

CARACTÉRISATION DE BIODÉCHETS PAR LA SPECTROMÉTRIE PROCHE INFRAROUGE ET FLUORESCENCE 3D



Master 2-Systèmes Aquatiques et Gestion de l'Eau (SAGE)

Présentée par : **Fayida ALI SAID**

Stage encadré par : **Maxime DECHESNE & Gilles VARRAULT**

Présentation du 15 octobre 2021 au Café des sciences du LEESU (Créteil)



FACULTÉ DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIE



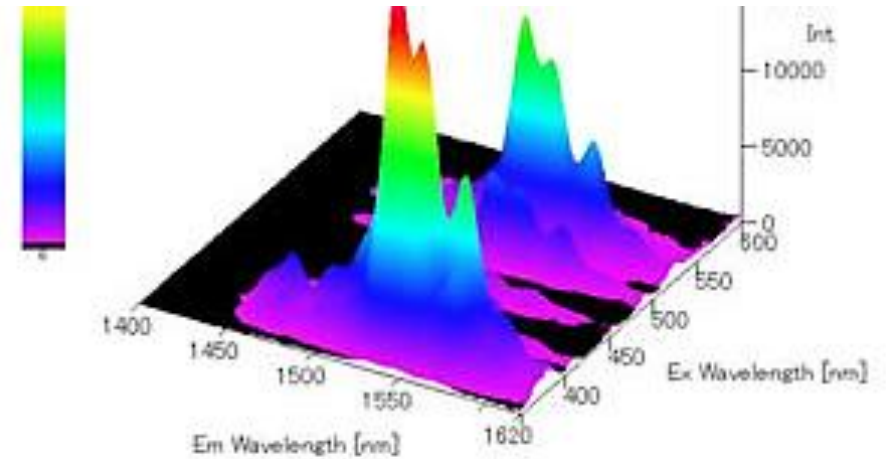
SOMMAIRE

I- Contexte et enjeux

II- Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

III- Résultats et discussion

IV- Conclusion et perspectives



Spectre obtenue en spectrométrie fluorescence 3D (Jascofrance.fr)



Station Seine Amont (SIAAP), (openagenda.com)

I. Contexte et enjeux

- Loi de transition énergétique pour la croissance verte (août 2015) : réduire l'utilisation des énergies fossiles de 30 % à l'horizon 2030
- Filière de valorisation des déchets : **Digestion anaérobie**

Digestion anaérobie (ou méthanisation) :

Processus biologique naturel de décomposition de la matière organique (MO), réalisé en anaérobiose par les microorganismes (Moletta and Verstraete, 2008) → production de biogaz dont le méthane (CH₄)



Digesteur anaérobie



Réservoir à biogaz (STEU SIAAP Seine amont)

Exemples d'utilisation:

- Chauffage
- électricité
- Production d'énergie renouvelable



Bus roulant au gaz naturel (IRIZAR)

I. Contexte et enjeux

Avantages:

- ❖ Environnement : diminution des émissions de gaz à effet de serre
- ❖ Économie : réduction des quantités de déchet à traiter
- ❖ Sociale : réduction des nuisances olfactives

Potentiel méthanogène (BMP) en NmL CH₄/gMV:

Quantité maximale (ultime) de méthane que la dégradation anaérobie peut produire dans des conditions d'incubation jugées optimales (d'après Gourdon, 2002)

Mesuré à partir de tests BMP chronophages (30 à 100 jours) , par exemple l' AMPTS (*Automatic Methane Potential Test System*)

I. Contexte et enjeux



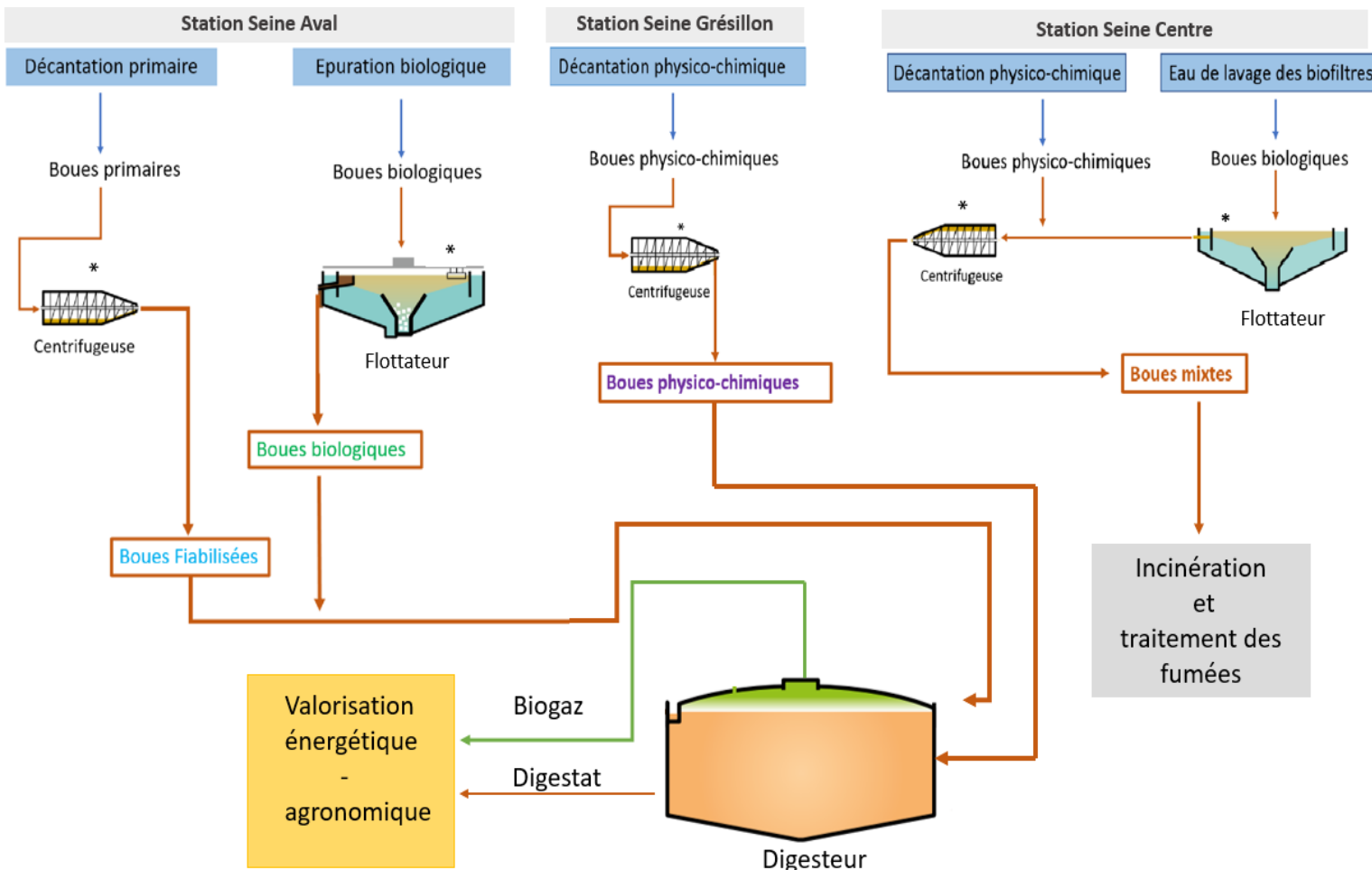
Ce projet s'inscrit dans le cadre du programme de recherche MOdélisation Contrôle et Optimisation des Procédés d'Épuration des Eaux (MOCOOPEE):

Utilisation de la spectrométrie proche infrarouge (SPIR) et fluorescence 3D (SF3D) en tant que méthode rapide et peu coûteuse pour la caractérisation des boues de station d'épuration des eaux usées (STEU) et autres biodéchets

Paramètre physico-chimique phare suivi: le potentiel méthanogène (BMP) des boues de STEU

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

1) Origine des boues



➤ Boues en provenance du Service public de l'assainissement francilien (SIAAP)

➤ **Nature des boues:**

Boues épaissies (1%<siccity <5%)

➤ **Typologie et composition se boues:**

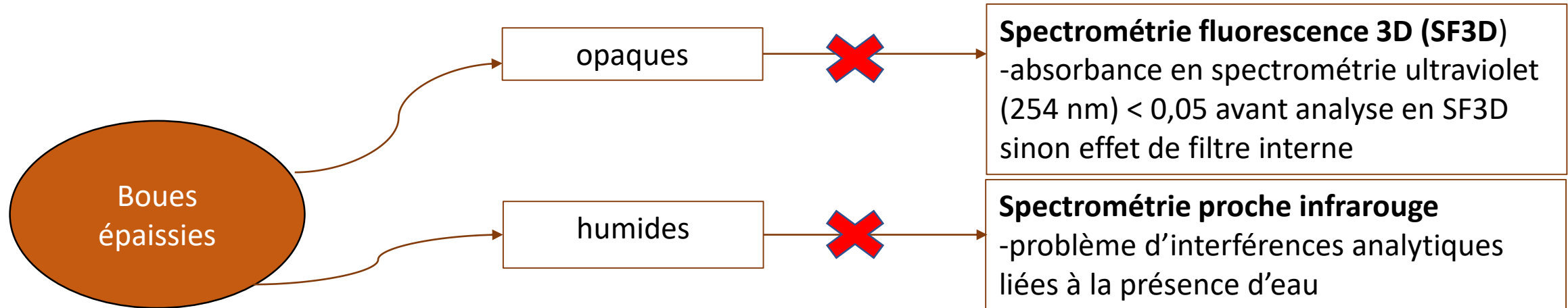
- Boues physico-chimiques → MO et Métaux
- Boues biologiques → MO+ microorganismes
- Boues fiabilisées → MO+ Métaux
- Boues mixtes → MO +Métaux + microorganismes

Diversité de boues de STEU pour une cartographie complète

Figure 1 : Schéma simplifié des filières de traitement des boues considérées dans cette étude; l'étape d'épaississement est représentée par un *

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage



Solution proposée :

- Analyses en SPIR sur des boues déshydratées à l'étuve (à 70°C pendant 48 heures)
- Analyses en SF3D sur 3 types d'extraits et 2 types de centrâts

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage

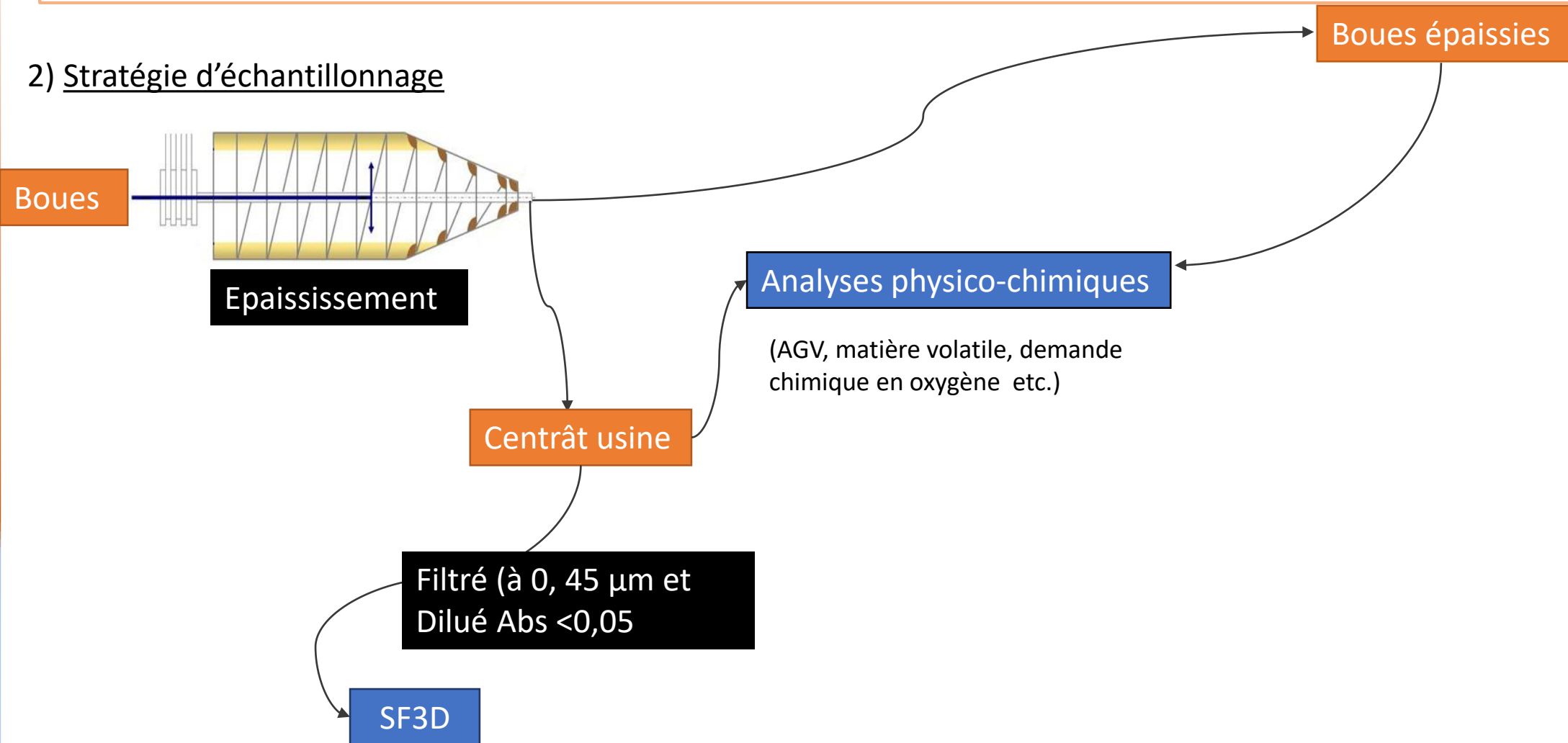


Figure 2 : Stratégie d'échantillonnage et devenir des échantillons

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage

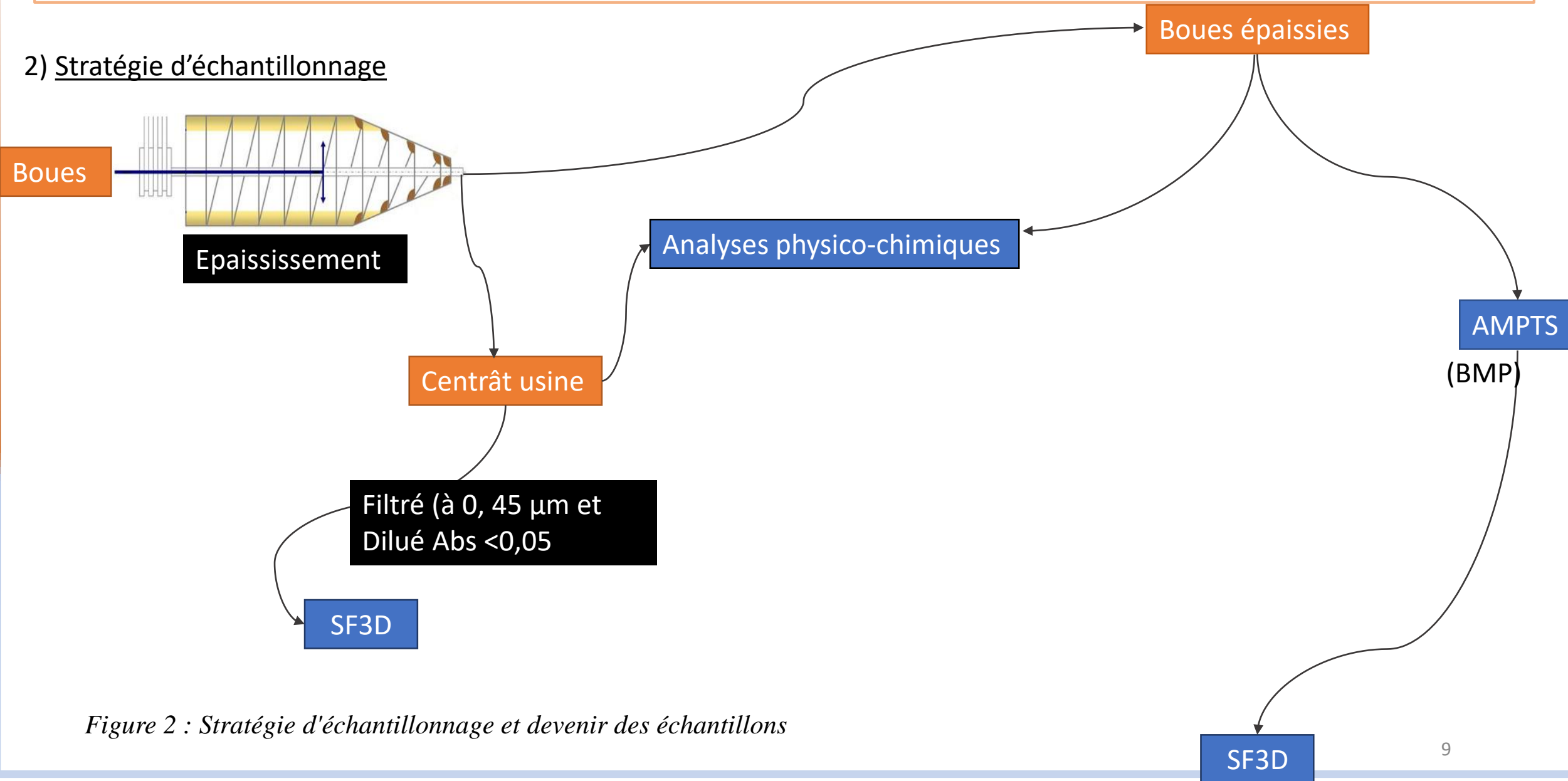


Figure 2 : Stratégie d'échantillonnage et devenir des échantillons

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage

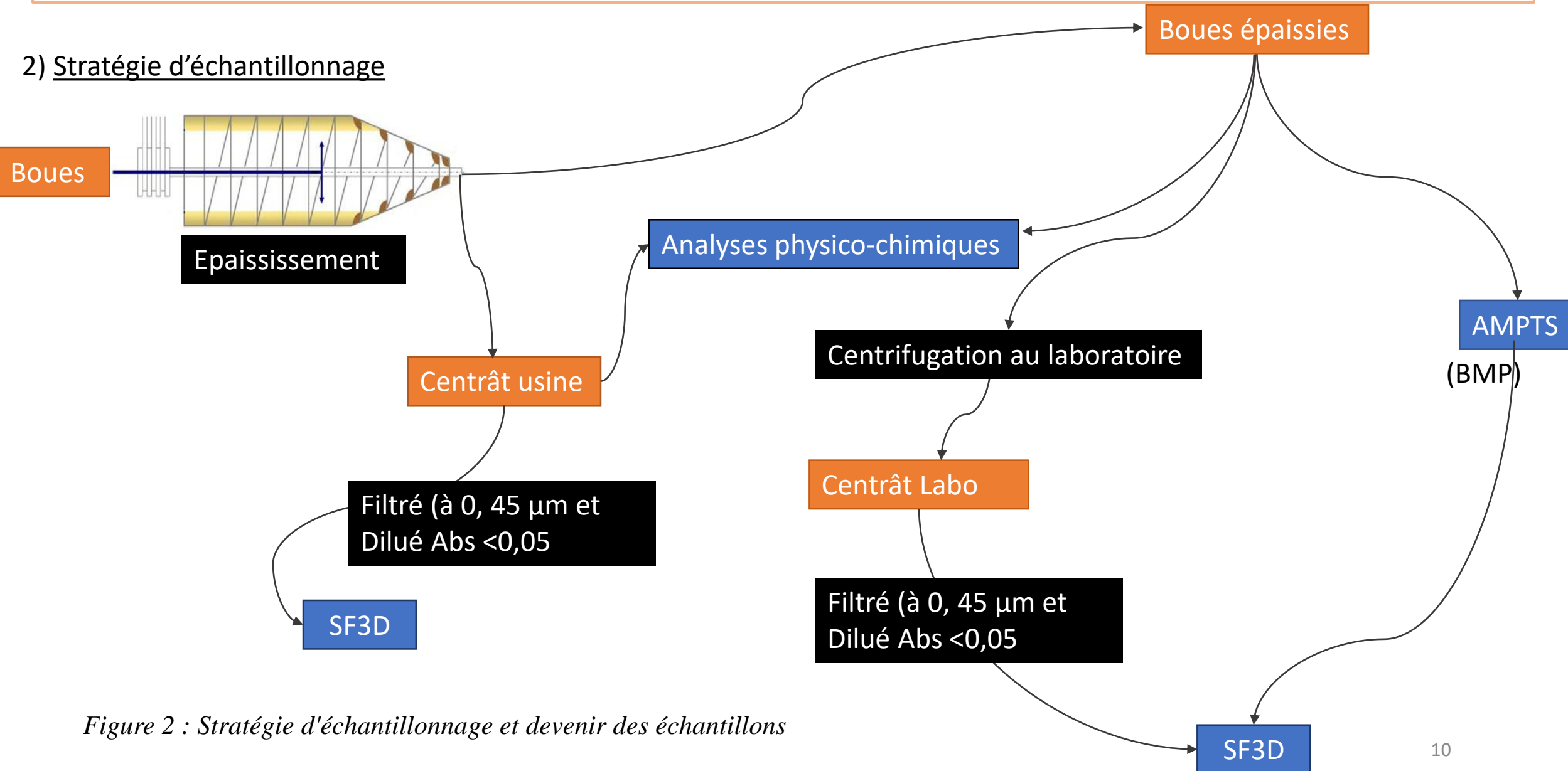


Figure 2 : Stratégie d'échantillonnage et devenir des échantillons

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage

Étude des centrâts = Originalité du projet

La substitution des analyses sur les boues à celles des centrâts est-elle envisageable ?

Avantages à travailler avec les centrâts

- Accessibilité → en sortie de centrifugeuse
- Peu de préparation avant analyse en SF3D
- Possibilité d'analyse ou surveillance en ligne

Comment procède-t-on?

- Analyse qualitative et quantitative des deux centrâts de le MO fluorescente dissoutes
- Corrélations simples: paramètres de fluorescence issus du centrât usine avec ceux du centrât labo
- Régressions linéaires multiples: paramètres de fluorescence issus des centrâts avec les paramètres physico-chimique des boues (par exemple le BMP)

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage

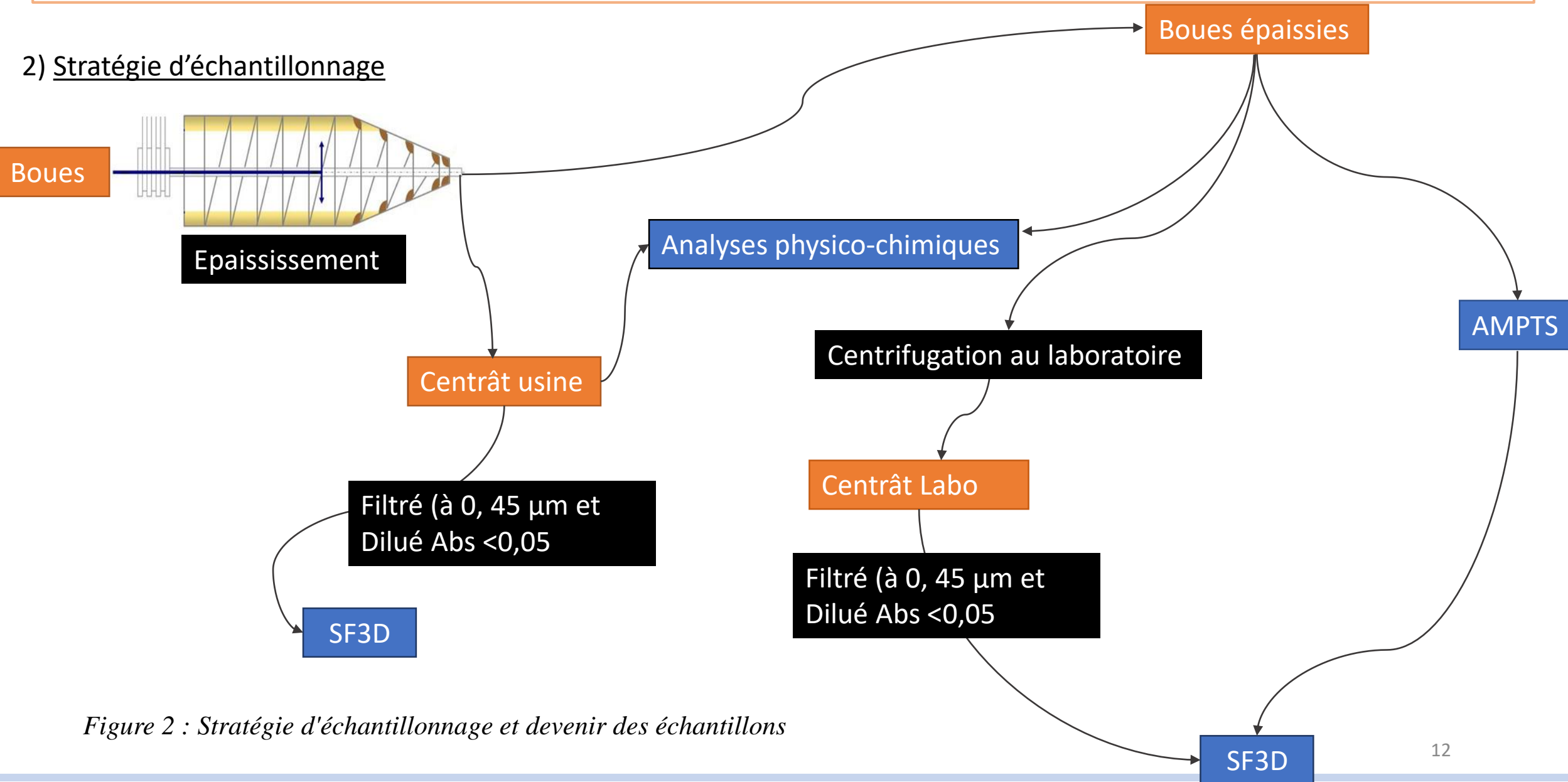


Figure 2 : Stratégie d'échantillonnage et devenir des échantillons

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage

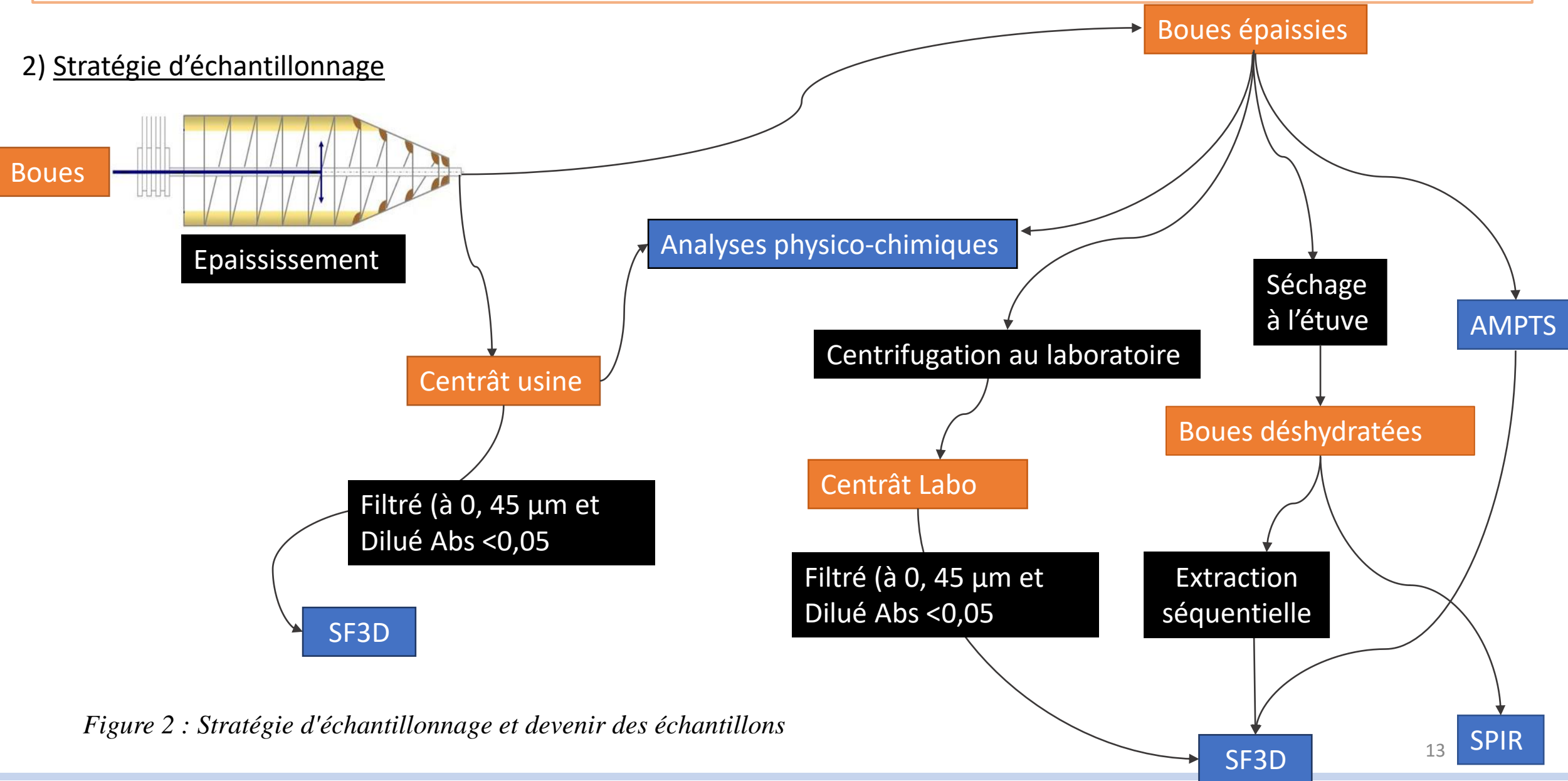
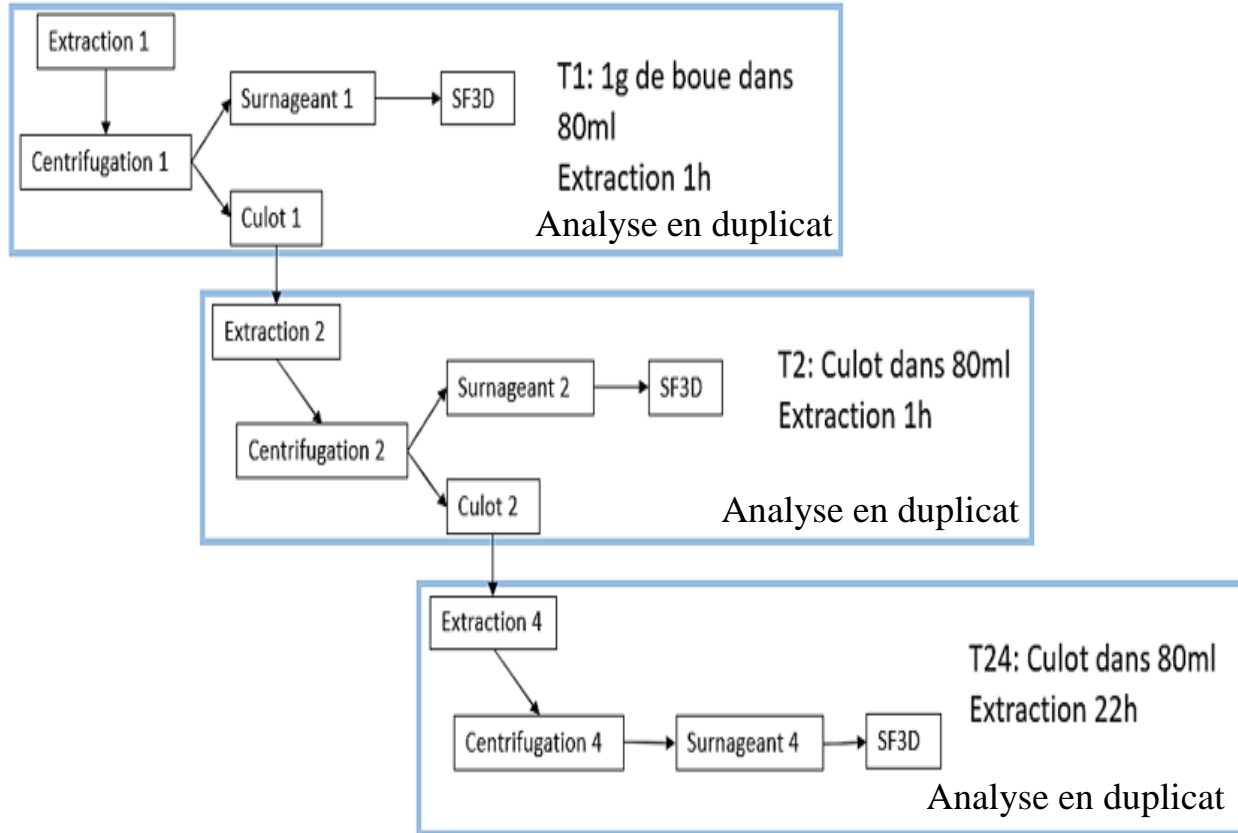


Figure 2 : Stratégie d'échantillonnage et devenir des échantillons

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage: extraction séquentielle sur les boues déshydratées



Hypothèse:

- En T1: MO facilement biodégradable
- En T2 :MO ayant une affinité intermédiaire avec la phase solide
- En T24 → MO la moins soluble dans l'eau

Figure 3 : Schéma de la procédure d'extraction séquentielle à l'eau ultrapure pour l'analyse en FS3D

II. Caractérisation des boues de station d'épuration: méthodologie

2) Stratégie d'échantillonnage: extraction séquentielle

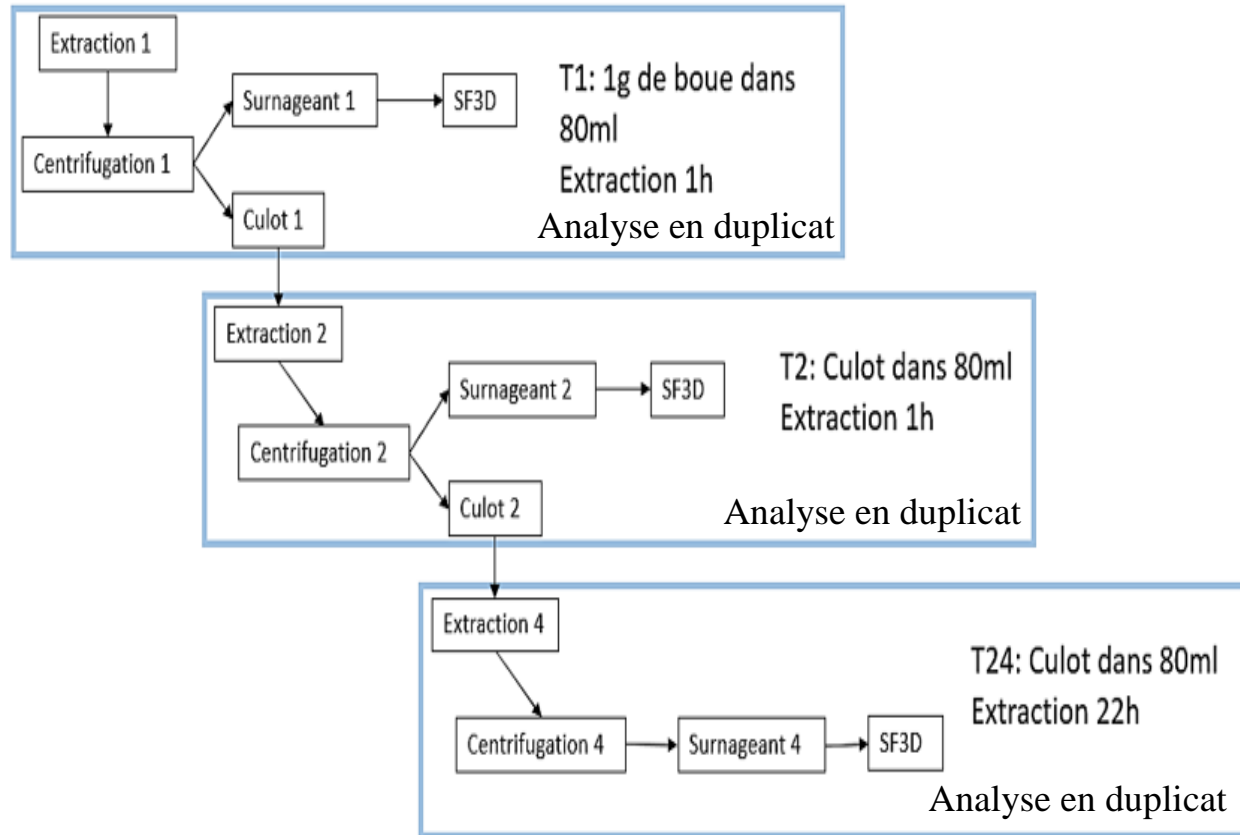


Figure 3 : Schéma de la procédure d'extraction séquentielle à l'eau ultrapure pour l'analyse en FS3D

Hypothèse:

- En T1: MO facilement biodégradable
- En T2 :MO ayant une affinité intermédiaire avec la phase solide sera extraite
- En T24 → MO avec carbone le plus réfractaire

Tableau 1: Principaux fluorophores de la matière organique issus de la littérature (Goffin, 2017)

Fluorophores (Parlanti et al., 2000)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
α'	230 - 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
α	330 - 370	420 - 480	Substances type humiques
β	310 - 320	380 - 420	Matériel récent + composante biologique
γ	270 - 280	300 - 320	Tyrosine
δ	270 - 280	320 - 380	Tryptophane

III. Résultats et discussion

A) Caractérisation quantitative et qualitative de la matière organique dissoute (MOD) fluorescente via la SF3D

Analyse des bandes de fluorescences:

Intensité de fluorescence → concentration MOD fluorescente

Rapports de bandes sur Alpha:

- Accès à la nature de la MOD fluorescente
- Estimation de la proportion MOD type protéinique par rapport à la MOD type humique

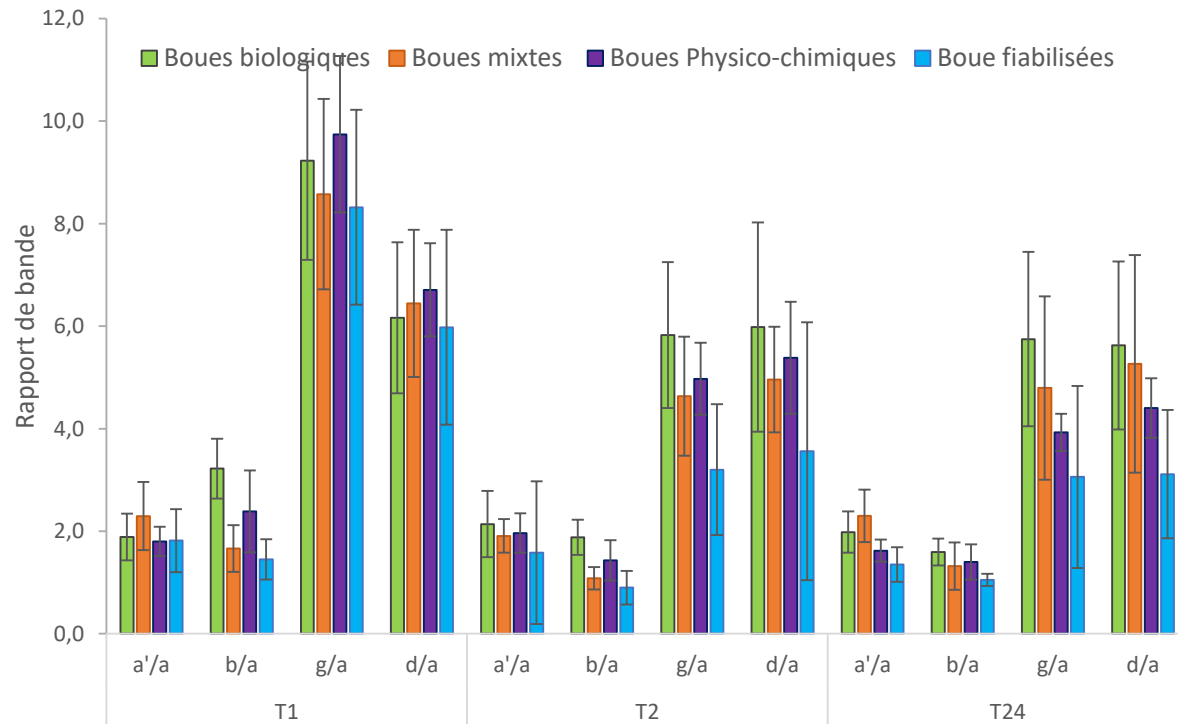
Principaux fluorophores de la matière organique issus de la littérature (Goffin, 2017)

Fluorophores (Parlanti et al., 2000)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
α'	230 - 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
α	330 - 370	420 - 480	Substances type humiques
β	310 - 320	380 - 420	Matériel récent + composante biologique
γ	270 - 280	300 - 320	Tyrosine
δ	270 - 280	320 - 380	Tryptophane

- Concentration plus élevée en MO type protéinique qu'en MO type humique
- Proportion de MO protéinique plus élevée
- Nature de MO différente entre centrât labo et centrât usine
- Similarité entre la nature de MO du centrât labo avec celle des 3 types d'extraits

III. Résultats et discussion

A) Caractérisation quantitative et qualitative de la matière organique dissoute (MOD) fluorescence via la SF3D



Suivi de l'évolution de la nature de la MO extraite via la SF3D

- Diminution rapport de bande gamma/alpha entre T1 et T2 (de 9 à 5 en moyenne) puis légère diminution entre T2 et T24 (5 à 4 en moyenne)

- Stabilité des autres rapports de bandes au cours du temps

Hypothèses:

- MO type protéinique facilement extractible
- Stock de MO protéinique épuisé après extraction 1h

Figure 5: Suivi de l'évolution de la nature de la MO via les rapports de bande de fluorescence sur alpha

III. Résultats et discussion

B) Caractérisation physico-chimique des boues de STEU via la SF3D

Tableau 2: Récapitulatifs des régressions linéaires multiples pour la prédiction du BMP (avec n=22) avec leurs critères de qualité et fiabilité

	Modèle avec variables explicatives issues d'un seul type de centrat ou d'extrait					Modèle avec variables explicatives issues de plusieurs types d'extraits et/ou centrâts			
Nombre de variables explicatives considérées	9 sur 12	11 sur 12	9 sur 12	9 sur 12	5 sur 12	7 sur 17	9 sur 19	6 sur 14	3 sur 8
Origine des variables explicatives utilisées dans les modèles prédictifs	T1	T2	T24	centrat labo	centrat usine	Extraits+Centrâts usine	Extraits+Centrâts labo	Extraits	Centrâts
MCE	2207,75	3259,97	7725,87	13175,88	16144,06	7609,27	4345,44	8027,10	11892,84
R ²	0,97	0,97	0,88	0,72	0,68	0,64	0,82	0,59	0,28
R ² ajusté	0,88	0,82	0,61	0,57	0,56	0,46	0,69	0,43	0,15
Cp de Mallows		11,18	7,07	5,35	2,56	-0,85	1,03	0,69	-0,01
AIC de Akaike	101,03	110,01	127,79	234,39	188,89	202,67	190,96	203,37	210,03
SBC de Schwarz	106,68	117,68	134,18	244,99	194,55	211,40	201,87	211,00	214,39
PC d'Amemiya	0,13	0,18	0,48	0,54	0,53	0,68	0,40	0,70	0,94

III. Résultats et discussion

B) Caractérisation physico-chimique des boues de STEU via la SF3D

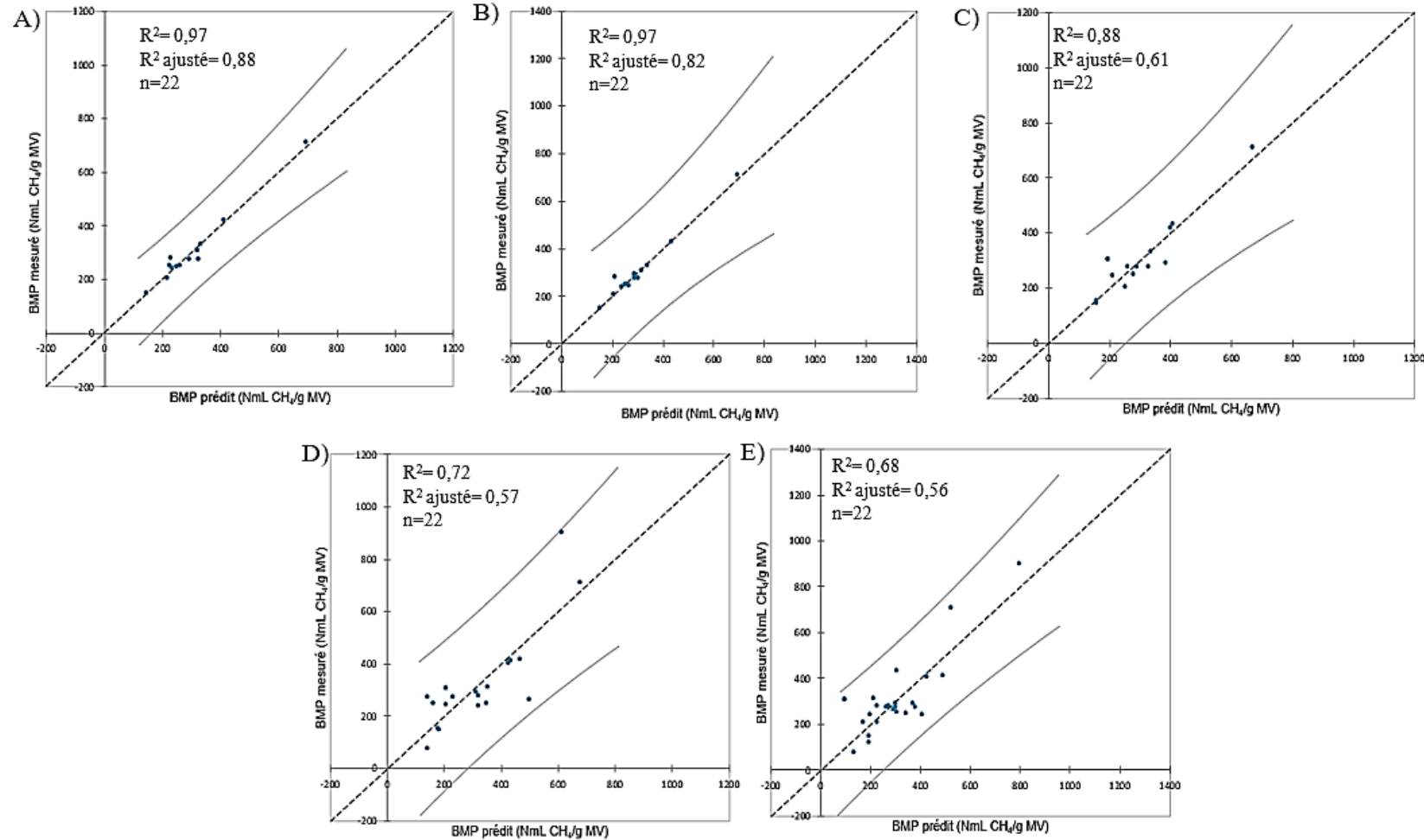


Figure 6 : Ajustement entre le BMP mesuré et le BMP prédit par le modèle utilisant des variables explicatives issues de la SF3D obtenues à partir d'un seul type d'extrait A) extrait T1 B) extrait T2 C) extrait T24 et un seul type de centrato D) centrato labo E) centrato usine (avec $n=22$)

III. Résultats et discussion

B) Caractérisation physico-chimique des boues de STEU via la SF3D

Nombre de variables explicatives considérées	Modèle avec variables explicatives issues d'un seul type de centrât ou d'extrait					Modèle avec variables explicatives issues de plusieurs types d'extraits et/ou centrâts			
	9 sur 12	11 sur 12	9 sur 12	9 sur 12	5 sur 12	7 sur 17	9 sur 19	6 sur 14	3 sur 8
Origine des variables explicatives utilisées dans les modèles prédictifs	T1	T2	T24	centrât labo	centrât usine	Extraits+Centrât usine	Extraits+Centrât labo	Extraits	Centrâts
MCE	2207,75	3259,97	7725,87	13175,88	16144,06	7609,27	4345,44	8027,10	11892,84
R ²	0,97	0,97	0,88	0,72	0,68	0,64	0,82	0,59	0,28
R ² ajusté	0,88	0,82	0,61	0,57	0,56	0,46	0,69	0,43	0,15
Cp de Mallows		11,18	7,07	5,35	2,56	-0,85	1,03	0,69	-0,01
AIC de Akaike	101,03	110,01	127,79	234,39	188,89	202,67	190,96	203,37	210,03
SBC de Schwarz	106,68	117,68	134,18	244,99	194,55	211,40	201,87	211,00	214,39
PC d'Amemiya	0,13	0,18	0,48	0,54	0,53	0,68	0,40	0,70	0,94

- Combinaisons entre variables explicatives issues des modèles obtenus avec un seul types d'extrait ou un seul type de centrât → Pas d'amélioration des modèles
- Révision de la méthode de sélection des variables → sur la base de critères objectifs (tels que sur l'influence de la variable explicative sur la variable expliquée)

III. Résultats et discussion

B) Caractérisation physico-chimique des boues de STEU via la SF3D

Challenge : Caractérisation physicochimique des boues à partir des centrâts obtenus à partir de ces boues

Nombre de variables explicatives considérées	Modèle avec variables explicatives issues d'un seul type de centrât ou d'extrait					Modèle avec variables explicatives issues de plusieurs types d'extraits et/ou centrâts			
	9 sur 12	11 sur 12	9 sur 12	9 sur 12	5 sur 12	7 sur 17	9 sur 19	6 sur 14	3 sur 8
Origine des variables explicatives utilisées dans les modèles prédictifs	T1	T2	T24	centrât labo	centrât usine	Extraits+Centrât usine	Extraits+Centrât labo	Extraits	Centrâts
MCE	2207,75	3259,97	7725,87	13175,88	16144,06	7609,27	4345,44	8027,10	11892,84
R ²	0,97	0,97	0,88	0,72	0,68	0,64	0,82	0,59	0,28
R ² ajusté	0,88	0,82	0,61	0,57	0,56	0,46	0,69	0,43	0,15
Cp de Mallows		11,18	7,07	5,35	2,56	-0,85	1,03	0,69	-0,01
AIC de Akaike	101,03	110,01	127,79	234,39	188,89	202,67	190,96	203,37	210,03
SBC de Schwarz	106,68	117,68	134,18	244,99	194,55	211,40	201,87	211,00	214,39
PC d'Amemiya	0,13	0,18	0,48	0,54	0,53	0,68	0,40	0,70	0,94

Premiers résultats encourageants :

- Les variables obtenues à partir des 2 centrâts ont permis d'expliquer environ 60% la variance du BMP
- Modèle avec centrât usine → 5 variables sur les 12 possibles ont suffi à expliquer environ 60% la variance du BMP

Tets normalité des résidus → partie essentielle de la variance du BMP est bien expliqué par les variables explicatives du modèle de régression

Test F sur les variances → les variables explicatives expliquent bien la variance du BMP

III. Résultats et discussion

B) Caractérisation physico-chimique des boues de STEU via la SF3D

Figure 8: Récapitulatifs des différentes régressions linéaires multiples pour la prédiction des AGV (avec n=22) avec leurs critères de qualité et fiabilité

Nombre de variables explicatives	Modèles prédictifs des AGV (mg/L) avec n=22				
	7 sur 12	11 sur 12	10 sur 12	5 sur 12	3 sur 12
Origine des variables utilisées dans le modèle prédictif	T1	T2	T24	centrât labo	centrât usine
MCE	40362,34	18717,86	37485,62	22955,46	24010,86
R ²	0,59	0,94	0,81	0,84	0,68
R ² ajusté	0,35	0,82	0,57	0,78	0,62
Cp de Mallows	5,24	11,74	9,25	-0,15	-3,16
AIC de Akaike	217,90	170,43	205,67	225,90	205,26
SBC de Schwarz	225,86	180,43	216,06	232,45	209,25
PC d'Amemiya	0,82	0,23	0,57	0,26	0,43

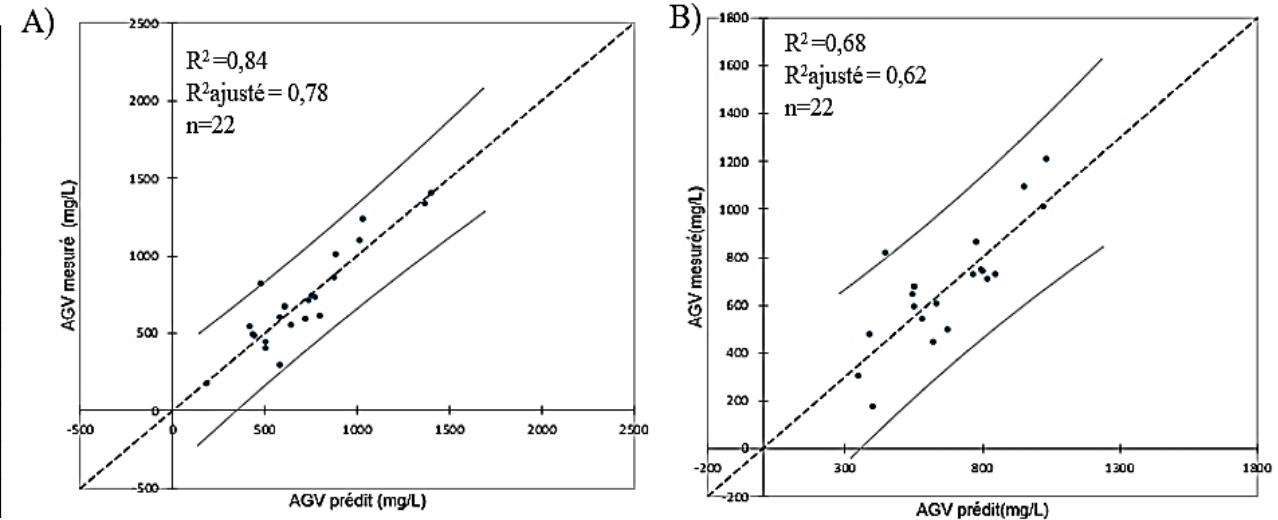


Figure 8: Modèle prédiction des AGV des boues de STEU (n=22) à partir de paramètres issus de la SF3D A) variables explicatives du centrât labo B) variables explicatives du centrât usine

➤ Ajustement AGV avec variables issues du type T1 → mauvaise qualité

III. Résultats et discussion

B) Caractérisation physico-chimique des boues de STEU via la SF3D

Figure 8: Récapitulatifs des différentes régressions linéaires multiples pour la prédiction des AGV (avec n=22) avec leurs critères de qualité et fiabilité

Nombre de variables explicatives	Modèles prédictifs des AGV (mg/L) avec n=22				
	7 sur 12	11 sur 12	10 sur 12	5 sur 12	3 sur 12
Origine des variables utilisées dans le modèle prédictif	T1	T2	T24	centrât labo	centrât usine
MCE	40362,34	18717,86	37485,62	22955,46	24010,86
R ²	0,59	0,94	0,81	0,84	0,68
R ² ajusté	0,35	0,82	0,57	0,78	0,62
Cp de Mallows	5,24	11,74	9,25	-0,15	-3,16
AIC de Akaike	217,90	170,43	205,67	225,90	205,26
SBC de Schwarz	225,86	180,43	216,06	232,45	209,25
PC d'Amemiya	0,82	0,23	0,57	0,26	0,43

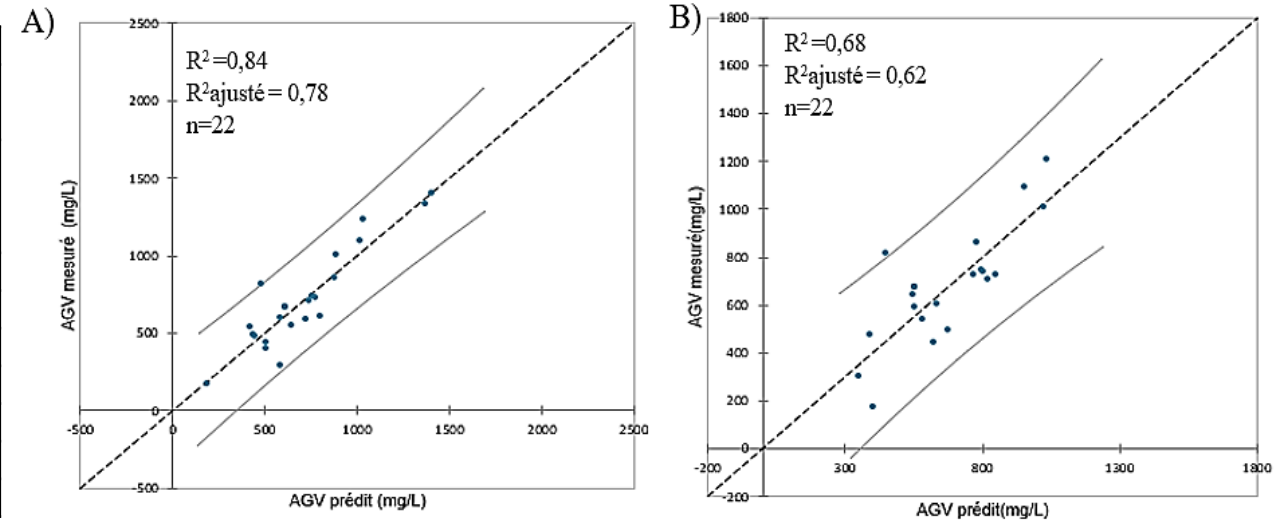


Figure 8: Modèle prédiction des AGV des boues de STEU (n=22) à partir de paramètres issus de la SF3D A) variables explicatives du centrats labo B) variables explicatives du centrats usine

- Ajustement AGV avec variables issues du type T1 → mauvaise qualité
- Ajustement AGV avec variables issues des types T2 et T24 → nombre élevé de variables explicatives

III. Résultats et discussion

B) Caractérisation physico-chimique des boues de STEU via la SF3D

Figure 8: Récapitulatifs des différentes régressions linéaires multiples pour la prédiction des AGV (avec n=22) avec leurs critères de qualité et fiabilité

Nombre de variables explicatives	Modèles prédictifs des AGV (mg/L) avec n=22				
	7 sur 12	11 sur 12	10 sur 12	5 sur 12	3 sur 12
Origine des variables utilisées dans le modèle prédictif	T1	T2	T24	centrât labo	centrât usine
MCE	40362,34	18717,86	37485,62	22955,46	24010,86
R ²	0,59	0,94	0,81	0,84	0,68
R ² ajusté	0,35	0,82	0,57	0,78	0,62
Cp de Mallows	5,24	11,74	9,25	-0,15	-3,16
AIC de Akaike	217,90	170,43	205,67	225,90	205,26
SBC de Schwarz	225,86	180,43	216,06	232,45	209,25
PC d'Amemiya	0,82	0,23	0,57	0,26	0,43

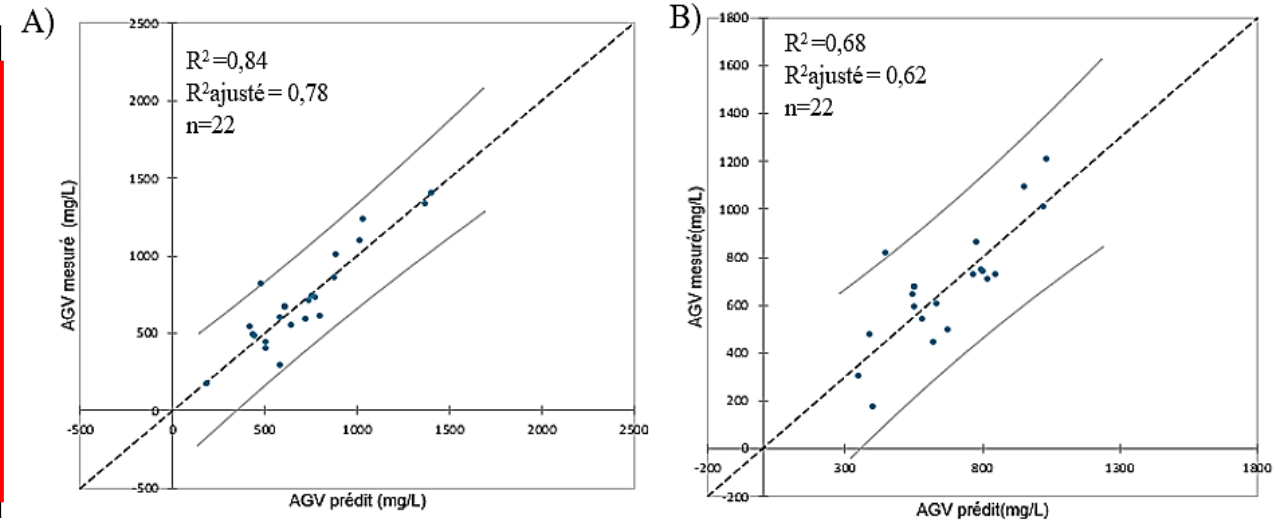


Figure 8: Modèle prédiction des AGV des boues de STEU (n=22) à partir de paramètres issus de la SF3D A) variables explicatives du centrâts labo B) variables explicatives du centrâts usine

- Ajustement AGV avec variables issues du type T1 → mauvaise qualité
- Ajustement AGV avec variables issues des types T2 et T24 → nombre élevé de variables explicatives

Variables explicatives issues des 2 types de centrâts expliquent plus de 60% de la variance du BMP

IV. Conclusion et perspectives

SF3D à permis une caractérisation:

- Physico-chimique de la matière organique fluorescente des boues de STEU

Modèles de prédiction du BMP et ceux de la concentration en AGV expliquent plus de 60% de leur variance

La substitution de l'analyse en SF3D sur boues par celles des centrâts semble envisageable, mais reste à confirmer (thèse de Maxime Dechesne).

- Une caractérisation qualitative, quantitative

Les boues de STEU ont une proportion plus élevée de MO de type protéinique que de type humique

Perspectives:

Caractérisation plus fine de la MO via l'analyse parallèle factorielle (PARAFAC)

Révision de la méthode de sélection des variables pour combinaison, en se basant sur des critères objectifs

Combinaison des variables explicatives issue de la SPIR avec celles issus de la SF3D pour un modèle plus robuste

Merci pour votre attention !

Bibliographie

Goffin, A., 2017. Potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute : de la station d'épuration au milieu récepteur. Université Paris-Est-Créteil.

Gourdon, R., 2002. Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables (No. 00-00118/1A), RECORD.

Moletta, R., Verstraete, W., 2008. La méthanisation dans la problématique énergétique et environnementale. Editions TEC & DOC.