

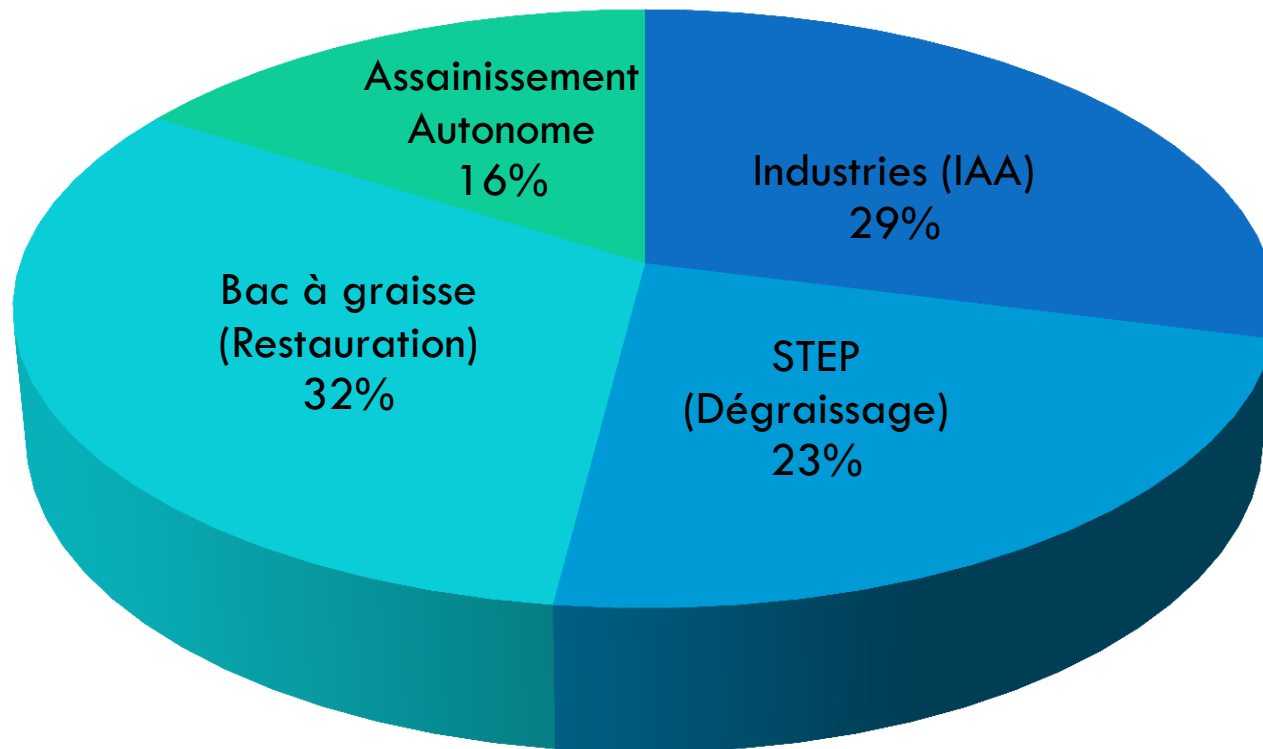
Biodisponibilité,
Biodégradabilité
et
Cotraitements
Bio2Co



Prétraitement des lipides pour améliorer leur méthanisation

Contexte

- Gisements effluents/déchets gras: $> 400\ 000$ t/an (France)



Contexte

- Principales techniques de traitement :
 - Incinération
 - Compostage (co-compostage avec déchets verts, temps compostage + maturation > 4 mois)
 - Traitement biologique aérobie (0.3 kg DCO/kg MVS/j, 80%, 35-40 Nm³ d'air à injecter/kg DCO élim)

Contexte



□ Intérêt de la méthanisation des lipides

Biomolécule	Réaction	Biogaz (L g ⁻¹)	CH ₄ (%)
Lipides	$C_{50}H_{90}O_6 + 24.5H_2O \rightarrow 34.75CH_4 + 15.25CO_2$	1.425	69.5
Glucides	$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow 3nCH_4 + 3nCO_2$	0.830	50.5
Protéines	$C_{16}H_{24}O_5N_4 + 14.5H_2O \rightarrow 8.25CH_4 + 3.75CO_2 + 4NH_4^+ + 4HCO_3^-$	0.921	68.8

Potentiel biogaz à partir de biomolécules (Li et al., 2002)

Valorisation des lipides par digestion anaérobie problématique → PRETRAITEMENTS

Prétraitement des lipides pour améliorer leur méthanisation

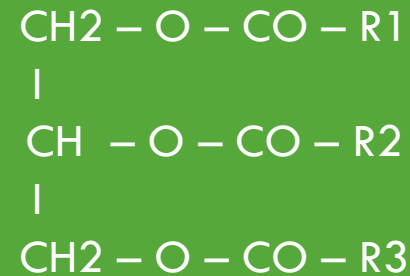
- **Définition et propriétés des lipides**
- **Principe des prétraitements**
- **Exemples d'applications**

Définition et propriétés des lipides

□ Définition des lipides :

■ Formule chimique d'un triglycéride :

Glycérol-liaison ester-Acide gras



■ Dénomination des glycérides :

- Mono-glycéride, di-glycéride, triglycéride
- Triglycéride simple ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3$)
- Triglycérides mixtes ($\text{R}_1 \neq \text{R}_2 \neq \text{R}_3$) : corps gras alimentaires

Définition et propriétés des lipides

□ Définition des lipides :

■ Les acides gras :

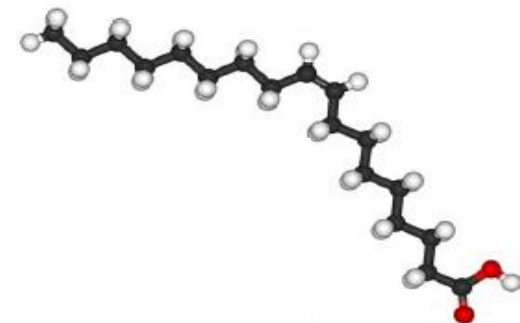
Longueur chaîne C	Atomes de C	Dénomination
6 à 10	Acides gras à courte ou moyenne chaîne	Acides butyreux
12 à 22	Acides gras à longue chaîne	AGLC (LCFA)
> 22	Acides gras à très longue chaîne	Acides cireux

■ Nomenclature :

■ Acides gras saturés : $C_nH_{2n}O_2$

■ Acides gras insaturés : $C_{x:y}$

avec x : nombre atomes de C,
 y : nombre doubles liaisons

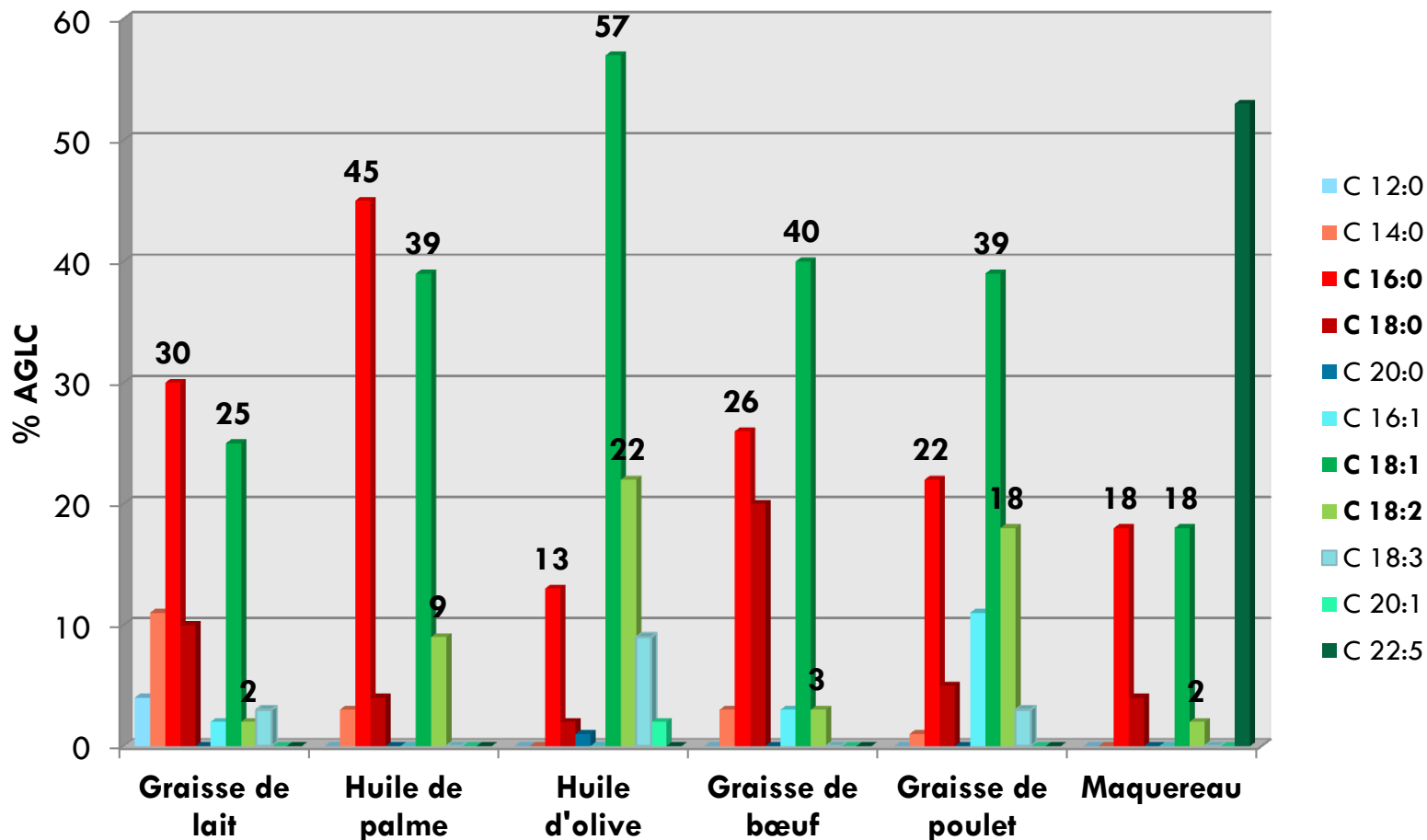


Acide oléique

Caractéristiques des principaux AGLC

Atomes C	Formule	Appellation	Dénomination
12	C 12:0	Laurique	Dodécanoïque
14	C 14:0	Myristique	Tétradécanoïque
16	C 16:0	Palmitique	Hexadécanoïque
	C 16:1	Palmitoléïque	9-Hexadécanoïque
18	C 18:0	Stéarique	Octadécanoïque
	C 18:1	Oléïque	9-Octadécanoïque
	C 18:2	Linoléïque	9, 12-Octadécanoïque
	C 18:3	α -linoléïque	9,12, 15-Octadécanoïque
20	C 20:0	Arachidique	Eicosanoïque
	C 20:1	Galodéïque	11-Eicosanoïque
	C 20:5	-	5, 8, 11, 14, 17-Eicosapentaénoïque
22	C 22:0	Béhénique	Docosénoïque
	C 22:1	Erucique	13-Docosénoïque
	C 22:5	-	7, 10, 13, 16, 19-Docosapentaénoïque
	C 22:6	-	4, 7, 10, 13, 16, 19-docosahexanoïque

Exemples de compositions en AGLC de corps gras



(Canler, 2001)

Définition et propriétés des lipides

□ Propriétés:

■ Réactions chimiques :

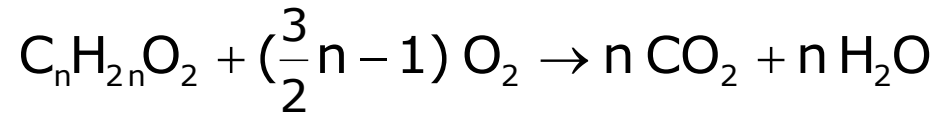
- Estérification / hydrolyse : **Alcool + Acide Gras \rightleftharpoons Ester + Eau**
- Equilibre acido-basique : $R-CO-OH \rightleftharpoons R-CO-O^- + H^+$ (pKa)

■ Caractéristiques physico-chimiques:

- Insolubilité : f(nb C)
- Densité : < 1 (en moyenne 0.9)
- Point de fusion : $> T$ ambiante (sauf AGLC insaturés \rightarrow huiles)
- Forme dispersée : émulsion \rightarrow meilleure accessibilité

Caractérisation des lipides

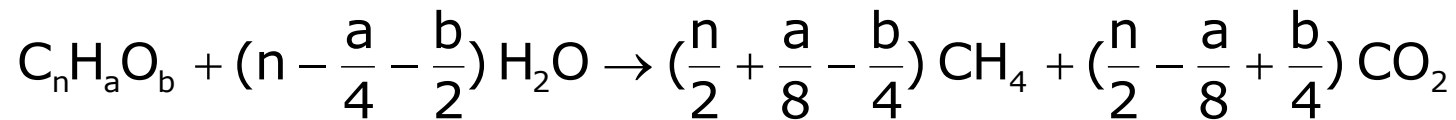
- DCO théorique : à partir AGLC saturé $C_nH_{2n}O_2$



	M (g/mol)	DCO théorique (g O ₂ /g)
C16:0	256	2.88
C18:0	284	2.93
C18:1	282	2.89
C18:2	280	2.86
glycérol	92	1.22
lipides	-	2.3 (expérimental)

Caractérisation des lipides

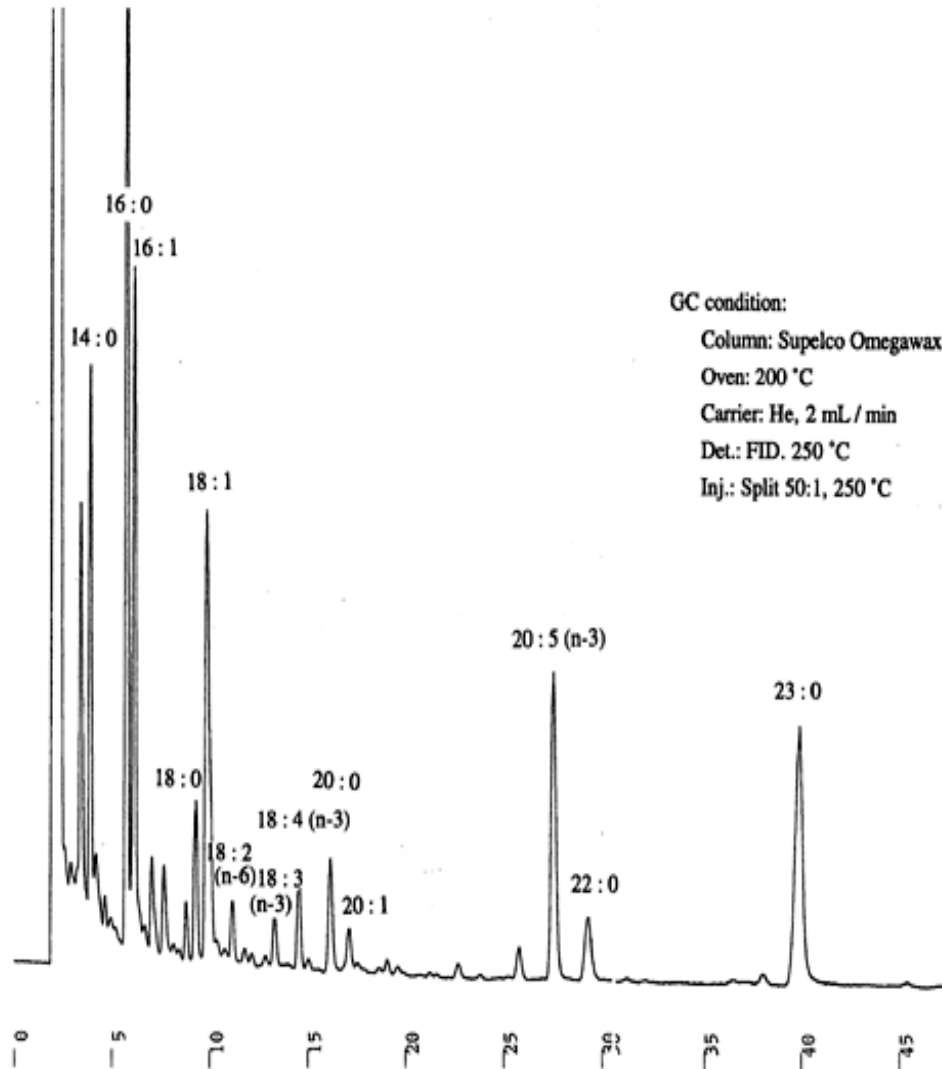
▣ Production de biogaz théorique équivalente :



(Tarvin, 1934)

	Biogaz théorique (L/g)	% CH ₄
C16:0	1.40	72%
C18:0	1.42	72%
C18:1	1.43	71%
C18:2	1.44	69%
glycérol	0.73	58%

Analyse des lipides



- Quantitatives :
 - ▣ Extraction par solvant:
 - À pression atmosphérique
 - Sous pression (ASE)
 - ▣ DCO (DCO/Lipides > 2.3)
 - Protocoles modifiés

- Qualitatives :
 - ▣ Chromatographie :
 - en phase gazeuse
 - en phase liquide
 - ▣ Autres : indice d'acidité,
...

Prétraitement des lipides pour améliorer leur méthanisation

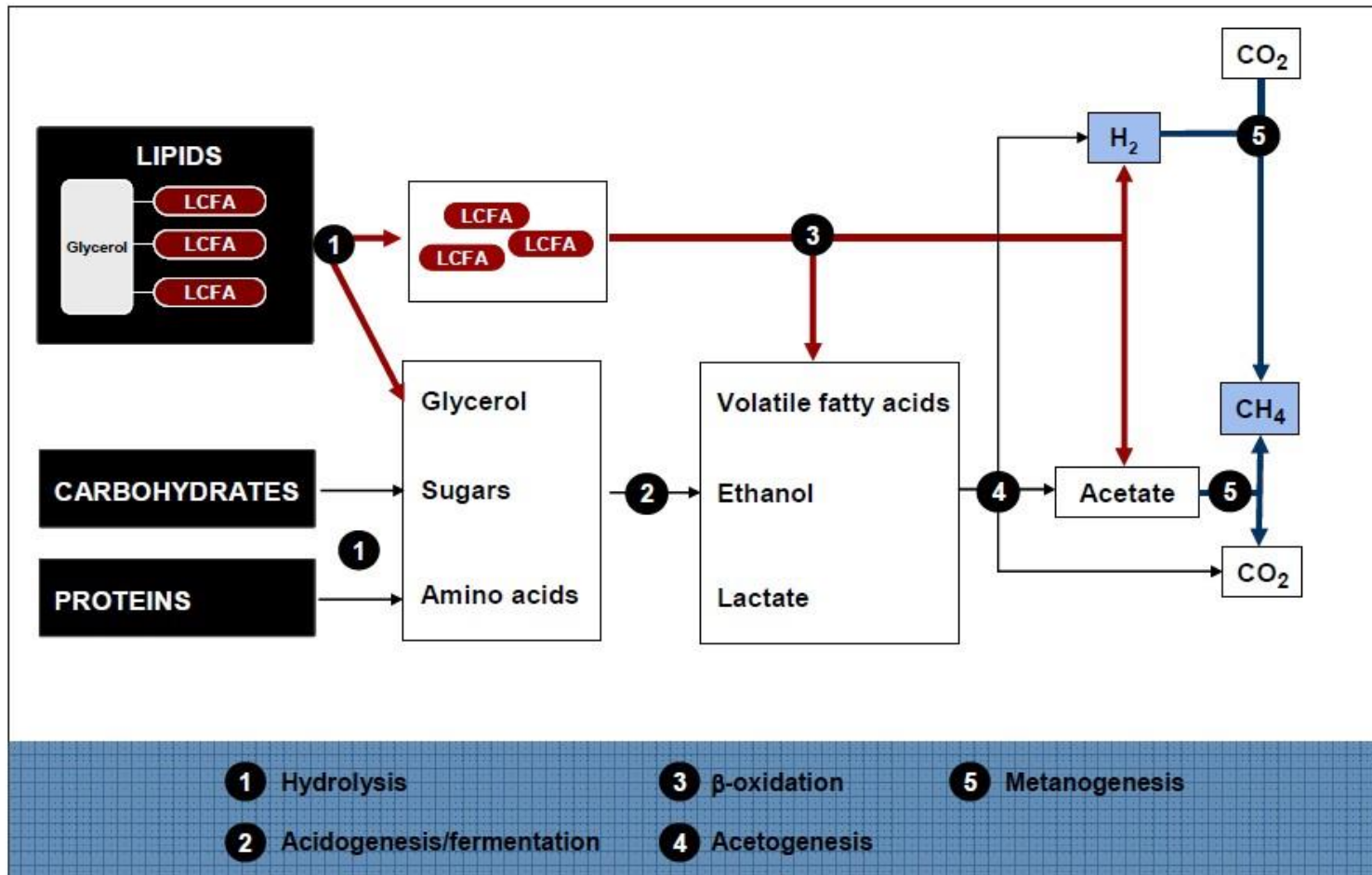
- **Définition et propriétés des lipides**
- **Principe des prétraitements**
- **Exemples d'applications**

Problématique de la méthanisation des lipides

→ Graisses en digestion anaérobie :

- solides, **insolubles**, moins denses que l'eau
- Hydrophobes, **adsorption** sur la biomasse
- lentement biodégradables, (potentiellement inhibitrices)
- à forte charge : arrêt de la méthanisation (acidification LCFA)
- formation de chapeaux graisseux bloquant l'évacuation du biogaz
- Flottation de granules UASB
- Nuisances olfactives

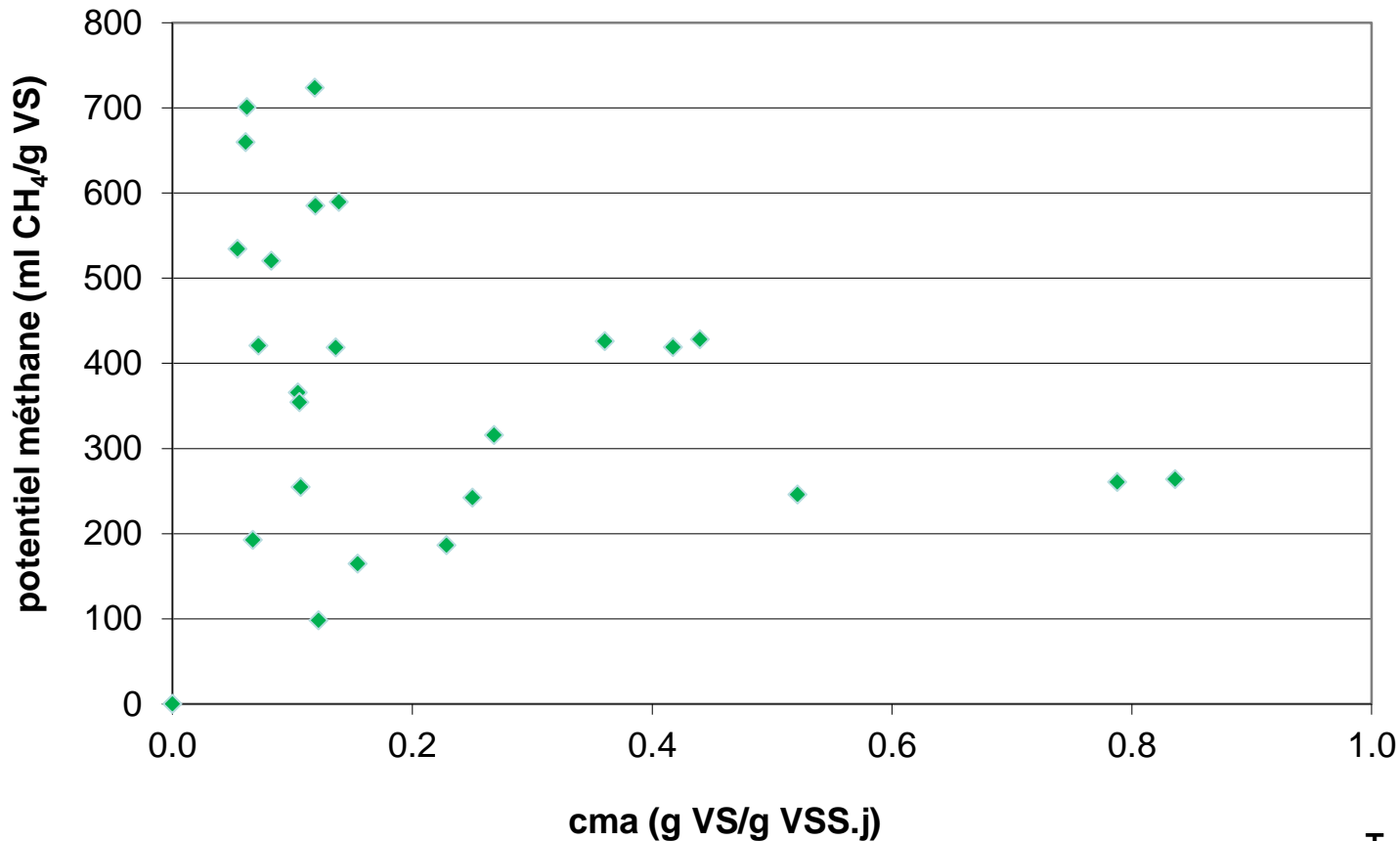
Digestion anaérobie des lipides



D'après Viana Cavaleiro (2010)

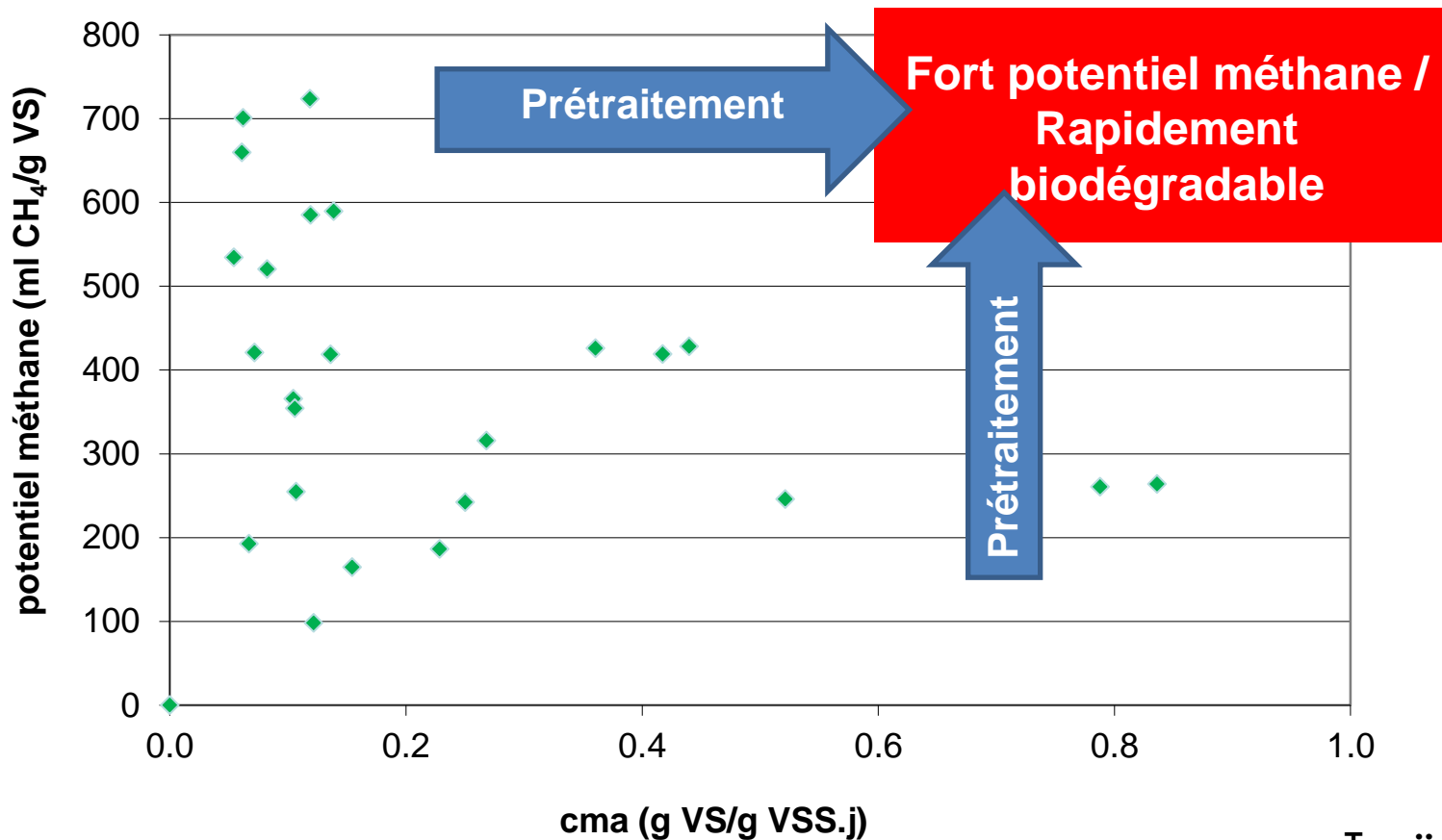
Problématique de la méthanisation des lipides

Potentiel Méthane de déchets gras d'origine végétale en fonction de la Charge Massique Appliquée

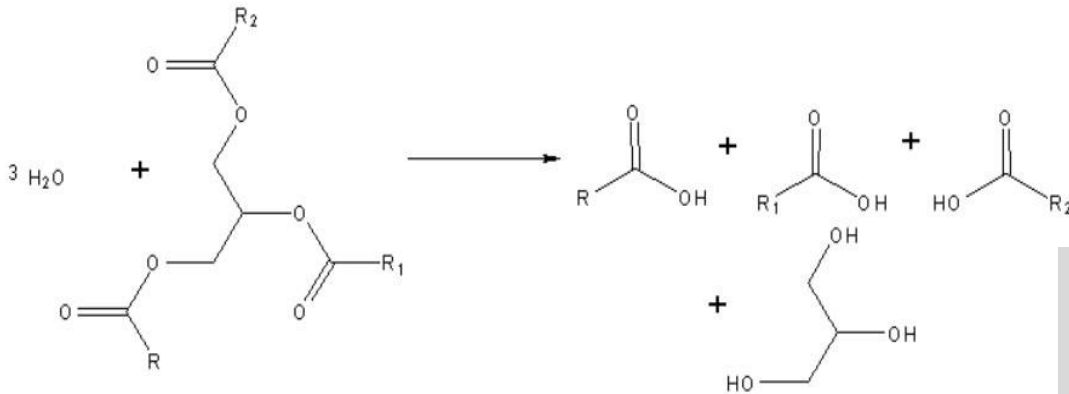


Problématique de la méthanisation des lipides

Potentiel Méthane de déchets gras d'origine végétale en fonction de la Charge Massique Appliquée

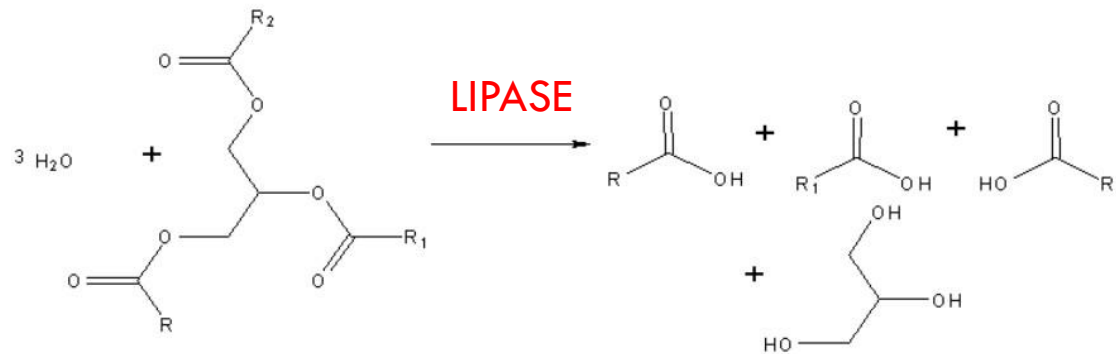


Prétraitement des lipides



- **Biologique:**
 - ▣ Bioaugmentation
 - ▣ Co-digestion (boues)
- **Enzymatique:**
 - ▣ **Lipases**
- **Chimique:**
 - ▣ **Saponification**

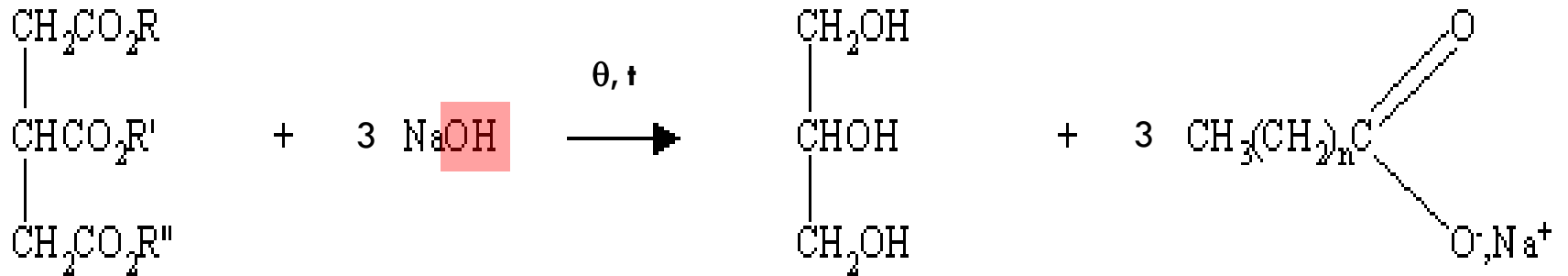
Principe du prétraitement enzymatique



□ Paramètres opératoires :

- Nature de l'enzyme (végétale, animale, bactérienne, fongique)
- Concentration
- pH
- Température
- Durée

Principe du prétraitement par saponification



Triglycéride

BASE (Soude)

Glycérol

Savon (sels d'acide gras)

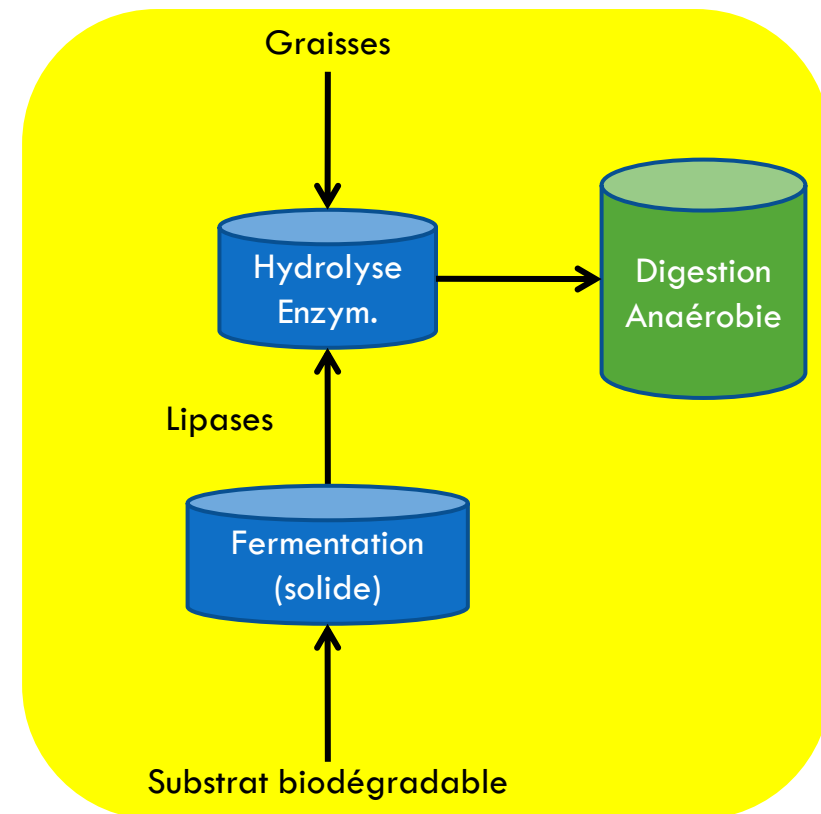
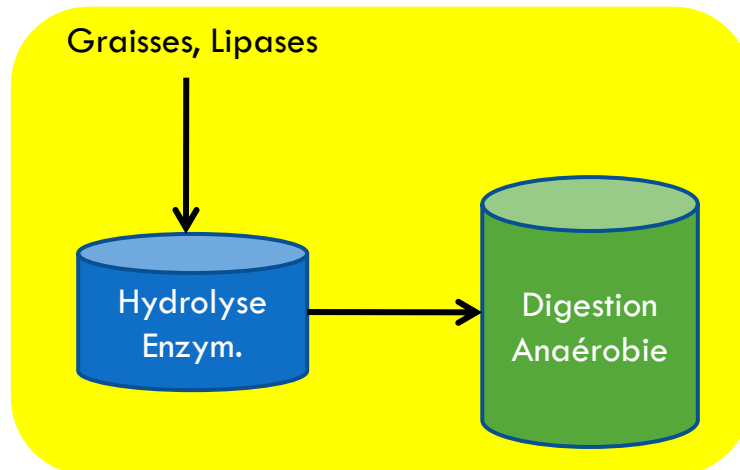
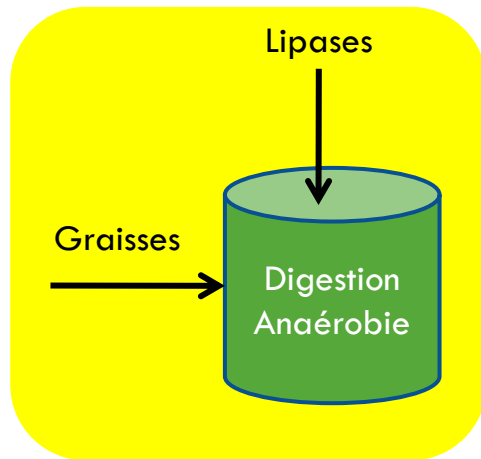
- Paramètres opératoires :
 - Nature de la base (NaOH, KOH, ...)
 - Concentration
 - Durée
 - Température

Prétraitement des lipides pour améliorer leur méthanisation

- Définition et propriétés des lipides
- Principe des prétraitements
- **Exemples d'applications:**
 - PT Enzymatique
 - PT Saponification
 - Cas particulier des sous-produits animaux

Prétraitement enzymatique

- Mise en œuvre de l'hydrolyse des graisses :



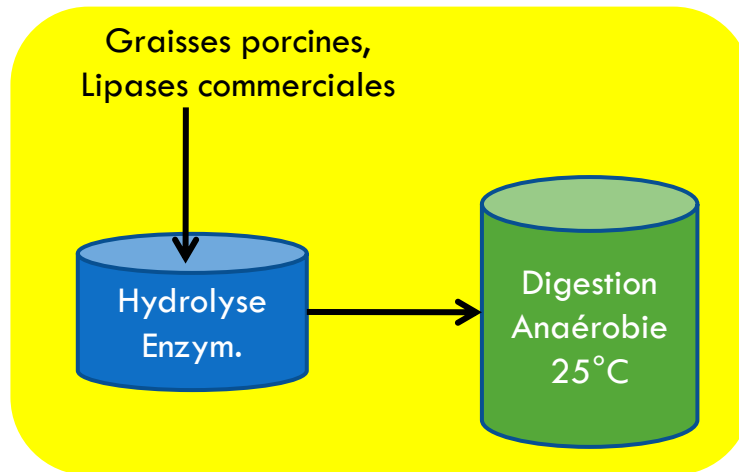
Traitement enzymatique

- Lipase pancréatique

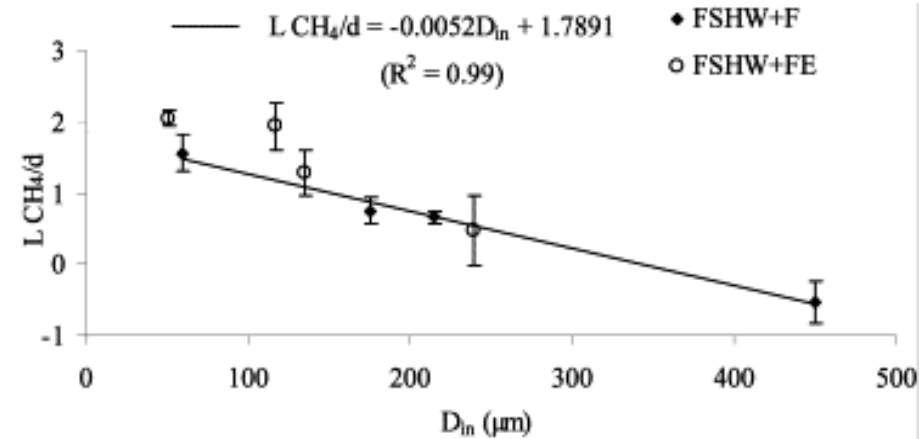
- ▣ Particules grasses (D 50 à 450 μm)

- ▣ 12.5% w/w

- ▣ 5.5 h, 25°C



- ▣ 35% hydrolyse



- Digestion anaérobie

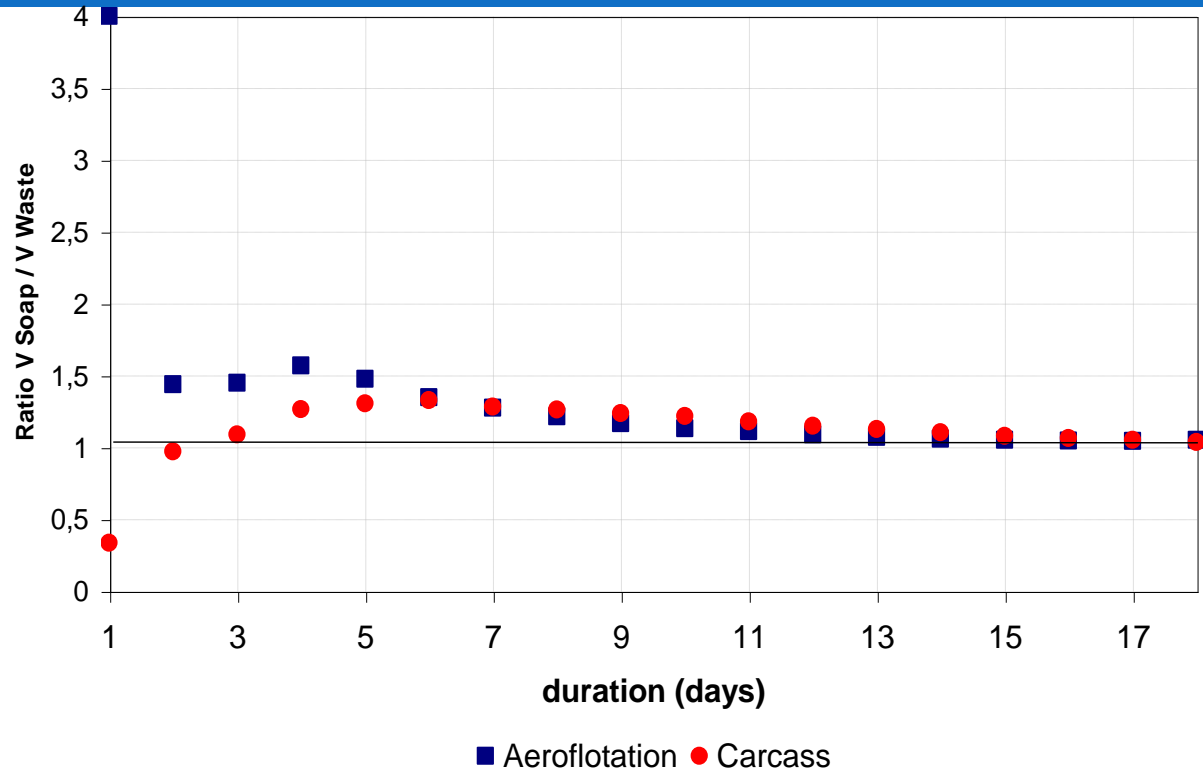
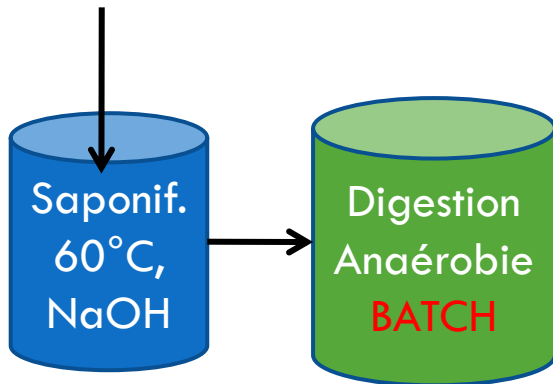
- ▣ 80% élimination graisses

- ▣ Diminution TSH (-3h) 5%

Saponification de déchets d'abattoir

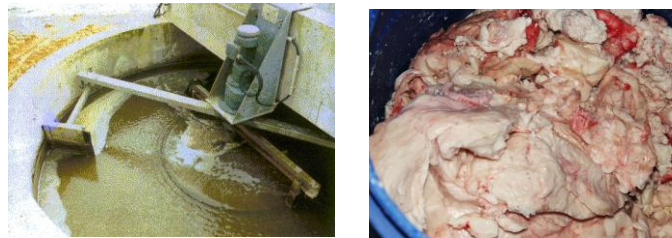


graisse d'aéroflottation STEP
graisse de découpe abattoir

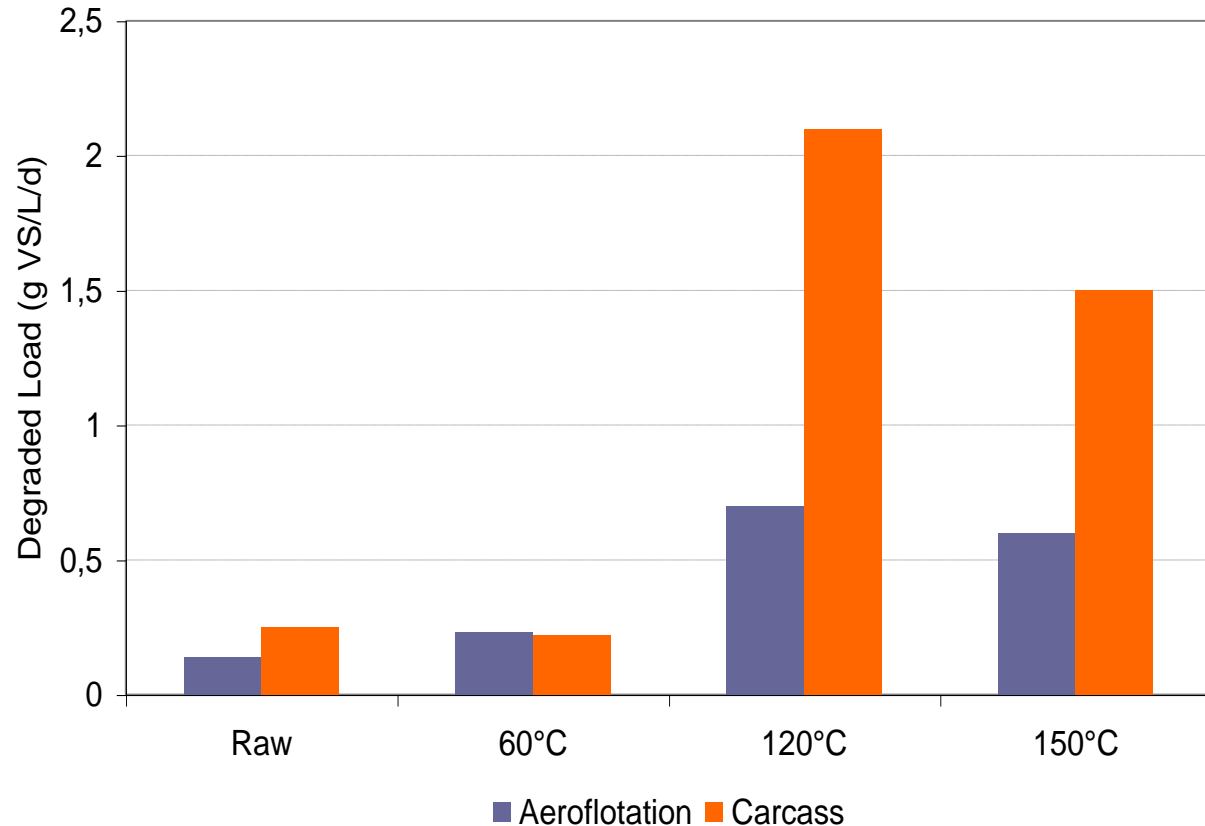
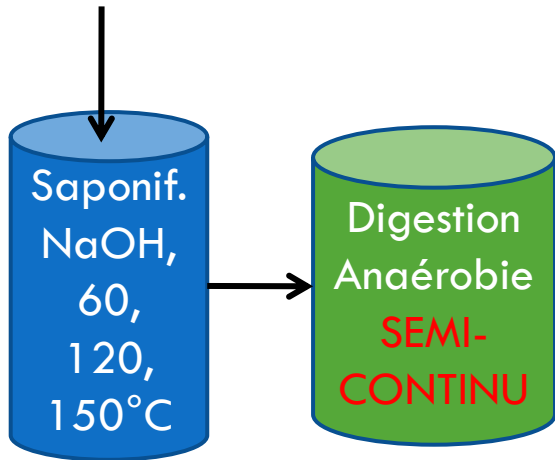


- Pas d'amélioration du potentiel méthane
- Cinétique améliorée (à confirmer par essais en semi-continu)

Saponification de déchets d'abattoir

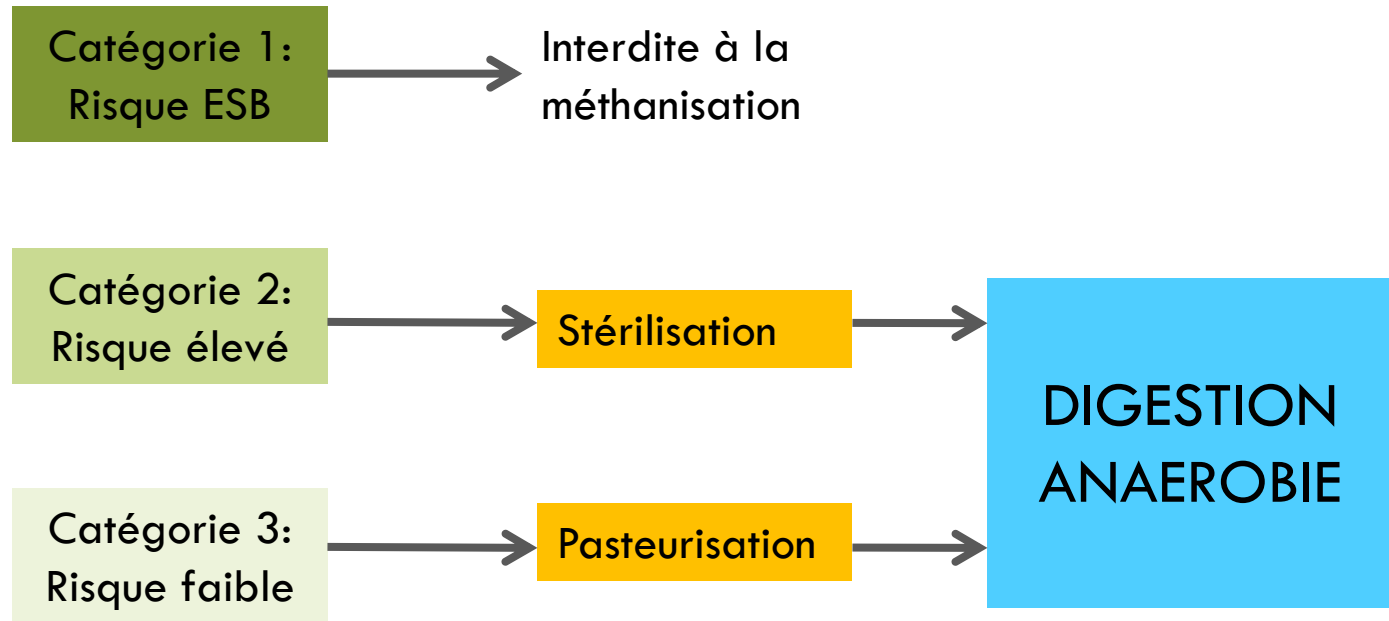


graisse d'aéroflottation STEP
graisse de découpe abattoir



- Amélioration des charges dégradées (optimum 120°C)
- Effet sur déchets découpe (initialement solide)

Cas particulier des sous-produits animaux



Prétraitements autorisés avant digestion anaérobie

Réglementation (EC) No 1774/2002

Pasteurisation (cat III)

- Conditions:
 - 70°C
 - 1 heure
 - Taille particules < 12 mm
 - Monitoring (HACCP)
 - Pas de court-circuit



Bio®Chop, Landia



© Landia



© Landia

Stérilisation (cat II)



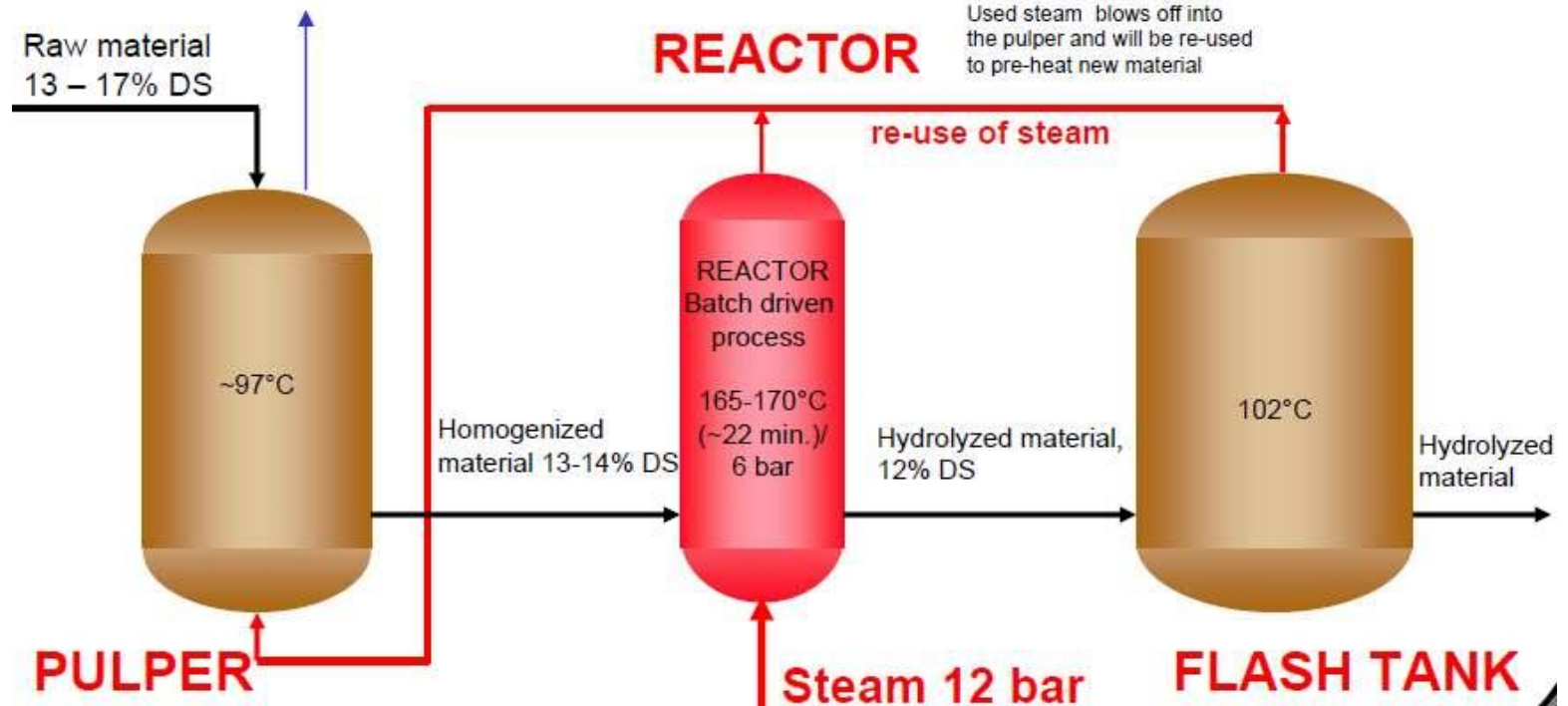
- Conditions:
 - $> 133\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T^{\circ}\text{C}$ à coeur
 - 20 min
 - $> 3\text{ bar}$ (pression de vapeur)
 - Taille particules $< 50\text{ mm}$



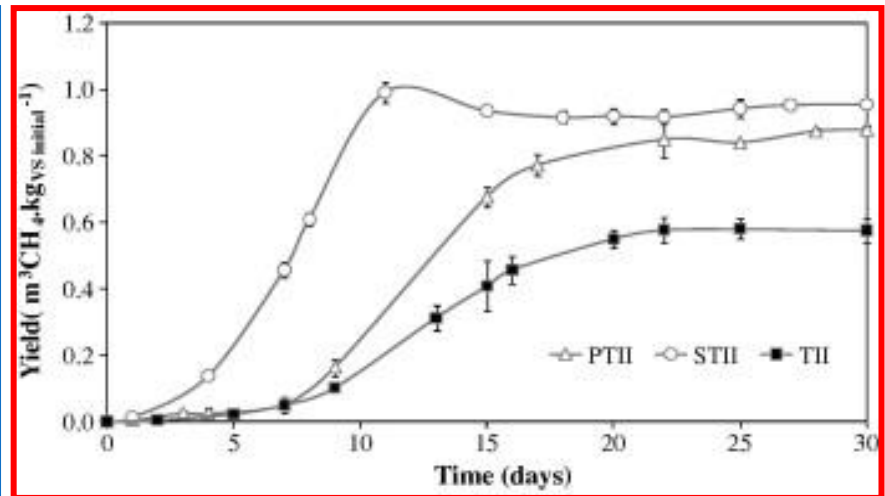
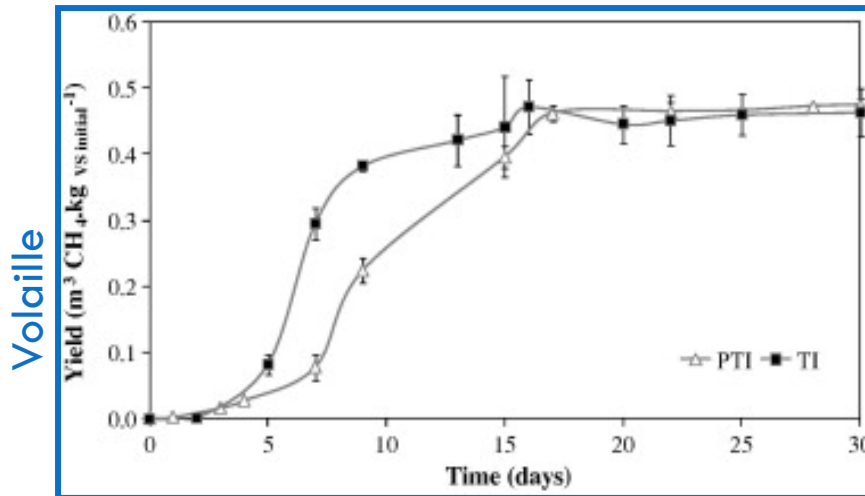
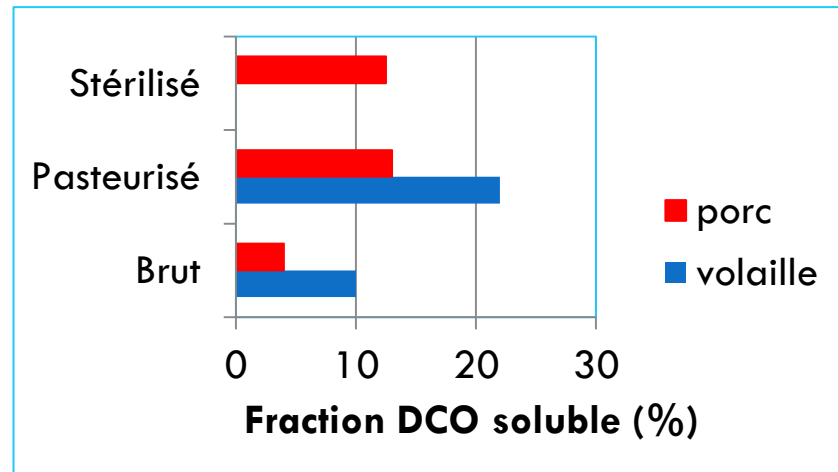
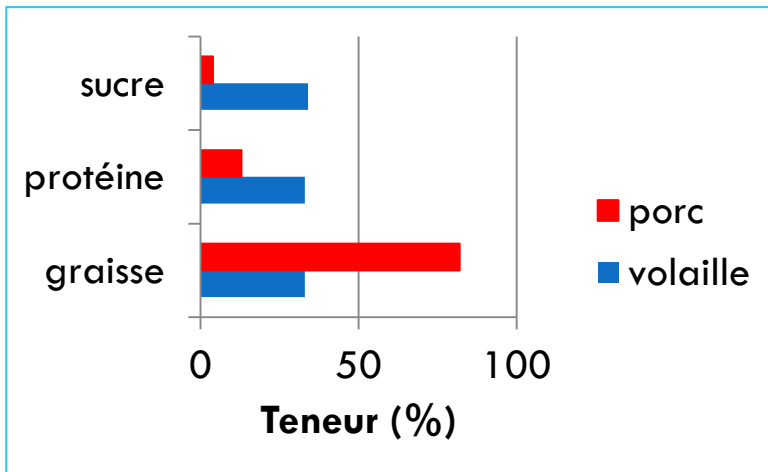
Autres prétraitements

□ Procédé CAMBI (cat II & III)

Process gases (foul gases) are cooled, compressed and injected into the digesters



Effet des prétraitements thermiques sur le potentiel méthane (BMP)



Amélioration de la production de biogaz

- Potentiel méthane des déchets solides :
 - ▣ Digestion anaérobie mésophile en batch

	Potentiel Méthane (m ³ /t)
Fumier	13
Sous-produits animaux	56
Sous-produits animaux pasteurisés	225
Déchets d'abattoir mélangés	160
Déchets ménagers triés	130

- **Amélioration de la production de méthane : 400 %**

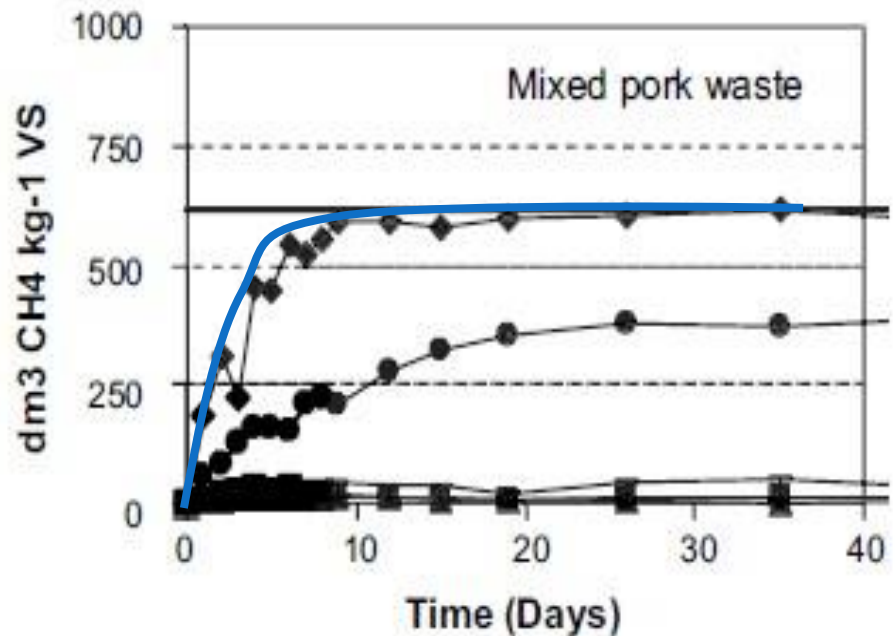
Impact des PT sur la production de biogaz

▣ Conditions:

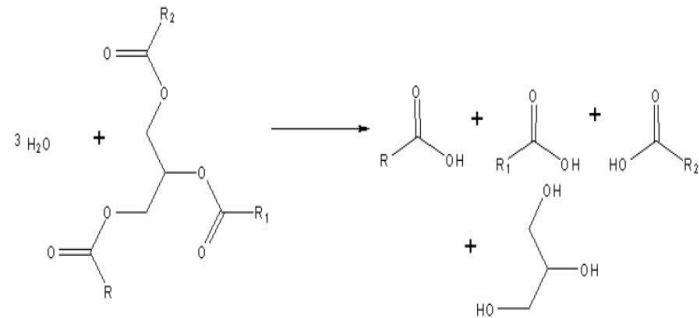
- Déchets porcins, DA thermophile(BMP)
- PT: Pasteurisation , stérilisation, hydrolyse alcaline

▣ Pas d'effet des PT

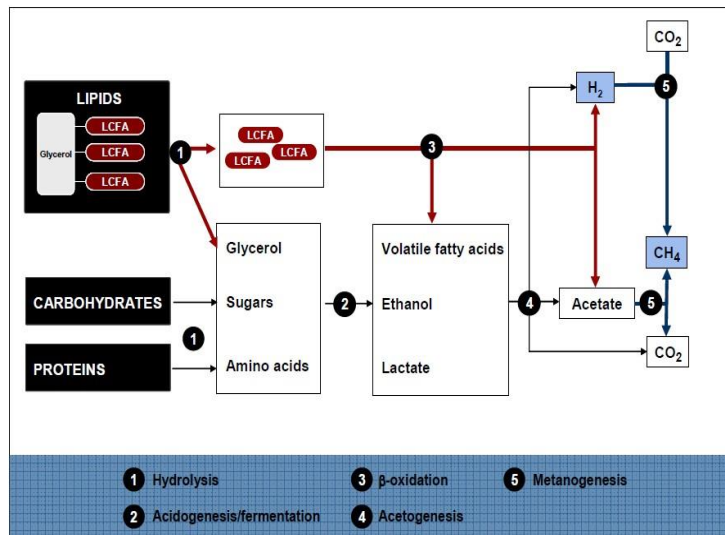
- biodegradabilité initiale élevée



En résumé



- Lipides : fort potentiel méthane
- Cinétique de dégradation anaérobie des AGLC lente



- Prétraitement :
 - ▣ hydrolyse meilleure biodisponibilité
 - ▣ Biodégradabilité initiale

Amélioration des cinétiques de dégradation des AGLC ?

Références

- Battimelli, A., M. Torrijos, R. Moletta and J. P. Delgenès (2010). "Slaughterhouse fatty waste saponification to increase biogas yield." *Bioresource Technology* 101(10): 3388-3393.
- Battimelli, Audrey, Hélène Carrère and Jean-Philippe Delgenès (2009). "Saponification of fatty slaughterhouse wastes for enhancing anaerobic biodegradability." *Bioresource Technology* 100(15): 3695-3700.
- Canler, JP (2001). Performances des systèmes de traitement biologique aérobie des graisses - Graisses issues des dégraisseurs de station d'épuration traitant des effluents à dominances domestique, Cemagref édition.
- Hejnfelt, Anette and Irini Angelidaki (2009). "Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products." *Biomass and Bioenergy* 33(8): 1046-1054.
- Li, Y. Y., H. Sasaki, K. Yamashita, K. Seki and I. Kamigochi (2002). "High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process." *Water Science and Technology* 45(12): 143-150.
- Luste, S., S. Luostarinen and M. Sillanpaa (2009). "Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry." *Journal of Hazardous Materials* 164(1): 247-255.
- Masse, L., D. I. Massé and K. J. Kennedy (2003). "Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater." *Process Biochemistry* 38(9): 1365-1372.
- Rodríguez-Abalde, A., B. Fernández, G. Silvestre and X. Flotats (2011). "Effects of thermal pre-treatments on solid slaughterhouse waste methane potential." *Waste Management* 31(7): 1488-1493.
- Rosa, Daniela R., Iolanda C. S. Duarte, N. Katia Saavedra, Maria B. Varesche, Marcelo Zaiat, Magali C. Cammarota and Denise M. G. Freire (2009). "Performance and molecular evaluation of an anaerobic system with suspended biomass for treating wastewater with high fat content after enzymatic hydrolysis." *Bioresource Technology* 100(24): 6170-6176.
- Tarvin, D., and A. M. Buswell. (1934). "The methane fermentation of organic acids and carbohydrates." *J. Am. Chem. Soc.* 56: 1751-1755.
- Viana Cavaleiro, A. J. (2010). "New perspectives for methane production from long-chain fatty acids". Thèse, Université de Minho, Ecole d'Ingénieur, Portugal.

Biodisponibilité,
Biodégradabilité
et
Cotraitements
Bio2Co



Prétraitement des lipides pour améliorer leur méthanisation