging issues (Mönch-Tegeder et al., 2014a; Tsapekos et al., 2016). Co-digestion was reported as beneficial for anaerobic digestion processes; mixing agricultural waste with animal manure provides better biochemical characteristics as C:N balance, buffering capacity, ammonia inhibition control, among others (Mata-Alvarez et al., 2014). Despite the important knowledge on anaerobic digestion processes, there are still limitations and restraints in profit to treat a large range of ligno-cellulosic feedstock. Pretreatment operations are often proposed to improve agricultural biomass conversion to methane (Zheng et al., 2014). They enable a better handling of ligno-cellulosic biomass, including mixing of the co-substrates and pumping operations. Size reduction and alteration of the lignocellulosic structure are also expected

in order to facilitate the action of microorganisms (Carrere et al., 2016; Kratky and Jirout, 2011). Among the pretreatments, biological, physical, thermal and chemical techniques are the most popular. They often show positive effects on anaerobic digestion. Nevertheless, their use is still limited at full-scale to sludge digestion in wastewater treatment plants (Carlsson et al., 2012).

In the agricultural sector, mechanical pretreatments are the most applied operations. There is a wide range of mechanical technologies (ball mills, disc mills, chain mills, etc.), the hammer and knife mill being the most used (Kratky and Jirout, 2011). Among their advantages, they are easy to use, they do not present risk of inhibitors production (Carrere et al., 2016; Mönch-Tegeder et al., 2014b) and do not require the use of costly operations like rising the temperature or adding chemicals (Victorin et al., 2020). Their main target is to reduce the particle size for the improvement of physical properties in order to optimize the pumping and injection of biomass into the digester, to enhance the mixing efficiency and to decrease the risk of clogging (Carrere et al., 2016). In addition, reducing the particle size can also increase the porosity and available surface area for microorganisms (Palmowski and Müller, 2003).

The evaluation of the efficiency of a mechanical pretreatment is a difficult task. At lab-scale, mechanical pretreatments are difficult to extrapolate both in terms of mechanical effects and in terms of power consumption. At full-scale, the improvement of the methane production may be due either to the improvement of the intrinsic biodegradability or to the improvement of the methane production rate (Mönch-Tegeder et al., 2014b). Scientific literature about functions evaluation of mechanical pretreatments on wet substrate is, to our knowledge, still limited.

Concerning pure mechanical effects, particle size reduction is the most common criteria used to qualify the efficiency of mechanical operations (Bruni et al., 2010b; Herrmann et al., 2012). Mönch-Tegeder et al. (2014) found a significant particle size reduction applying a cross flow grinder at full-scale. Likewise, the evaluation of a two-hammer mill at full scale showed the particle size reduction mainly occurred for the larger fibers (Coarita Fernandez et al., 2020a). Herrmann et al. (2012) found an increase about 20% of thinner particles and a reduction of more than 50% of coarser particles applying a laboratory chopper as mechanical pretreatment. In addition, they made a farm-scale evaluation with different precision forage harvesters. In this case, the particle size reduction varied between 1.2 to 5.6 times the nominal chopping lengths. Many other authors have also evaluated the particle size reduction of substrates on AD process. Nevertheless, this is not often included as part of a mechanical device function (Mshandete et al., 2006; Sharma et al., 1988). Indeed, particle size reduction may lead to an homogenization of organic matter which enables a better handling of substrate and prevents from layer formation (Mönch-Tegeder et al., 2014a). Additionally, it improves the substrate flow properties (Mönch-Tegeder et al., 2015). Mechanical pretreatments not only change the physical characteristics of the substrates. It also affects the structure of the lignocellulosic compounds (Hartmann et al., 2000; Paudel et al., 2017). The breakdown of lignocellulosic compounds exerts a positive effect on the AD process. The measurement

of the biochemical methane potential (BMP) is the most useful tool used to evaluate the efficiency of a pretreatment. Some authors (Menardo et al., 2012; Mönch-Tegeder et al., 2014b; Tsapekos et al., 2015) described an enhancement of the BMP from 25% to 83.5% for diverse lignocellulosic substrates; others (Bruni et al., 2010a; Kalamaras and Kotsopoulos, 2014) reported no significant differences between raw and mechanically pre-treated samples. Tsapekos et al. (2015), found an enhancement of the BMP from 8% to 25% with different material plates as mechanical pretreatment on ensiled meadow grass. Menardo et al. (2012) observed 56.6% to 83.5% BMP increase using different mechanical pretreatments at lab scale (scissors, food mixer cutter, knife mill), with wheat and barley straw, but no effects with rice straw and maize stalks. Furthermore, Bruni et al. (2010a) found 8% BMP improvement between untreated and treated manure with a commercial kitchen blender. Kalamaras and Kotsopoulos (2014) obtained similar results for blended sun dried milk thistle. In short, the literature reveals the positive effect of mechanical pretreatments on methane production, but the results are mitigated by the type of substrates and mechanical devices used (Gallegos et al., 2017; Victorin et al., 2020). Particle size reduction is often associated to an increase of the biochemical methane potential (De la Rubia et al., 2011; Paudel et al., 2017; Sharma et al., 1988). However, it is not clear if this effect is only due to size reduction, or to a combination of other effects, like mechanical destruction of the lignocellulosic structure. Indeed, organic matter solubilisation is associated with the breakdown of cells and fibers resulting in the release of organic compounds in the water bulk (Paudel et al., 2017). Different authors have attempted to correlate solubilisation with biodegradability (Carlsson et al., 2012; Carrere et al., 2016). However, the Chemical Oxygen Demand (COD) solubilisation due to mechanical pretreatments much probably affects the rate of methane production rather than the intrinsic biodegradability of the lignocellulosic compounds (Coarita Fernandez et al., 2020b).

In this context, it is clear that mechanical pretreatments could be advantageous in order to improve the physical and biochemical characteristics of agricultural feedstock. However, to our knowledge, there are still very few objective criteria enabling to qualify separately the different effects of mechanical pretreatments. Indeed, mechanical operations are a combination of size reduction, mixing and fiber breakdown. The purpose of the present work was to investigate different types of mechanical pretreatments at lab-scale: a shredding operation, which aimed at reducing the particle size; a mixing pretreatment in order to homogenize the organic matter; and a tougher operation of blending which it is deemed to a deeper breakdown of fibers. These three operations are a first attempt to mimic and to investigate separately the actions of mechanical devices at full-scale. We applied these three operations sequentially. We aimed to check up the functions of every pretreatment and associate them with the main expected effects. To achieve this objective, we carried out a physical and a biochemical characterization of raw and pre-treated samples. We applied this procedure to three types of feedstock: cattle manure, maize and triticale silage and a mixture of cattle manure and maize + triticale silage.

2. Material and methods

2.1. Feedstock

Cattle manure (UM), maize and triticale silage (US), and a mixture of cattle manure, maize and triticale silage (USM) were collected from a biogas unit located in the Auvergne-Rhône-Alpes Region (France). All samples were stored at 4°C for ca. 7 days before use. Since the mixture (manure + silage) was suspected to be unstable during storage at 4°C, it was also characterized immediately after sampling (this sample is referred to as UFSM). According to the AD plant operator, this mixture had a proportion of silage and manure of 1:3 (fresh weight).

2.2. Mechanical pretreatment

We applied three successive mechanical pretreatments: shredding (I-PT), shredding and mixing (II-PT) and shredding, mixing and blending (III-PT). The specifications for each device are listed on the Table 1. II-PT and III-PT were carried out with water addition in a 10:1 Water content / Total Solids (TS) ratio which corresponds to the same proportion for performing the substrate characterization (Teixeira Franco et al., 2019).

Table 1. Lab-scale devices used for mechanical pretreatments.

Device	Manufacturer	Characteristics	Others
Shredding	BLIK BB350	Rotary shear crusher before use	8 mm output particle size (according to fabricant) Three times passage
Mixing device	H. KOENING	9 speed 5L capacity	Middle speed used during five minutes
Blender	WARING Commercial	7 speed 1L capacity	Middle speed used during five minutes

These three successive pretreatment operations were chosen in order to mimic existing operations and diverse functions:

- a simple milling for I-PT (like hammer mills in industrial operation), whose role is to reduce the particle size;
- a pulping operation for II-PT, whose role is to favor the extraction of organic compounds into the liquid phase;
- a fine blending operation for III-PT (like wet grinders in industrial applications), whose role is to alter the lignocellulosic structure and to create an homogeneous liquid slurry.

Nomenclature and description of all evaluated feedstock are summarized in Table 2.

Table 2. Characteristics and nomenclature of studied feedstock.

Feedstock	Pretreatment	Nomenclature	TS (%)	VS (%TS)	pH
Cattle manure	Untreated	UM	29.9±0.1	78.6±0.6	8.33
	Shredding	M-I-PT	29.1±0.2	80.9±0.8	8.44
	Shredding + Mixing	M-II-PT	9.05*±0.2	78.03±0.4	8.39
	Shredding + Mixing + Blending	M-III-PT	9.1*±0.04	76.7±2.2	8.34
	Untreated	US	16.03±0.1	83.9±0.4	5.57
Silage	Shredding	S-I-PT	16.6±0.1	83.9±0.3	5.53
	Shredding + Mixing	S-II-PT	9.8*±0.2	84.4±0.3	5.57
	Shredding + Mixing + Blending	S-III-PT	9.2*±0.04	84.2±0.1	5.54
	Untreated	USM	23.5±0.9%	78.5±0.6	8.3
Silage cattle manure mixture	Fresh	UFSM	23.5±0.9%	78.5±0.6	8.5
	Untreated	USM	23.5±0.9%	78.5±0.6	8.3
	Shredding	SM-I-PT	24.5±0.6%	76.8±2.5	8.02
	Shredding + Mixing	SM-II-PT	8.7*±0.3%	77.3±0.5	7.97
	Shredding + Mixing + Blending	SM-III-PT	9.5*±0.1%	78.2±0.4	7.72

- TS: Total solids; VS: Volatile solids
- *TS after water addition for the pretreatment performance

2.3. Biomethane Potential Test assays (BMP)

BMP tests were carried out in mesophilic conditions (35°C) according to the guidelines proposed by Holliger et al. (2016). Each bottle contained at least 20 g_{VS} of biomass (substrate + inoculum) and a 0.5 substrate/inoculum ratio on Volatile (VS) basis. The inoculum was digested sludge from the wastewater treatment plant of La Feyssine, Lyon, France. Its TS and VS content was 2.7-3%wt and 1.9-2.1%wt respectively. Besides, a mineral solution containing essential elements for microbial growth was added following ISO 117734:1995 standard recommendations (ISO 11734, 1995). Finally, glass bottles were purged with 80/20 %v N₂/CO₂ before incubation. The headspace pressure was measured with a Digitron precision manometer. When the pressure was higher than 1200 hPa, biogas was vented. We used an Agilent 300 micro gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC-TCD) to measure the composition of biogas. The carrier gases were Argon and Helium and the columns as stationary phases were Molsieve 5A (14 m length; pore size: 5Å) and PoraPlot (10 m length; 0.320 mm ID).

The BMP tests were stopped when the daily methane production fell below 1% of the total methane production for three consecutive days. The BMP was calculated by subtracting the blank methane production from the inoculum. All tests (including blanks) were carried out in triplicate.

2.3.1. Calculation methods

Methane production results is expressed in standard conditions (0°C, 101325 Pa). We used a 1st-order model to fit the net methane production (*i.e.*, after subtracting the blank methane production) to the following equation:

$$V_{CH_4}(t) = B_0(1 - e^{-kt})$$

- B_0 : the final (or ultimate) maximal biochemical methane potential,
- k , the 1st order kinetic parameter.

The Biodegradability (BD) of the substrates was estimated from BMP and COD measurements, considering that 1 g COD consumed would produce 0.35 L of methane in standard conditions (Buswell and Mueller, 1952).

$$BD (\%) = \frac{BMP [L_{STP}/kg_{VS}]}{COD [g_{COD}/kg_{VS}] \times 0.35 [L_{STP}/g_{COD}]}$$

2.4. Analytical methods

2.4.1. Particle size distribution

A wet sieving method with water recirculation was performed. the sieve openings were 0.25, 0.5, 1, 4, 10, 20.0 and 31.5 mm (Coarita Fernandez et al., 2020a; Lindner et al., 2015). Each fraction was dried at 105°C during 24h. The results were expressed in terms of TS distribution. All tests (on raw and pretreated samples) were performed in triplicate.

2.4.2. Water Retention Capacity (WRC)

The water retention capacity WRC was measured following the procedure described by Coarita Fernandez et al. (2020a). It consists of water contact with substrate in a column for two hours. First, water is pulled out by gravity and then, with a vacuum system during 120seconds. The mass of water retained per mass of total solid was the water retention capacity (Raghavendra et al., 2006). All samples were analyzed in triplicate.

2.4.3. Biochemical characterization

Organic matter distribution between the particulate phase and the liquid phase was evaluated according to the fractionation method proposed by Teixeira Franco et al. (2019). This procedure consists in separating the liquid and the particulate fraction after a leaching test with 10:1 water/TS proportion during 2h under a constant bottle rotation. Afterwards, samples were centrifuged (20 min at 5000 G) and filtered at 1.2 μ m. The particulate fraction (remaining solid) was dried (70°C) during three days. We used the liquid phase (supernatant) for further analysis. Analyses were performed for the raw sample, water soluble and particulate fraction:

- *Raw sample*: Measurement of Total solids (TS), Volatile Solids (VS), BMP
- *Water soluble*: Measurement of Total solids (TS), Volatile Solids (VS), BMP, pH, Volatile Fatty Acids (VFA), Water Soluble Carbohydrates (WSC), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), NH₃-N
- *Particulate*: Total solids (TS), Volatile solids (VS), Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), Chemical Oxygen Demand (COD).

The TS and VS contents for all samples were determined through 105°C drying for 24h and calcination at 550°C during 2h. Considering the volatile compounds loss during the drying tests (Kreuger et al., 2011), corrected values were taken into account using the volatilization coefficients at 100°C as suggested by Porter and Murray (2001). For measuring pH, we used a Consort C3020 device with a SP10B pH-electrode. Volatile fatty acids (VFA) were measured by gas chromatography (Shimadzu Corp.) equipped with a HP-FFAP fused silica capillary column (30 m×0.25 mm Agilent Technologies), using H₂ as carrier gas and a flame ionization detector. The results were expressed as “Total VFA”, corresponding to the sum of lactic, formic, acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acids (on COD basis). For lactic acid, formic acid and WSC measurement, we used a HPLC (LC Module 1 plus, Waters), equipped with a Supelcogel™ C-610 column (300 mm×7.8 mm, Sigma-Aldrich) with 0.1%v H₃PO₄ solvent (flow rate of 0.5 mL/min). The sum of glucose, xylose, galactose, mannose, arabinose and cellobiose were expressed as “Total WSC content”. They were determined with the RID detector and acetic and formic acid with a UV detector (210 nm). Water soluble COD and N-NH₃ were measured with a LT200 mineralizer and a DR1900 HACH spectrometer. Particulate COD was measured following NF U 44-161 and NF ISO 14235 standards and particulate TKN was determined through AFNOR NF EN 25663 standard.

2.5. Data analysis

The One Way Analysis of Variance (ANOVA) statistical test was used with a statistical significance (p: 0.05). For individual results, a t-student was used. Correlations were made using Pearson coefficient (Excel 2016 package).

3. Results

3.1. Incoming substrate characteristics

Incoming substrate characteristics are given on Tables 2 and 3. The TS (%TW) contrasted with substrate, it was of 29.9% for UM, 16.03% for US and 23.5% for USM. On the other hand, VS (%TS) and pH were similar for UM and USM with 78.5 and 8.3%, respectively. The VS content of US was 83.9% and its pH was 5.6 which is a commonly reported value for this kind of feedstock (Feng et al., 2018; Gallegos et al., 2017). Values of TS for UM corresponded to “solid” manure (25-31.9% TS) (Mönch-Tegeger et al., 2014b; Ruile et al., 2015). As mentioned in section 2, USM was also

characterized immediately after sampling (fresh); this fresh sample is referred to as UFSM in Table 3. In addition, USM characteristics calculated from the proportion 1:3 (TW) are also shown.

Table 3. Initial biochemical and physical characteristics of evaluated substrates.

Parameters	Unit	Cattle manure (UM)	Silage (US)	Fresh silage cattle manure (UFSM)	Silage + cattle manure (USM)	Silage + cattle manure (1:3)
TS	%(total weight)	29.9±0.1	16.03±0.1	23.5±0.9	23.5±0.9	26.4
VS	% (TS)	78.6±0.6	83.9±0.4	78.5±0.6	78.5±0.6	79.4
pH	-	8.3	5.6	8.5	8.3	-
COD	mg/g VS _{RS} *	1350	1309	1203	1180	1343
TKN	mg/g VS _{RS} *	31.3	35.5	32.6	31.2	32.04
NH ₄ -N	mg/g VS _{RS} *	6.0	13.9	5.5	4.5	7.4
VFA	mg/g VS _{RS} *	29.7	147	6.2	0.6	50.3
WSC	mg/g VS _{RS} *	0.15	0.13	UD	0.01	0.14
BMP _{RS} *	mL/g VS _{RS} *	214.5±8.3	295.5±15.4	227.1±4.4	180.1±5.5	228.8
k ¹ _{RS}	d ⁻¹	0.056±0.0	0.197±0.00	0.088±0.00	0.070±0.00	-
BMP _{WSP} ⁽²⁾	mL/g VS _{RS} *	32.2±0.4	81.3±5.7	20.4±0.2	7.6±0.3	40.8
WSP ⁽²⁾ contribution	%BMP _{RS} *	15.0±0.7	27.6±3.1	8.9±0.3	4.2±0.3	17.8
BD ³	%	45±1	64±3	54±1	44±1	48
WRC	g _{water} /TS	4.56±0.08	7.22±0.27	-	5.28±0.11	-

¹k: kinetics constant, ²WSP: Water soluble phase, ³BD: Biodegradability
*RS: Raw sample
Total Solids values before drying organic compound loss modification

The COD/VS ratio was similar for UM and US with 1350 mg/g VS_{RS} and 1309 mg/g VS_{RS} respectively. A lower ratio was found for USM (1180 mg/g VS_{RS}). However, the fresh substrate UFSM had a slightly higher ratio (1203 mg/g VS_{RS}). That means that some oxidable fraction was probably lost upon storage. In addition, a decrease of VFA contents was found between USM and UFSM along the time which it is probably due to the slight biological consumption of VFAs during storage (Gallegos et al., 2017).

The methane potential for cattle manure was in accordance with commonly reported data (Coarita Fernandez et al., 2020b; Tsapekos et al., 2016). The BMP values were higher for US than previously reported for similar products (Herrmann et al., 2012; Tsapekos et al., 2015). UFSM achieved a BMP of 227.1±4.4 L/kg_{VS}, which is in accordance to the value (228.8) calculated from the mixing proportion between manure and silage. However, after a week's storage, the methane potential of USM had

decreased by 21% (180.1). This value was low compared to some published data (Kalamaras and Kotsopoulos, 2014) where a higher methane yield for a co-digestion of manure with other lignocellulosic matter was observed. Nevertheless other results near to ours were also reported (Wei et al., 2015). In fact, the effect of storage (at 4°C in the dark for 1 week) was obvious. The instability even at low temperature of this kind of mixture was already noticed (Franco et al., 2018). Bergland et al. (2014) reported no biochemical changes on for pig manure after storage at 4-6°C. Consequently, even if storage at 4°C is considered sufficient for a short period (Astals et al., 2020), this was obviously not the case for the USM mix.

The mechanical pretreatments were all evaluated with the stored products. This is problematic since USM evolved significantly during storage, while the other products did not change. In the following, USM will thus be considered as a specific product (and not as a combination of the two other substrates).

TKN concentrations were approximately the same for all substrates, the highest value corresponded to US with 35.5 mg/g VS_{RS}, followed by USM and UFSM (32.6 and 31.2 mg/g VS_{RS}). Silage presented the highest N-NH₄ concentration with 13.9 mg/g VS_{RS} which is in line with TKN concentration. Indeed ammonia results from the degradation of proteins (De la Rubia et al., 2011).

The methane production rate can be compared through the 1st order kinetic constant. The substrate with the highest methane rate was US (0.197±0.007 d⁻¹), while USM and UM presented lower values (0.070±0.009 and 0.056±0.001 d⁻¹ respectively). Once again, UFSM had a kinetic constant 25% higher than USM, which indicates that readily degradable products were probably degraded upon storage.

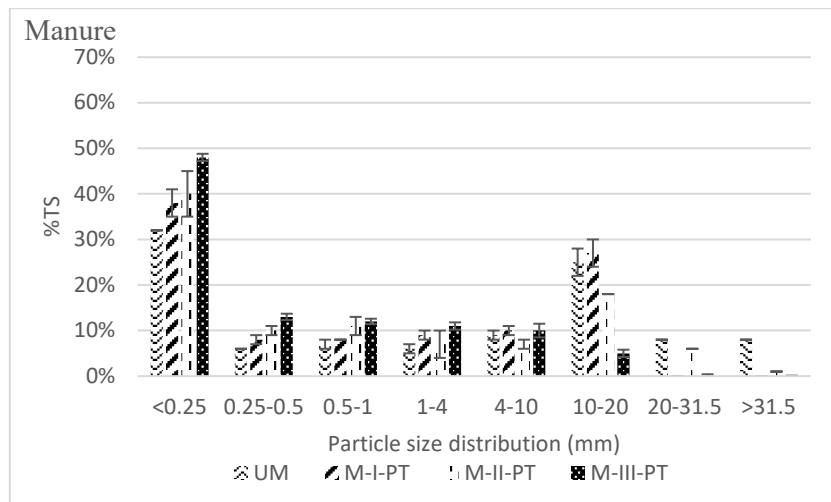
The anaerobic biodegradability was similar for UM and USM (44% approximately), and higher for US (64%). Likewise, UFSM presented a 10% higher biodegradability than USM. The biodegradation of water-soluble compounds of UFSM was twice higher than that of USM (results not shown) which confirms a significant degradation of organic soluble compounds upon storage. Soluble compounds can be rapidly converted to methane (Shrestha et al., 2017; Teixeira Franco et al., 2019). Indeed, for USM, a low contribution of the water-soluble phase to the total BMP was found.

3.2. Effect of pretreatments

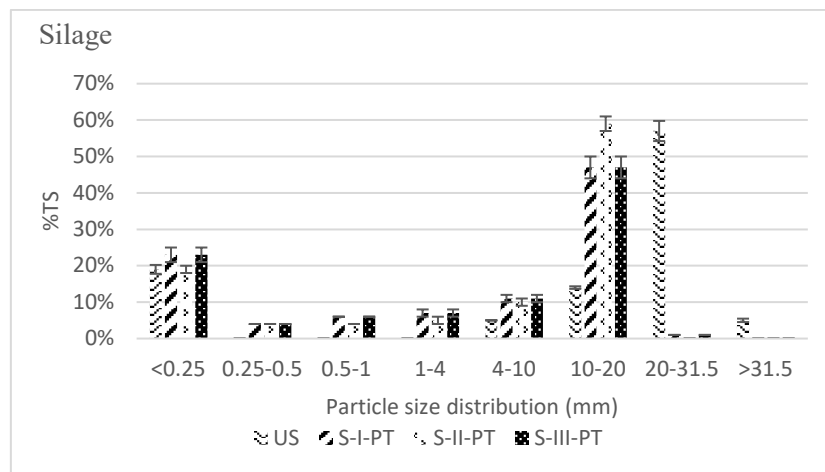
3.2.1. Particle Size Reduction

The effect of the pretreatments on particle size is shown on Figure 1. For manure (Figure 1a), most of TS was composed by particles shorter than 0.25 mm (30%), followed by particles between 10-20 mm (25%). Other fractions did not reach more than 10% TS. M-I-PT led to a main reduction of particle size, higher than 31.5 mm that turned into smaller fibers. The proportion of particles shorter than 0.25 mm remarkably increased from 30% (UM) to 50% for M-III-PT. Indeed, M-III-PT was the substrate with the shortest particles compared to the other treated samples.

o (a)



(b)



(c)

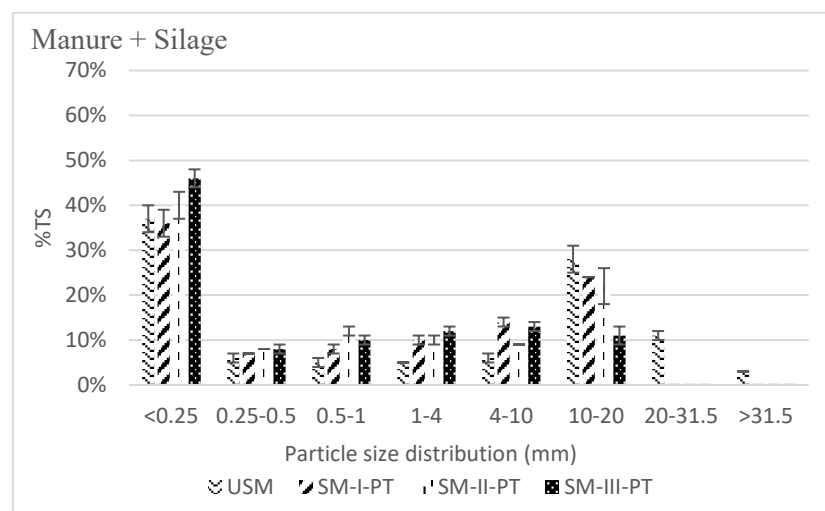


Figure 1. Particle size distribution a) CM: Cattle manure b) S: Silage c) SM: Mix of silage + cattle manure. I-PT: Shredding pretreatment, II-PT: Shredding +mixing pretreatment; III-PT: Shredding +mixing+ blending pretreatment.

For silage, more than 50% of particles were 20-31.5 mm sizes and the second largest proportion was particles shorter than 0.25 mm (20% approximately), other measured fractions were not higher than 10% TS. S-I-PT showed the most obvious reduction of particle size, those 20-31.5 mm particles turned into 10-20 mm sizes. Others measured particles sizes were practically unchanged (Figure 1b); particle size was mainly impacted by the first pretreatment.

For USM, particles shorter than 0.25 mm and between 10-20 mm were the largest fractions (30% approximately each one). SM-I-PT led the largest particles (20-31.5 mm) turning into shorter particles (4-0.5 mm). In SM-II-PT and SM-III-PT, 10-20 mm fraction was reduced and it turned into shorter particles (Figure 1c). SM-III-PT presented the shortest particle size in general.

To summarize the results, the shredding operation (I-PT) mostly reduces the size of the larger particles (>20 mm) into smaller ones, probably in the range 10-20 mm. The blending operation (III-PT) produces fine particles (<0.25 mm) from higher particles. However, blending does not change much the overall structure of the distribution. This size particle reduction trend was also found by Herrmann et al. (2012) using laboratory devices. By their part, Tsapekos et al. (2015) reported mostly a coarse reduction of ensiled meadow grass particles applying different mechanical devices; the coarsest particles turned into medium ones. However, the fraction reduction of the thinnest particles was not uniform and it depended on the mechanical equipment.

3.2.2. Water Retention Capacity (WRC)

The WRC of untreated products ranged from 4.56 to 7.22 $\text{g}_{\text{water}}/\text{g}_{\text{TS}}$. This parameter was positively correlated with the presence of silage: UM had the lowest value, followed by USM and US. Sanchez et al. (2019) reported WRC values between 4.4 and 6.7 g water/TS for different lignocellulosic feedstock's. For other manure samples, we obtained values between 5.6 and 6.5 g water/TS (Coarita Fernandez et al., 2020a, 2020b). Raw silage is commonly recognized as an easily biodegradable product and high WRC is one of the parameter that makes it more accessible to micro-organisms (Tsapekos et al., 2015). The reason is that WRC is associated to the internal porosity of the solid. The effect of mechanical pretreatments on the WRC is represented on Figure 2.

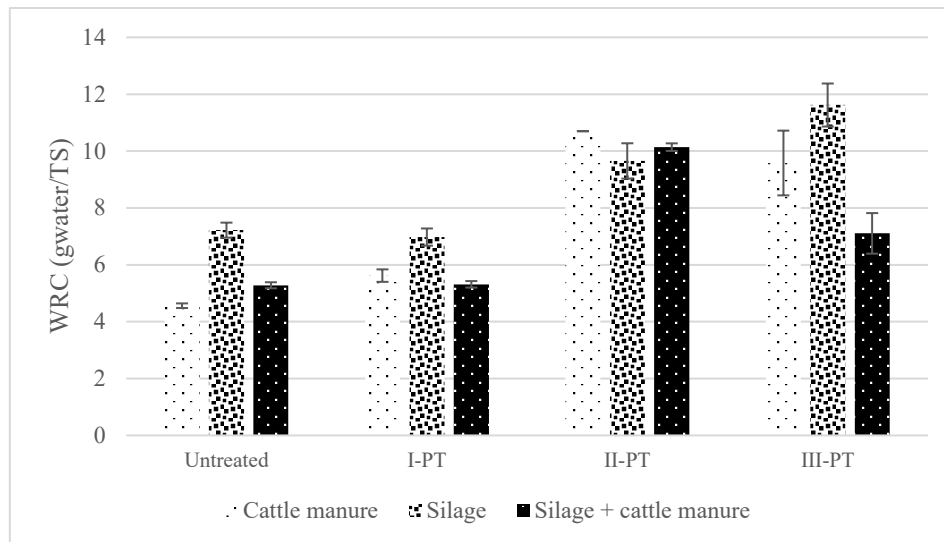


Figure 2. Water retention capacity of untreated and treated samples.

For the 3 products, WRC increased noticeably during the second pretreatment (II-PT). This means that the combination of shredding and mixing enables to favor the penetration of water into the biomass. Interestingly, the blending operation (III-PT) led to a global decrease of the WRC, with the exception of silage. This was probably caused by the combined effect of size reduction and of alteration of the macrostructure of lignocellulosic fibers, as mentioned by other authors (Dumas et al., 2015).

3.2.3. Biochemical Methane Potential (BMP)

Table 4 presents the result of biochemical methane potential of raw and pre-treated samples. The contribution of the soluble fraction to the total BMP is also shown, as well as the 1st order kinetic constant (k) **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** For cattle manure, pretreatments did not lead to a significant increase of BMP (+8% after the last pretreatment M-III-PT compared to UM), in agreement with our previous results (Coarita Fernandez et al., 2020b). In contrast, other authors obtained a more significant enhancement (up to 45%) under a combination of two heavy plates pretreatment with digested fibers manure sieved at 2mm (Tsapekos et al., 2016). The BMP of silage increased by 21% upon blending (III-PT). However, moderate treatments (S-I-PT and S-II-PT) had no significant effect. ANOVA test showed only statistically differences between US and S-III-PT. These results indicate that for the silage, an intensive mechanical pretreatment could be, favourable to an increase of the biodegradability. For example, Feng et al. (2018) did not find differences on biodegradability between untreated and chopped plant silage (tall fescue, *Festuca arundinacea*). In the same way, Bruni et al. (2010b) reported an enhancement of 10% on methane yield for maize silage with a kitchen blender pretreatment. More generally, the BMP increase was not statistically significant for M and SM (test ANOVA at p : 0.05). In the same way, the anaerobic biodegradability during mechanical pretreatment operations followed a similar trend than the BMP.

In other words, coarse size reduction (like shredding in our case, or chopping in the cited reference by Feng et al.) does not change the biochemical methane potential of the product tested. In contrast, the use of a blending operation may, in some cases, increase the BMP. This result was observed for silage in our case, and in Bruni et al., which means that lignocellulosic structures are probably disrupted upon blending.

The contribution of the water-soluble fraction to the BMP did not vary much along the successive pretreatments. For cattle manure samples, it increased from 15 (raw sample) to 18% (after blending). For silage, this contribution increased upon shredding S-I-PT (32%). Surprisingly, S-II-PT and S-III-PT did not contribute to the release of further soluble biodegradable organic matter. For USM however, the initial contribution was only 4%, and it increased noticeably to around 21% along the pretreatments.

3.2.4. Kinetics

For each product tested (untreated and pre-treated), the BMP tests were run simultaneously with the same inoculum. The differences observed in the methane production rate is thus representative of a modification of the bioavailability of the products upon pre-treatments. The net methane production always followed a 1st order kinetics. The kinetic constant k is thus a good indicator of the efficiency of the pretreatment (T 4). For manure, k increased when the pretreatments became stronger (+ 23% between UM and M-II-PT and + 32% between UM and M-III-PT). A similar enhancement (+18%) was reported with the same substrate in a previous work (Coarita Fernandez et al., 2020b). For silage, an enhancement of 27% of methane rate was obtained between US and S-I-PT, and 12% for S-II-PT and S-III-PT. Hence, for silage, the coarse shredding operation was more effective than the following successive pretreatments. Some authors reported a decrease in the digestion time between 35.7% – 43% with a grinding pretreatment for lignocellulosic substrate (Dumas et al., 2015; Kang et al., 2019). The behaviour of USM was interesting, with a noticeable increase of k with pretreatments; indeed, an enhancement of 84% (SM-I-PT) and 90% (SM-II-PT and SM-III-PT) compared to USM was obtained. ANOVA test on k -values indicated a significant difference between untreated and pre-treated samples for this parameter.

For the tested products, the first coarse shredding operation seemed to have the most important effect on methane production rate. This illustrates that particle size reduction may rather affect bioaccessibility (increase of methane production rate) than biodegradability (increase of BMP). This outcome is also in line with other reported results (Carrere et al., 2016; Palmowski and Müller, 2000; Sharma et al., 1988).

Table 4. Total BMP, BMP distribution and kinetics on untreated and pretreated samples.

Substrate	Parameter	Unit	Untreated	I-PT ¹	II-PT ²	III-PT ³
-----------	-----------	------	-----------	-------------------	--------------------	---------------------

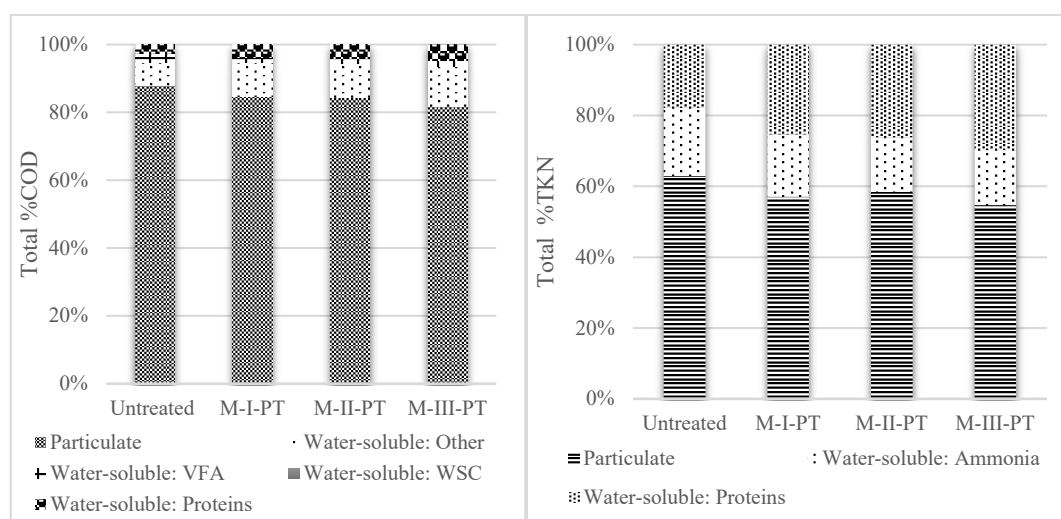
Cattle manure (M)	BMP_{RS}^4	mL/gVS _{RS}	214.5±8.3	202.3±5.8	224.0±11.5	231.7±7.3
	k_{RS}^5	d ⁻¹	0.056±0.001	0.061±0.003	0.068±0.004	0.074±0.003
	BMP_{WSP}^6	mL/gVS _{RS}	32.1±0.4	36.9±0.5	35.1±1.1	43.6±0.6
	WSP contribution	%BMP _{RS}	15±0.7	18.2±0.7	15.7±1.2	18.9±0.7
	BD	%	45.4±1.4	43.9±1	48.7±2	47.9±1.2
Silage (S)	BMP_{RS}	mL/gVS _{RS}	295.5±15.4	292.9±2.5	314.9±18.6	359.7±6.0
	k_{RS}^5	d ⁻¹	0.197±0.007	0.248±0.004	0.222±0.008	0.221±0.011
	BMP_{WSP}	mL/gVS _{RS}	81.3±5.7	94.3±1.2	98.7±0.3	103.03±1.90
	WSP contribution	%BMP _{RS}	27.6±3.1	32.2±0.6	31.3±2.5	28.7±0.9
	BD	%	64.5±2.7	63.7±0.4	64.9±3.2	74.2±1
Silage + cattle manure (SM)	BMP_{RS}	mL/gVS _{RS}	180.1±5.5	177.8±3.2	193.3±4.1	186.7±6.6
	k_{RS}	d ⁻¹	0.070±0.009	0.129±0.001	0.133±0.006	0.133±0.008
	BMP_{WSP}	mL/gVS _{RS}	7.6±0.3	33.2±	33.2±1.1	39.6±2.9
	WSP contribution	%BMP _{RS}	4.2±0.3	15.3±0.3	17.2±0.9	21.2±2.2
	BD	%	43.6±1.1	45.6±0.6	45.9±0.8	42.0±1.2

¹I-PT : Shredding pretreatment ; ²II-PT : Shredding + Mixing pretreatment ; ³III : Shredding + Mixing + Blending pretreatment ; ⁴RS : Raw sample ; ⁵k : Kinetics constant ; ⁶WSP : Water soluble phase

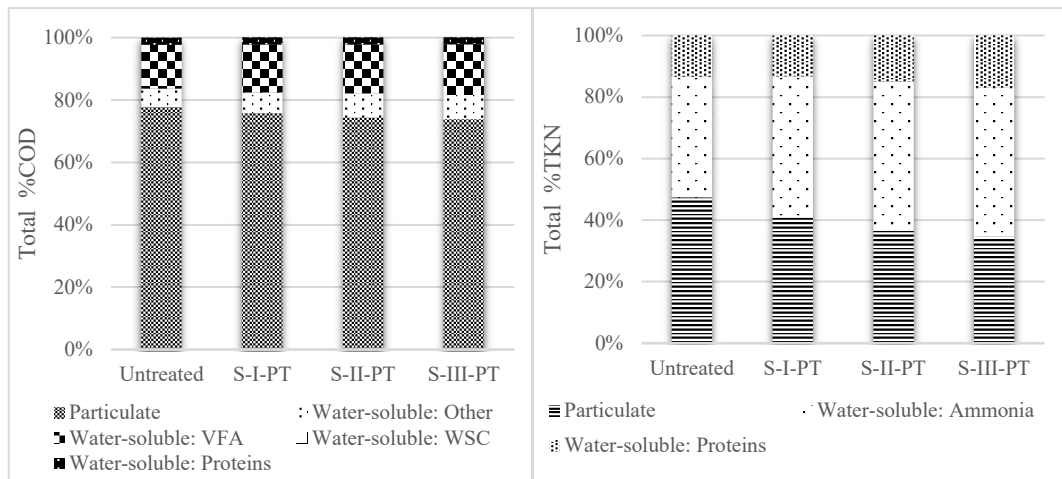
3.2.5. COD and TKN distribution

The COD and TKN distribution between the particulate and the water-soluble fractions are shown on Figure 3a, 3b and 3c for manure, silage and silage and manure mix, respectively.

(a)



(b)



(c)

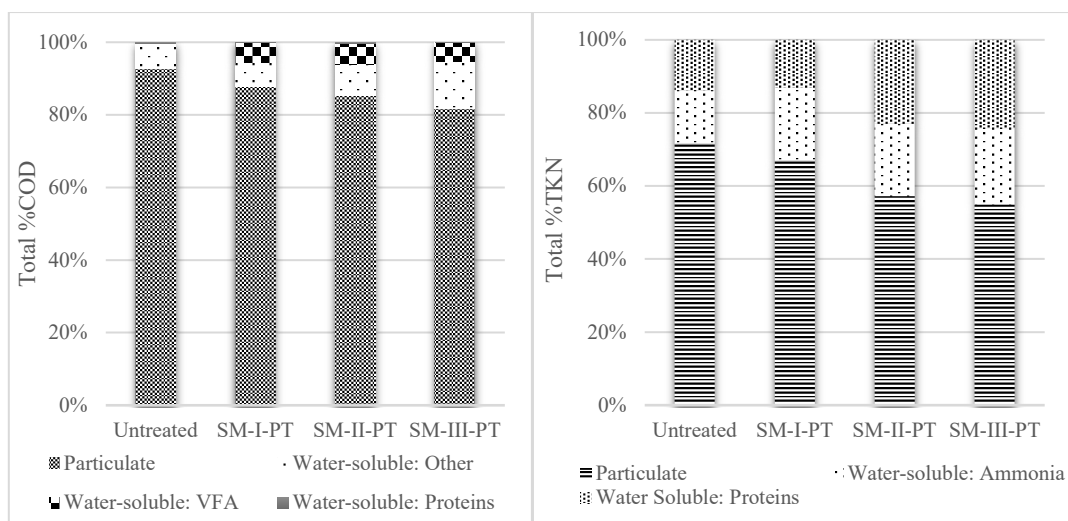


Figure 3. COD and TKN distribution of untreated and treated cattle manure (a), silage (b), and mixture of cattle manure and maize silage (c).

For manure, the soluble COD fraction increased from 12 to 18 % with the successive pretreatments. This increase was attributed to the release of soluble proteins according to the TKN balance. The other soluble compounds (VFA and soluble carbohydrates) remained practically unchanged. Other water-soluble compounds also increased with the pretreatments.

For silage, COD solubilisation was more limited (it increased from 22 to 27%) (Figure 3b). VFA and WSC concentrations increased successively with pretreatments. Both shredding and blending operations contributed to solubilisation. Other organic compounds concentrations were low and their increase was not significant. Proteins solubilisation was unchanged with pretreatments, but a significant increase of ammonia was observed between untreated and pre-treated samples. In addition a 12% reduction on particulate TKN was found between US and S-III-PT, suggesting that ammonia nitrogen is more easily released after a mechanical pretreatment, which was already reported for several organic waste (Fisgativa et al., 2020).

For the SM mixture, a significant COD solubilisation occurred (Figure 3c). The most important enhancement was between the USM and SM-III-PT, with the decrease of around 10% of particulate COD. A release of VFA was observed with pretreatments, but most organic compound solubilisation occurred during blending (SM-III-PT). Likewise, TKN solubilisation was also detected, with reducing its particulate form from 72% to 55%; proteins solubilisation increased as well. Ammonia concentration was higher with SM-I-PT and it remained unchanged with the other two pretreatments.

4. Discussion

4.1. Major effects of mechanical pretreatments

The first effect of the investigated pretreatments is particle size reduction. The first shredding operation (I-PT) eliminated the largest particles (> 20 mm) that are generally responsible for mechanical problems in AD plants (clogging). The fine blending operation (III-PT) further reduced the number of particles above 10-20 mm. It also promoted the production of fine particles (< 0.25 mm). In practice, this comminution effect would also reduce viscosity, as shown by other authors (Coarita Fernandez et al., 2020a; Ruys, 2017). The second effect was the noticeable increase of the water retention capacity upon shredding and mixing operation (I-PT and II-PT). This result is in accordance with the expected effect of increasing the bioaccessibility of the solid matrix (Karimi and Taherzadeh, 2016). The blending operation (III-PT) however globally reduced the WRC; this is most probably due to the production of fine particles in suspension in the bulk liquid and to the reduction of the macro-porosity due to fiber destruction. The mixing and the blending operations were the most efficient steps to extract soluble compounds from the solid matrices.

Concerning the methane production, two possible effects could be expected: first, the increase of biodegradability, which would have resulted in a higher methane potential (BMP); second, the increased bioaccessibility of organic compounds, which would have resulted in a quicker methane production (increase of the 1st order kinetic constant k). From our results, the mechanical pretreatments mostly affected the methane production kinetics. The most surprising result is that the shredding operation (I-PT) was the most efficient step concerning this parameter, while the blending step only brought a limited input. Indeed, we could expect that the increase of the kinetics would be related to the solubilisation of organic compounds, the latter being rather observed during the following treatments. Another noticeable result is the BMP did not change much during the pretreatment operation, with exception for silage after blending (III-PT). However, pretreatments have impacts on several parameters and this complexity can be better understood by a statistical analysis presented in the following section.

4.2. Influence of physical and biochemical parameters on methane yield and methane production rate

Mechanical pretreatments have multiple intercorrelated effects, both on physical parameters and on the behavior of organic matter towards biodegradation (accessibility, presence in a soluble form). In order to get a better insight on the understanding of each parameter, a statistical analysis based on our results has been performed. The results from the Pearson linear correlation tests are presented on Table 5. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (independantly on the type of substrate). The objective was to identify the parameters influencing the amount of methane produced (BMP) and the methane production rate. The kinetic constant was positively and highly correlated with COD and TKN solubilisation (correlation factor 0.91 and 0.67). It was also clearly associated to the soluble contribution to the BMP (0.96). On the opposite, no correlation (correlation inferior to 0.5) was found between the BMP and the solubilisation. Strong et al. (2011) found a linear relationship (R^2 : 0.998) between methane yield and solubilised organic compounds; however, they obtained this result with thermal and chemical treatment of waste activated sludge, which implies a chemical modification of organic matter. Our result is thus more in line with that of Palmowski and Müller (2003) who reported a higher methane production kinetics when organic compounds are solubilised. In brief, our results suggest that mechanical pretreatment may improve solubilisation, but without modifying the chemical nature of the compounds. This would result in a higher uptake rate of organic matter, but not in a higher biodegradability.

Table 5. Pearson linear correlation between physical, biochemical characteristics, and methane yield and rate.

Parameter	Methane accumulated yield (BMP)	Methane rate (k)
Soluble COD	0.12	0.91
Soluble TKN	0.43	0.67
%BMP _{RS}	-0.03	0.96
WRC	0.53	0.27
<10 mm	- 0.003	0.62

The Pearson linear correlation corresponds to the combination of all data. It was elaborated with indicators between untreated and treated samples. The correlation coefficient ranges from -1 to 1.

WRC seemed to have a slight positive relation with methane yield (0.53). This may be explained because a substrate which is highly bound with water could be easier to biodegrade (Karimi and Taherzadeh, 2016). Shearing forces during mechanical pretreatments may have modified the physical structure of substrate. Consequently, surface area, porosity and fiber structure may have changed in favor of a higher degradation (Carlsson et al., 2012; Hartmann et al., 2000; Palmowski et al., 2001).

An interesting correlation was observed between the total amount of particles smaller than 10 mm and the kinetic constant (0.62). Other studies (Herrmann et al., 2012; Palmowski et al., 2001; Tedesco et al., 2014) often mention that the impact of particle size strictly depends on the substrate nature.

Moreover, some authors (Carrere et al., 2016; Dumas et al., 2015; Victorin et al., 2020) have identified the effect of particle size reduction was rather a faster degradation than a higher methane yield which it is in accordance with our results. The effect of particle size on BMP is often pointed positively for specific lignocellulosic substrates (De la Rubia et al., 2011; Kang et al., 2019; Sharma et al., 1988). By their side, (Menardo et al., 2012) found a higher methane yield with particle size reduction for some substrates (wheat and barley straw) and for others (maize stalks), a higher methane rate.

4.2 Influence of physical and biochemical characteristics according the substrate

-

In Table 6, the statistical analysis is presented for each substrate individually. For cattle manure, a good correlation was found for the kinetic constant with solubilisation and WRC. To a fewer extent, it was also correlated with the total amount of particles < 1 mm. Indeed, the first-order kinetic constant increased until 32% with the more intensive pretreatment applied.

Table 6. Pearson linear correlation per substrate between physicochemical characteristics and methane yield and rate

<i>Substrate</i>	<i>Parameter</i>	<i>Methane accumulated yield (BMP)</i>	<i>Methane rate (k)</i>
<i>Cattle manure</i>	<i>Soluble COD</i>	0.58	0.91
	<i>Soluble TKN</i>	0.61	0.93
	<i>%BMP_{RS}¹</i>	-	0.57
	<i>WRC</i>	0.53	0.91
	<i><1 mm*</i>	0.98	0.74
<i>Silage</i>	<i>Soluble COD</i>	0.87	0.26
	<i>Soluble TKN</i>	0.88	0.26
	<i>%BMP_{RS}¹</i>	-	0.96
	<i>WRC</i>	0.76	-0.13
	<i><4 mm*</i>	0.47	0.83
<i>Silage + cattle manure</i>	<i>Soluble COD</i>	0.54	0.86
	<i>Soluble TKN</i>	0.60	0.73
	<i>%BMP_{RS}¹</i>	-	0.95
	<i>WRC</i>	0.86	0.53
	<i><4mm*</i>	0.70	0.82

¹*%BMP_{RS}: Water Soluble contribution to raw sample BMP; ²WRC: Water Retention Capacity*
**Particle sizes with the highest Pearson correlation coefficient*

For silage, the results were different. Indeed, it is rather the methane yield that was correlated to the solubilisation. Much probably, lignocellulosic structures are affected by the mechanical pretreatments as mentioned previously (Teixeira Franco et al., 2019). The highest correlation with the kinetic constant was found with the total amount of particles shorter than 4 mm (0.83). The particle size was reduced

above all with shredding pretreatment (S-I-PT) and the kinetics was enhanced by 27%. Therefore, shredding pretreatment would be convenient to reduce digestion time.

For cattle manure and silage mixture, the kinetic constant was highly correlated with COD and TKN solubilisation. This is quite logical since a higher proportion of cattle manure was part of the mixture. The amount of particles shorter than 4 mm showed to be positively correlated to the methane yield (BMP) and rate (k), probably because of the presence of silage. The WRC was correlated to the BMP, as it was the case for silage. Therefore, co-substrates enable to combine the main characteristics of every of the two components.

5. Conclusions

We used sequential mechanical pretreatment at lab-scale in order to reproduce several supposed effects associated to industrial mechanical pretreatments before anaerobic digestion. Mechanical pretreatments influenced mainly on kinetics and they led to a soluble compounds release who enables somehow a faster methane production rate. Nevertheless, they did not influence significantly the methane yield. According to the type of substrate used, every mechanical function had a different effect. However, some common characteristics may be pointed out. The shredding operation mostly reduced the amount of larger fibers. It increased the water retention capacity and the methane production rates. The mixing pretreatment further increased the WRC and favored solubilisation. Even though blending pretreatment was stronger, its effects were limited to i) the size reduction and ii) the BMP improvement for silage, probably because it modified the lignocellulosic structure.

References

- André, L., Pauss, A., Ribeiro, T., 2018. Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific and technological hurdles. *Bioresour. Technol.* 247, 1027–1037. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.003>
- Astals, S., Koch, K., Weinrich, S., Hafner, S.D., Tait, S., Peces, M., 2020. Impact of Storage Conditions on the Methanogenic Activity of Anaerobic Digestion Inocula. *Water* 12, 1321. <https://doi.org/10.3390/w12051321>
- Bergland, W., Dinamarca, C., Bakke, R., 2014. Effects of Psychrophilic Storage on Manures as Substrate for Anaerobic Digestion. *BioMed Res. Int.* 2014, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/712197>
- Bruni, E., Jensen, A.P., Angelidaki, I., 2010a. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresour. Technol.* 101, 8713–8717. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.108>
- Bruni, E., Jensen, A.P., Pedersen, E.S., Angelidaki, I., 2010b. Anaerobic digestion of maize focusing on variety, harvest time and pretreatment. *Appl. Energy* 87, 2212–2217. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.004>
- Buswell, A.M., Mueller, H.F., 1952. Mechanism of Methane Fermentation. *Ind. Eng. Chem.* 44, 550–552. <https://doi.org/10.1021/ie50507a033>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.04.016>
- 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.* 199, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.007>
- Coarita Fernandez, H., Amaya Ramirez, D., Teixeira Franco, R., Buffière, P., Bayard, R., 2020a. Methods for the Evaluation of Industrial Mechanical Pretreatments before Anaerobic Digesters. *Molecules* 25, 860. <https://doi.org/10.3390/molecules25040860>
- Coarita Fernandez, H., Teixeira Franco, R., Bayard, R., Buffière, P., 2020b. Mechanical Pre-treatments Evaluation of Cattle Manure Before Anaerobic Digestion. *Waste Biomass Valorization* 11, 5175–5184. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01022-4>

- De la Rubia, M.A., Fernández-Cegri, V., Raposo, F., Borja, R., 2011. Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode. *Biochem. Eng. J.* 58–59, 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.010>
- Dumas, C., Silva Ghizzi Damasceno, G., Barakat, A., Carrère, H., Steyer, J.-P., Rouau, X., 2015. Effects of grinding processes on anaerobic digestion of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* 74, 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.043>
- Feng, L., Kristensen, E.F., Moset, V., Ward, A.J., Møller, H.B., 2018. Ensiling of tall fescue for biogas production: Effect of storage time, additives and mechanical pretreatment. *Energy Sustain. Dev.* 47, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.10.001>
- Fisgativa, H., Marcilhac, C., Jaudoin, C., Bareha, Y., Girault, R., Tremier, A., Béline, F., 2020. Biological Nitrogen Potential (BNP): A New Methodology to Estimate Nitrogen Transformations During Anaerobic Digestion of Organic Substrates. *Waste Biomass Valorization* 11, 525–537. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00683-0>
- Franco, R.T., Buffière, P., Bayard, R., 2018. Co-ensiling of cattle manure before biogas production: Effects of fermentation stimulants and inhibitors on biomass and methane preservation. *Renew. Energy* 121, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.035>
- Gallegos, D., Wedwitschka, H., Moeller, L., Zehnsdorf, A., Stinner, W., 2017. Effect of particle size reduction and ensiling fermentation on biogas formation and silage quality of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 245, 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.137>
- Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Water Sci. Technol.* 41, 145–153. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0066>
- Herrmann, C., Heiermann, M., Idler, C., Prochnow, A., 2012. Particle Size Reduction during Harvesting of Crop Feedstock for Biogas Production I: Effects on Ensiling Process and Methane Yields. *BioEnergy Res.* 5, 926–936. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9206-2>
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., de Laclós, H.F., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Horvath, I.S., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rüschen Pfund, F., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eekert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H., Wierinck, I., 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* 74, 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- ISO 11734, 1995. Water quality -- Evaluation of the “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge -- Method by measurement of the biogas production.
- Kalamaras, S.D., Kotsopoulos, T.A., 2014. Anaerobic co-digestion of cattle manure and alternative crops for the substitution of maize in South Europe. *Bioresour. Technol.* 172, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.005>
- Kang, X., Zhang, Y., Song, B., Sun, Y., Li, L., He, Y., Kong, X., Luo, X., Yuan, Z., 2019. The effect of mechanical pretreatment on the anaerobic digestion of Hybrid Pennisetum. *Fuel* 252, 469–474. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.134>
- Karimi, K., Taherzadeh, M.J., 2016. A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: Degree of polymerization, adsorption/desorption, and accessibility. *Bioresour. Technol.* 203, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.035>
- Kratky, L., Jirout, T., 2011. Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chem. Eng. Technol.* 34, 391–399. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000357>
- Kreuger, E., Nges, I.A., Björnsson, L., 2011. Ensiling of crops for biogas production: effects on methane yield and total solids determination. *Biotechnol. Biofuels* 4, 44. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-44>
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., 2015. Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation. *Bioresour. Technol.* 178, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.117>
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S., 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36, 412–427. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>
- Menardo, S., Airoldi, G., Balsari, P., 2012. The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresour. Technol.* 104, 708–714. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.061>
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Hinrichs, J., Oechsner, H., 2015. Development of an in-line process viscometer for the full-scale biogas process. *Bioresour. Technol.* 178, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.041>
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Jungbluth, T., Oechsner, H., 2014a. Effects of full-scale substrate pretreatment with a cross-flow grinder on biogas production. *CIGR J.* 16, 10.
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H., 2014b. Enhancement of methane production with horse manure supplement and pretreatment in a full-scale biogas process. *Energy* 73, 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.051>
- Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A.K., Rubindamayugi, M.S.T., Mattiasson, B., 2006. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. *Renew. Energy* 31, 2385–2392. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.015>
- Palmowski, L., Müller, J., Schwedes, J., 2001. Comminution of Organic Materials to Improve Their Bioavailability. *Eng. Life Sci.* 1, 121–125. [https://doi.org/10.1002/1618-2863\(200109\)1:3<121::AID-ELSC121>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1618-2863(200109)1:3<121::AID-ELSC121>3.0.CO;2-K)
- Palmowski, L.M., Müller, J.A., 2003. Anaerobic degradation of organic materials - significance of the substrate surface area. *Water Sci. Technol.* 47, 231–238. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0651>
- Palmowski, L.M., Müller, J.A., 2000. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 41, 155–162. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0067>
- Paudel, S.R., Banjara, S.P., Choi, O.K., Park, K.Y., Kim, Y.M., Lee, J.W., 2017. Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresour. Technol.* 245, 1194–1205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.182>

- Porter, M.G., Murray, R.S., 2001. The volatility of components of grass silage on oven drying and the inter-relationship between dry-matter content estimated by different analytical methods. *Grass Forage Sci.* 56, 405–411. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2494.2001.00292.x>
- Raghavendra, S.N., Ramachandra Swamy, S.R., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., Kumar, S., Tharanathan, R.N., 2006. Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber. *J. Food Eng.* 72, 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.008>
- Ruile, S., Schmitz, S., Mönch-Tegeeder, M., Oechsner, H., 2015. Degradation efficiency of agricultural biogas plants – A full-scale study. *Bioresour. Technol.* 178, 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.053>
- Ruys, V., 2017. *Rhéologie des résidus agricoles pour un procédé multi-étapes de méthanisation en voie sèche*. Grenoble Alpes, Grenoble, France.
- Sanchez, A., Hernández-Sánchez, P., Puente, R., 2019. Hydration of lignocellulosic biomass. Modelling and experimental validation. *Ind. Crops Prod.* 131, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.01.029>
- Scarlat, N., Dallemand, J.-F., Fahl, F., 2018. Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renew. Energy* 129, 457–472. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>
- Sharma, S.K., Mishra, I.M., Sharma, M.P., Saini, J.S., 1988. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. *Biomass* 17, 251–263. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(88\)90107-2](https://doi.org/10.1016/0144-4565(88)90107-2)
- Shrestha, S., Fonoll, X., Khanal, S.K., Raskin, L., 2017. Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: Current status and future perspectives. *Bioresour. Technol.* 245, 1245–1257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.089>
- Strong, P.J., McDonald, B., Gapes, D.J., 2011. Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: A comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pre-treatment. *Bioresour. Technol.* 102, 5520–5527. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.027>
- Tedesco, S., Mac Lochlainn, D., Olabi, A.G., 2014. Particle size reduction optimization of *Laminaria* spp. biomass for enhanced methane production. *Energy* 76, 857–862. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.086>
- Teixeira Franco, R., Coarita, H., Bayard, R., Buffière, P., 2019. An improved procedure to assess the organic biodegradability and the biomethane potential of organic wastes for anaerobic digestion. *Waste Manag. Res.* 0734242X19851201. <https://doi.org/10.1177/0734242X19851201>
- Tsapekos, P., Kougias, P.G., Angelidaki, I., 2015. Biogas production from ensiled meadow grass; effect of mechanical pretreatments and rapid determination of substrate biodegradability via physicochemical methods. *Bioresour. Technol.* 182, 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.025>
- Tsapekos, P., Kougias, P.G., Frison, A., Raga, R., Angelidaki, I., 2016. Improving methane production from digested manure biofibers by mechanical and thermal alkaline pretreatment. *Bioresour. Technol.* 216, 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.117>
- Victorin, M., Davidsson, Å., Wallberg, O., 2020. Characterization of Mechanically Pretreated Wheat Straw for Biogas Production. *BioEnergy Res.* <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10126-7>
- Wei, Y., Li, X., Yu, L., Zou, D., Yuan, H., 2015. Mesophilic anaerobic co-digestion of cattle manure and corn stover with biological and chemical pretreatment. *Bioresour. Technol.* 198, 431–436. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.035>
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y., 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog. Energy Combust. Sci.* 42, 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2014.01.001>

Annexe 5

Distribution de la DCO des substrats étudiés à l'échelle laboratoire

Substrat	Prétraitement	Fraction Particulaire (mg/g _{MV})	Fraction Liquide (mg/g _{MV})				DCO totale (mg/g _{MV})
			AGV	Sucres	Protéines	Autres	
FB1	ST	1114,2	5,1	0,0	22,5	118,7	1260,6
	B	1000,4	9,8	0,0	40,9	199,9	1251,0
	BM	1017,8	13,8	0,0	48,9	194,6	1275,1
	BMMI	1007,9	22,9	0,0	67,1	287,3	1385,3
FB2	ST	1187,7	36,9	0,1	34,7	91,1	1350,6
	B	1112,1	21,5	0,2	49,8	131,9	1315,4
	BM	1110,7	20,2	0,2	53,8	129,5	1314,5
	BMMI	1130,0	22,8	0,7	65,8	162,6	1381,8
E1	ST	1017,6	183,8	0,1	29,6	78,1	1309,2
	B	996,3	200,4	1,7	28,9	86,8	1314,1
	BM	996,2	204,0	2,3	33,0	103,8	1339,4
	BMMI	1021,6	212,4	2,7	38,8	108,8	1384,4
FE1	ST	1094,4	0,7	0,0	4,5	80,7	1180,4
	B	1101,7	63,6	0,3	6,1	83,1	1254,8
	BM	1027,7	66,5	0,3	5,5	105,1	1205,1
	BMMI	1038,0	58,8	0,3	6,6	167,5	1271,2

FB : Fumiers bovins, E : Ensilage, FE : Mix ensilage + fumiers bovins ; ST : Sans traitement ; B : Broyage ; M : Malaxage ; MI : Mixage

Annexe 6

Distribution DCO des substrats étudiés à l'échelle in situ

Substrat	Prétraitement	Fraction Particulaire (mg/g _{MV})	Fraction liquide (mg/g _{MV})				DCO totale (mg/g _{MV})
			AGV	Sucres	Protéines	Autres	
FB3	ST	1226,4	1,1	0,0	26,1	51,5	1305,2
	BM1	1197,5	26,9	0,0	37,8	55,7	1317,9
FB4	ST	1128,7	5,4	0,0	14,8	66,8	1215,7
	BM2	1116,7	2,9	0,0	20,8	79,5	1219,9
FE1	ST	1094,4	0,7	0,0	26,7	58,5	1180,4
	BC	1010,3	79,8	0,0	32,12	93,08	1215,3

FB : Fumiers bovins, FE : Mix ensilage + fumiers bovins ; ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes

Annexe 7

Distribution NTK des intrants étudiés à l'échelle laboratoire

Substrat	Prétraitement	Fraction Particulaire (mg/g _{MV})	Fraction Liquide		NTK Total (mg/g _{MV})
			Ammonium (mg/g _{MV})	Protéines (mg/g _{MV})	
FB1	ST	17,3	3,1	3,8	24,3
	B	17,8	6,2	6,3	30,4
	BM	13,0	8,9	12,2	34,1
	BMMI	12,1	9,9	15,4	37,5
FB2	ST	19,7	6,0	5,6	31,3
	B	18,0	5,5	8,0	31,6
	BM	19,3	5,1	8,7	33,2
	BMMI	19,5	5,5	10,6	35,7
E1	ST	16,8	13,9	4,8	35,5
	B	14,2	16,0	4,6	34,9
	BM	13,1	17,2	5,3	35,5
	BMMI	12,7	17,9	6,2	36,9
FE1	ST	22,3	4,5	4,3	31,2
	B	20,7	6,1	4,0	30,9
	BM	15,9	5,5	6,3	27,7
	BMMI	17,6	6,6	7,8	32,00

FB : Fumiers bovins, E : Ensilage, FE : Mix ensilage + fumiers bovins ; ST : Sans traitement ; B : Broyage ; M :

Malaxage ; MI : Mixage

Annexe 8

Distribution NTK des intrants étudiés à l'échelle in situ

Substrat	Prétraitement	Fraction particulaire (mg/g _{MV})	Fraction liquide		NTK total (mg/g _{MV})
			Ammonium (mg/g _{MV})	Protéines (mg/g _{MV})	
FB3	ST	16,6	6,2	4,2	27,00
	BM1	15,7	3,9	6,1	25,70
FB4	ST	16,91	1,68	2,39	20,98
	BM2	18,69	1,41	3,36	23,46
FE1	ST	22,36	4,54	4,31	31,21
	BC	11,2	20,02	5,18	36,4

FB : Fumiers bovins, FE : Mix ensilage + fumiers bovins ; ST : Sans traitement ; BM1 : Broyeur à marteaux (1) ; BM2 : Broyeur à marteaux (2) ; BC : Broyeur à chaînes

Annexe 9

Le fonctionnement de l'agitation dans les digesteurs

L'agitation est un poste de dépense important pour les exploitants. La consommation d'énergie représenterait en effet entre 30 et 50% de la consommation électrique globale de l'installation (Lemmer et al., 2013).

Les digesteurs en voie humide, qui constituent la majorité des installations de méthanisation agricoles, sont des réacteurs de type continus agités. A cet égard, ils présentent une géométrie atypique par comparaison aux systèmes équivalents de l'industrie chimique. En effet, les digesteurs présentent de grands diamètres par comparaison à leur hauteur : le ratio H/D se situent dans la fourchette 0,2 – 0,5, par comparaison à des ratios supérieurs à 1 dans l'industrie chimique (Wiedemann et al., 2017).

Le dimensionnement des agitateurs doit permettre de répondre à un certain nombre de contraintes :

- ❑ *Assurer l'homogénéisation de la matière entrante avec le milieu réactionnel ;*
- ❑ *Eviter les gradients de concentration, température, pH ;*
- ❑ *Permettre la remise en suspension des particules ayant tendance à sédimenter ;*
- ❑ *Limiter la formation de couches flottantes à la surface.*

Pour les réacteurs de grande dimension, il est possible de dimensionner des systèmes comprenant plusieurs agitateurs. Dans ce cas, ces dispositifs doivent être disposés de manière à « collaborer » et éviter ainsi les zones mortes. En d'autres termes, la matière accélérée par un agitateur doit pouvoir être aspirée par un autre avant d'avoir le temps de sédimenter.

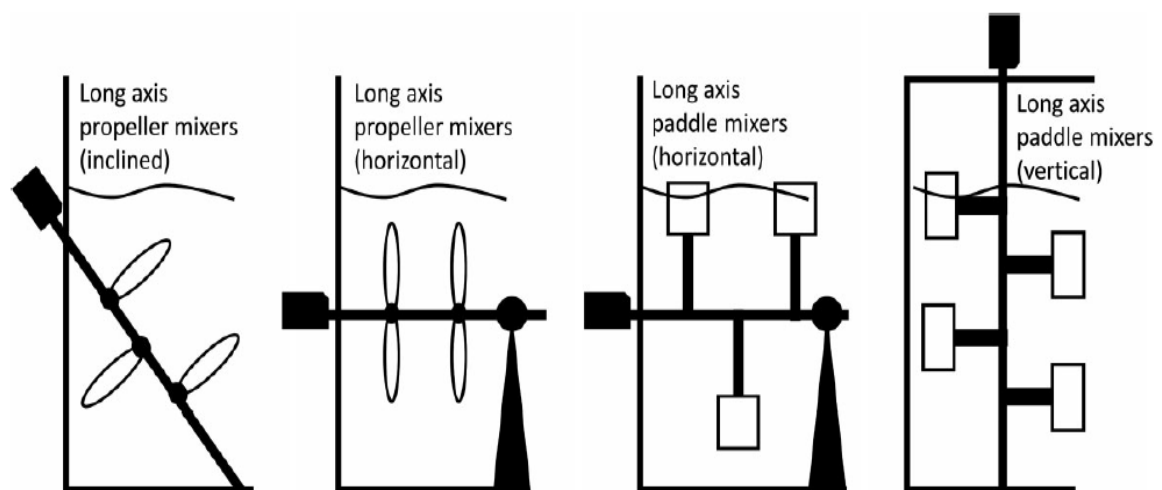
Par ailleurs, le mode de mélange est lui-même sujet à débat. L'intensité de mélange est par exemple un point clé. En effet, si une agitation trop faible ne permet pas la mise en suspension de la matière, une énergie trop forte peut engendrer un excès de contraintes mécaniques nuisibles au fonctionnement des micro-organismes (Karim et al., 2005). Ainsi, la puissance d'agitation recommandée par l'US-EPA est **comprise entre 5 et 8 W.m⁻³**. Notons également que chercheurs et praticiens s'accordent sur le fait qu'il n'est pas nécessaire que l'agitation soit continue (Stroot et al., 2001).

Trois grandes familles de systèmes de mélange sont présentes dans les digesteurs (Kariyama et al., 2018):

- ❑ *Des agitateurs mécaniques (horizontaux, verticaux ou inclinés), eux-mêmes subdivisés en deux catégories : forte vitesse d'agitation / faible dimension des pales, ou faible vitesse et grandes dimensions de pales ;*

- ❑ Des agitations pneumatiques, par exemple par injection de biogaz dans un tube ascendant, générant ainsi une aspiration de matière ;
- ❑ Des systèmes basés sur la recirculation de matière avec des pompes qui réinjectent le milieu réactionnel dans le système.

Les deux premiers types de systèmes sont cependant les plus courants. L'agitation mécanique est d'ailleurs presque toujours utilisée dans les digesteurs agricoles mélangés. Les agitateurs à vitesse rapide génèrent de forts gradients de vitesse, ce qui peut permettre de limiter localement les effets de sédimentation et remettre plus facilement les matières en mouvement ; toutefois, ces systèmes sont réputés moins efficaces que des systèmes à vitesse lente, qui permettent le mélange de plus grande quantité de matière et s'usent moins vite. Par ailleurs, des études de terrain réalisées en Allemagne ont établi que les agitateurs à vitesse lente permettent d'atteindre un bon niveau de mélange pour une dépense énergétique beaucoup moindre par rapport aux agitateurs rapides (Lemmer et al., 2013) ; dans cette étude, la consommation mesurée pour les agitateurs lents était de 2,4 W.m⁻³, contre 4,8 W.m⁻³ pour les agitateurs rapides.



Schémas de différents types de systèmes de brassage mécaniques en digestion anaérobie (Wiedemann et al., 2017).

Propriétés rhéologiques et agitation

La grandeur caractéristique d'un système d'agitation mécanique est le nombre de puissance, N_p , qui représente dans un format sans dimension la fraction de puissance P transmise au fluide :

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5}$$

Dans l'expression ci-dessous, P est la puissance transmise au fluide, ρ la masse volumique, N la vitesse d'agitation et d le diamètre de l'agitateur. Le nombre de puissance est relié au nombre de Reynolds du fluide selon l'expression suivante :

$$N_p = aRe^x$$

Le nombre de Reynolds pour l'agitation est défini comme suit :

$$Re = \frac{\rho N d^2}{\mu}$$

Pour les digesteurs, nous nous rapprochons d'un régime laminaire, pour lequel $x=-1$ (Wu, 2012).

Dans le cas une agitation mécanique, le gradient de vitesse généré lors du brassage d'un fluide non-newtonien est proportionnel à la vitesse d'agitation N (Wu, 2012). Le facteur de proportionnalité K_s dépend du type de mobile d'agitation :

$$\dot{\gamma} = K_s N$$

L'ensemble de ces expressions nous permettent de représenter la puissance délivrée au fluide, P , en fonction de la vitesse d'agitation N et de la viscosité apparente du fluide :

$$P = a \times (N^2 d^3) \times \mu_{app}$$

Ou encore :

$$P = a \times (N^2 d^3) \times \left(\frac{\tau_y}{K_s N} + k(K_s N)^{n-1} \right)$$

La puissance délivrée au fluide pour une vitesse de rotation fixe est donc directement proportionnelle à la viscosité.

Références Bibliographiques

- Karim, K., Hoffmann, R., Klasson, K.T., Al-Dahhan, M.H., 2005. Anaerobic digestion of animal waste: effect of mode of mixing. *Water Res.* 39, 3597–3606.
- Kariyama, I.D., Zhai, X., Wu, B., 2018. Influence of mixing on anaerobic digestion efficiency in stirred tank digesters: A review. *Water Res.* 143, 503–517. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.065>
- Lemmer, A., Naegele, H.-J., Sondermann, J., 2013. How Efficient are Agitators in Biogas Digesters? Determination of the Efficiency of Submersible Motor Mixers and Incline Agitators by Measuring Nutrient Distribution in Full-Scale Agricultural Biogas Digesters. *Energies* 6, 6255.
- Stroot, P.G., McMahon, K.D., Mackie, R.I., Raskin, R., 2001. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions I: Digester performance. *Water Res.* 35, 1804–1816.
- Wiedemann, L., Conti, F., Janus, T., Sonnleitner, M., Zörner, W., Goldbrunner, M., 2017. Mixing in Biogas Digesters and Development of an Artificial Substrate for Laboratory-Scale Mixing Optimization. *Chem. Eng. Technol.* 40, 238–247. <https://doi.org/doi:10.1002/ceat.201600194>
- Wu, B., 2012. CFD simulation of mixing for high-solids anaerobic digestion. *Biotechnol. Bioeng.* 109, 2116–2126.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : COARITA FERNANDEZ DATE de SOUTENANCE : 30/04/2021

Prénoms : Helen Laura

TITRE : Prétraitement des déchets agricoles pour l'optimisation de leur valorisation par méthanisation

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI024

Ecole doctorale : Chimie de Lyon

Spécialité : Environnement

RESUME

Les effluents d'élevage constituent 64% des tonnages entrant en méthanisation, principalement sous la forme de fumiers pailleux complétés par d'autres produits agricoles tels que des résidus de culture, produits de cultures intermédiaires à vocation énergétique et autres déchets de l'industrie agro-alimentaire. Or, la grande majorité des installations françaises aujourd'hui sont des technologies de type cuve agitée en voie humide développées principalement en Europe du Nord et conçus pour traiter des résidus d'élevage principalement sous forme liquide. En France, la grande majorité des ressources mobilisables est de caractère hétérogène avec une teneur élevée en matières ligno-cellulosiques, nécessitant le recours à des opérations de préparation de la ration au moyen de systèmes mécaniques. Si les techniques de prétraitements mécaniques disponibles sur le marché sont nombreuses, les retours d'expérience sont encore rares et nécessitent de développer une approche scientifique permettant de relier l'aptitude à la méthanisation d'une biomasse à la modification de ses caractéristiques au cours d'un prétraitement. Pour répondre à cet enjeu, la thèse s'est structurée dans l'objectif d'identifier les principales fonctions des opérations mécaniques de préparation de biomasses agricoles solides. Premièrement, une méthodologie d'approche générale de caractérisation bio-physico-chimique a été développée afin d'évaluer les principaux effets des prétraitements mécaniques avant méthanisation. Dans un deuxième temps, une étude des opérations mécaniques successives à l'échelle laboratoire a été réalisée sur différentes biomasses agricoles telles que les fumiers bovins et l'ensilage de maïs et triticale. La fonctionnalité de chaque opération de prétraitement a été identifiée et une corrélation entre paramètres physiques et paramètres biochimiques a été proposée. Dans un troisième temps, plusieurs techniques de prétraitement mécaniques *in situ* ont été testées et comparées aux opérations à l'échelle laboratoire pour identifier leurs fonctions de transformation de la biomasse et évaluer leur coût énergétique. Ainsi, plusieurs effets ont été mis en évidence : l'amélioration de la vitesse de bioconversion de la matière et l'amélioration des propriétés rhéologiques. La compréhension en détail du mécanisme d'action des prétraitements mécaniques sur des substrats complexes et hétérogènes est le prochain enjeu.

MOTS-CLÉS : méthanisation, déchets agricoles, fumiers, caractérisation de la matière, potentiel bio-méthanogène.

Laboratoire de recherche : DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions)

Directeur de thèse: Rémy BAYARD

Président de jury :

Composition du jury :

Co-directeur de thèse, Pierre BUFFIERE, Professeur, INSA Lyon

Rapporteuse, Hélène CARRERE, Directrice de Recherche, INRAE Narbonne

Rapporteur, Pierre FONTANILLE, Professeur/Université Clermont Auvergne

Examineur, Rémy GOURDON, Professeur, INSA Lyon

Examineur, Thierry Ribeiro, Maître de conférences HDR/UNILASALLE