

50376  
1989  
105

50376  
1989  
105

N° d'ordre 1438

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE I

pour l'obtention du titre de



DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE  
en Biologie et Physiologie Végétale

**Xavier BRIAND**

PROLIFERATION DE L'ALGUE VERTE **ULVA** SP. EN BAIE DE LANNION (FRANCE):  
ETUDE D'UNE NUISANCE ET DE SON TRAITEMENT PAR FERMENTATION ANAEROBIE

Soutenu le 22 Mars 1989 devant la Commission d'Examen

<u>Jury</u>	M. J.B. GUILLAUME	Président
	M. R. TAILLIEZ	Rapporteur
	M. P. MORAND	Rapporteur
	M. J.L. ROUSTAN	Membre
	M. R. KLING	Membre



DEPOTS D'ULVA sp. EN BAIE DE LANNION



ELIMINATION D'ULVA sp.

### Remerciements

Je tiens à rendre un dernier hommage au Professeur BODARD en lui dédiant ce travail et en lui exprimant toute ma reconnaissance pour la confiance et la gentillesse dont il a fait preuve à mon égard en acceptant de diriger ces travaux.

A Messieurs GUILLAUME (Directeur de l'Institut Agroalimentaire de Lille) et TAILLIEZ (Professeur IAAL - Lille), j'exprime tous mes remerciements pour avoir gentiment repris en main la constitution de ce Jury de thèse. Je suis extrêmement reconnaissant au Professeur GUILLAUME de me faire l'honneur d'assurer la présidence du Jury et au Professeur TAILLIEZ d'avoir bien voulu accepter de rapporter ce travail.

A Monsieur MORAND (Chargé de Recherche CNRS-CRHEMA L'HOUMEAU et Président du Groupe COST 48 Biomass conversion, removal and use of nutrients CEE) j'exprime ma profonde gratitude pour sa collaboration et les précieux conseils qu'il n'a cessé de me donner au cours de cette étude. Ce travail est aussi pour moi l'occasion de lui faire part de ma plus vive reconnaissance pour avoir soutenu l'action du CEVA et facilité mon entrée dans le monde du travail. Je le suis gré d'avoir également accepté de rapporter cette thèse.

Je remercie tout particulièrement Monsieur ROUSTAN (Ingénieur de Recherche - INRA Lille) qui représente pour moi un exemple d'amabilité et de compétence scientifique, d'avoir bien voulu m'initier à la fermentation méthanique et me conseiller au cours de mes travaux.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur KLING (Maître de conférences - Université de Lille) qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur AUBERT (Président Directeur Général de la SECMA) qui a eu la gentillesse de m'offrir toutes les facilités pour conclure mon travail et à Mademoiselle LE CAM, pour l'attention toute particulière qu'elle a mise pour y apporter les corrections finales.

Il m'est agréable d'exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs DELEPINE (Professeur UER Paris VI) et MORVAN (Maître de conférences - UER Lille) pour leur gentillesse et leur aide précieuse.

Ce travail a été réalisé au Centre d'Etudes et de Valorisation des Algues (Pleubian) dans le cadre de projets financés par l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie et le Ministère de l'environnement.

A B R E V A T I O N S

V	Volume
MF	Matière fraîche
MS	Matière organique
C	Carbone
NTK	Azote total selon Kjeldahl
NH <sub>4</sub>	Azote ammoniacal
IC	Insoluble chlorhydrique
MES	Matières en suspension
DCO t	Demande chimique en oxygène totale
DCO s	Demande chimique en oxygène soluble
DCO i	Demande chimique en oxygène introduite
DCO d	Demande chimique en oxygène détruite
Rv CH <sub>4</sub>	Productivité volumique en méthane (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> dig/j)
TR	Temps de rétention
TR h	Temps de rétention en phase d'hydrolyse
Cv	Taux de charge (Kg DCO/m <sup>3</sup> /j)
Y	Rendement (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg DCO i ou m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg DCO d)
Acides gras volatils	
C2	Acide acétique
C3	Acide propionique
C4	Acide butyrique
TE	Taux de récupération de l'énergie du substrat

## DEFINITIONS

POTENTIEL METHANE : il se définit comme la production théorique maximum de méthane pouvant être obtenu à partir d'1 kilo de matière organique. On prendra pour nos expérimentations un potentiel méthane équivalent à 400 l de CH<sub>4</sub>/Kg MO.

### TAUX DE RECUPERATION DE L'ENERGIE DU SUBSTRAT AU TEMPS T (TRt)

Définition 1 : le taux de récupération de l'énergie du substrat au temps t se définit comme le rapport entre la quantité d'énergie récupérée (1 Kg de DCO = 3,325 thermies) sous forme méthane (PCS du méthane = 9,5 thermies) et la quantité d'énergie apportée par la matière organique (1 Kg de matière organique = 3,8 thermies).

$$\text{TR t(\%)} = \frac{\text{Quantité d'énergie récupérée sous forme méthane au temps t}}{\text{Quantité d'énergie apportée par la matière organique (Th)}} \times 100$$

Définition 2 : Le taux de récupération de l'énergie du substrat au temps t se définit comme le rapport entre la quantité de DCO éliminée sous forme de méthane (1 Kg de DCO = 350 l de méthane) et la quantité de DCO apportée par la matière organique (1 Kg de matière organique = 1,15 Kg de DCO).

$$\text{TRt(\%)} = \frac{\text{Quantité de DCO éliminée sous forme de méthane (Kg) au temps t}}{\text{Quantité de DCO apportée par la matière organique (Kg)}} \times 100$$

RENDEMENT D'EXTRACTION : Le rendement d'extraction se définit comme le pourcentage d'effluent chargé en AGV, récupéré à l'issue des opérations de pressage exprimé par rapport à la quantité d'eau contenue initialement dans l'algue.

CHAPITRE 1

**INTRODUCTION**

## I - INTRODUCTION GENERALE

### I.1 LES PROLIFERATIONS DE MACROALGUES, SIGNE D'UNE PERTURBATION DU MILIEU

Les écosystèmes estuariens, lieux d'échanges privilégiés avec le continent sont, par la-même, vulnérables à la pollution (MARTIN, 1977). Ainsi, les rejets industriels (hydrocarbures, agents tensioactifs, métaux lourds), agricoles (nitrates), et domestiques (phosphates, ammoniacque) liés au développement de l'activité économique ont profondément bouleversé les équilibres naturels (WAFAR, 1981 ; DUDA, 1982 ; REISH et al., 1982; MEDINE et ANDERSON, 1983; CRITCLEY, 1984) : la diversité diminue, les espèces les plus sensibles régressent, voire disparaissent au profit d'espèces plus tolérantes (LITTLER et MURRAY, 1975). Cette perturbation chimique et biologique du biotope, de même que l'augmentation des apports de nutriments, favorisent sur certains sites la prolifération d'espèces macrophytiques, notamment des algues vertes, telles que les Ulves et les Entéromorphes, ou bien encore des algues rouges comme les Gracilaires. Ce phénomène est signalé pour la première fois en 1905 dans la baie de Belfast par LETTS et RICHARD (SAUVAGEAU, 1920), mais semble n'avoir pris véritablement de l'ampleur que depuis ces deux dernières décennies, où l' on a assisté d'une part à une expansion géographique de ces proliférations, touchant les différents continents, et d'autre part à un accroissement de la biomasse sur les différents sites pollués. Ces algues vertes ou rouges n'apparaissent pas plus nombreuses en termes d'espèces mais représentent en fait une plus forte proportion de la communauté algale (WILKINSON, 1981). Jouant un rôle prépondérant dans l'épuration des écosystèmes côtiers en tant que bioaccumulateurs (AGADI et al., 1978) elles se révèlent être de

bons indicateurs de pollution, traduisant de fait le degré d'eutrophisation du milieu (LEVINE, 1984). Le phénomène est remarquable, se manifestant par une concentration importante de la biomasse algale sur certains sites. Cette biomasse, fixée sur un substrat ou vivant en pleine eau, s'accumule en haut de plage ou se décompose in situ. Ces proliférations ou ces accumulations se confinent dans les lagunes, les baies et les estuaires. Leur situation à proximité de zones industrielles, urbaines ou agricoles constitue par ailleurs un point commun pour tous ces sites .

### I.11 Bilan géographique

#### I.111 Europe

Dans ce contexte, le continent européen apparaît particulièrement touché par ce phénomène de prolifération algale. Ces écosystèmes sont profondément altérés et on signale de fortes zones d'accumulations du Bassin Méditerranéen à la Mer Baltique, en passant par l'Atlantique, la Manche et la Mer du nord.

L'exemple de l'Italie est particulièrement significatif : ainsi la lagune de Venise, recevant tous les effluents domestiques ou agricoles environnants, de même que les eaux chaudes (60 m<sup>3</sup>/s) d'un complexe industriel, enregistre une biomasse moyenne de 15 Kg/m<sup>2</sup>. La production annuelle moyenne est de 1 million de tonnes, comprenant en mélange les espèces ULVA lactuca, GRACILARIA verrucosa, VALONIA agropila (CROATTO, 1982.) (Tableau 1) .

En France, même si l'on assiste actuellement à une expansion du phénomène sur le littoral, les échouages touchent principalement les côtes bretonnes avec une récolte de 35 000 tonnes entre juin et septembre (BRAULT et BRIAND, 1984). La rade

TABLEAU 1: Prolifération de macroalgues en Europe  
(littoral Sud)

CONTINENT	PAYS	SITE	ESPECES	DENSITE (kg MF/m <sup>2</sup> )	PRODUCTION ANNUELLE (T)	PERIODE DE PROLIFERATION	REFERENCES
EUROPE	Italie	lagune de Venise	Ulva lactuca Gracilaria verrucosa Valonia agropila	15	1000000		Croatto 1982
	Espagne		Ulva sp. Enteromorpha sp.				Niell com.pers.
	Portugal		Ulva sp. Enteromorpha sp.				Niell com.pers.
			Ulva lactuca				
		Etangs et lagunes du Languedoc Roussillon	Ulva rigida Enteromorpha flexuosa Enteromorpha prolifera E. intestinalis	5-10Kg 5Kg		avril-juin mars-avril	Chassany de Casabianca 1984

MF : MATIERE FRAICHE

de Brest, les baies de Saint-Brieuc, Douarnenez, Concarneau et notamment celle de Lannion, constituent les principaux sites d'échouages (Tableau 2). Ces accumulations, qui constituent assurément la manifestation la plus visible du phénomène, ont pris sur ces côtes le nom évocateur de "marées vertes". Même si le ramassage est quasi quotidien pendant la période estivale, les densités peuvent atteindre près de 240 Kg/m<sup>2</sup> pour une épaisseur de 1m. Des accumulations importantes de PORPHYRA umbilicalis ont été aussi observées sur plusieurs sites tout récemment (GOLVEN, com.pers.). Même s'il est encore trop tôt pour analyser ce phénomène, on peut noter cependant une certaine analogie avec les "marées vertes", notamment au niveau des sites d'échouage. De même, dans la région du Languedoc-Roussillon, les étangs lagunaires sont envahis dès le mois de mars par des entéromorphes. Il s'agit essentiellement d'E. flexuosa, E. prolifera et E. intestinalis. Les densités observées sont de l'ordre de 5 Kg/m<sup>2</sup>. Dès le mois d'avril un bloom d'ulves (4.2 K/m<sup>2</sup>) succède à celui des entéromorphes qui sont rejetées sur le bord de la lagune. Cette biomasse prolifère (5-10 Kg/m<sup>2</sup>), flotte entre deux-eaux ou se dépose sur le fond. La décomposition du matériel entre juin et juillet entraîne la destruction d'une partie importante de la faune (CHASSANY DE CASABIANCA, 1984).

Vient ensuite la région du Sud-Ouest de l'Angleterre avec une production de 6000 tonnes d'enteromorphes. Les densités dépassent parfois les 2 Kg/m<sup>2</sup> (MONTGOMERY et al., 1985).

En Irlande, ULVA lactuca, ENTEROMORPHA intestinalis et ENTEROMORPHA compressa représentent les principales espèces incriminées. Dans la baie de Belfast ou de Dublin, des dépôts de 20-40cm d'épaisseur se forment pendant les saisons estivale et

TABLEAU 2: Prolifération de macroalgues en Europe  
(littoral Nord)

CONTINENT	PAYS	SITE	ESPECES	DENSITE (kg MF/m <sup>2</sup> )	PRODUCTION ANNUELLE (T)	PERIODE DE PROLIFERATION	REFERENCES
	France	Bretagne	Ulva sp.	0.2-400 (2-100cm)	35000	juin-septembre (depuis 1968)	Brault et Briand 1984
		Baie de St-Brieuc	Porphyra sp.	(3-5cm)	450	juin	Golven com.pers.
	Angleterre	Langstone Harbour	Enteromorpha sp.	> 2 (10-12cm) 100 ha	6000	mai-décembre	Nicholls et al. 1981 Lowthion et al. 1985 Montgomery et al. 1985 Lowthion
E	Ecosse	Ythan estuary	Enteromorpha sp.	0.05-1.16		avril-août	et al 1985
U							
R							
O	Irlande	Belfast	Ulva lactuca	45(maxi)		été-automne	Wilkinson 1969
P		Dublin	var. latissima	(20-90cm)			Sawyer 1966
E			Enteromorpha compressa E. intestinalis				Owens et Stewart 1983
	Allemagne	Island of Sylt	Enteromorpha sp. Ulva sp. Cladophora sp. Chaetomorpha sp. Porphyra sp.	(10-15cm)		juin-août	Reise 1983
	Pays-Bas	Wadden sea	Green algae			juillet-août	Reise 1983
	Suède		Ulva sp.				Michanek com.pers.
	Norvège	Oslofjord	Enteromorpha sp. Ulva sp.				Lobban et al. 1985

MF : MATIERE FRAICHE

automnale. Des densités de 45 Kg/m<sup>2</sup> ont été enregistrées (WILKINSON, 1963).

En **Allemagne**, on signale également à proximité de l'île de Sylt (mer du Nord), des échouages d'ENTEROMORPHA sp. Les germinations se développent en fin de printemps, puis par la suite, sous l'action des vagues ou l'effet des marées, se détachent pour venir finalement s'accumuler en haut de plage et former des dépôts de 10-15cm d'épaisseur entre juin et août. D'autres espèces viennent s'ajouter à ces échouages, c'est le cas notamment d'ULVA sp., CLADOPHORA sp., CHAETOMORPHA sp. et PORPHYRA sp. (REISE, 1983).

Dans certains **fjords norvégiens**, altérés par les rejets, la population dominante originelle, en l'occurrence ASCOPHYLLUM nodosum, est parfois supplantée par ENTEROMORPHA sp. et ULVA sp. On retrouve des situations tout à fait identiques dans d'autres pays européens voisins comme l'**Ecosse**, l'**Espagne**, le **Portugal** et les **Pays-Bas** (LOWTHION et al., 1985 ; REISE, 1983 ; NIELL, com.pers.).

#### I.112 Amérique

Les façades Atlantique et Pacifique des **Etats-Unis** sont toutes deux affectées par le phénomène (Tableau 3). Dans le Massachussets, ULVA sp. se développe d'une façon exhubérante sur certains sites. Entre Mai et Septembre, la biomasse s'élève à 0.65Kg/m<sup>2</sup> et ceci sur une centaine d'hectares environ. Dans le Rhode-Island, les densités d'Ulva peuvent atteindre des valeurs supérieures à 3 Kg/m<sup>2</sup>. Dans d'autres zones, on la trouve associée avec d'autres espèces telles que ENTEROMORPHA plumosa et GRACILARIA tikvahiae dont les densités peuvent aller respectivement jusqu'à 4 et 1.7 Kg/m<sup>2</sup> (THORNE-MILLER et al.,

TABLEAU 3 : Prolifération de macroalgues sur le continent Américain

PAYS	SITE	ESPECES	DENSITE (kg MF/m <sup>2</sup> )	PRODUCTION ANNUELLE (T)	PERIODE DE PROLIFERATION	REFERENCES	
Argentine	Puerto Madryn	Codium vermilara				Lobban et al. 1985	
		Ulva lactuca	150-600			Diaz pifferez et Lopez 1959	
	Cuba	Enteromorpha lingulata					
Etats-Unis	Oregon	Ulva fasciata	(30-120 cm)				
		Ulva sp.	3		sept-oct.	Pregnall et Rudy 1985	
		Enteromorpha sp.	3		juil-sept.		
	Washington	Ulva fenestrata					Price et Wylleberg 1982
	California	Enteromorpha clathrata		0.140		avril-juin	Thom 1984
			Cladophora sericea	5cm sur plus de 100 m <sup>2</sup>			Schellen et Josselyn 1982
		Ulva sp.	0.7				Blinks 1955
		Ulva californica				été	Littler et Murray 1975
	Rhode-Island	Ulva lactuca	3 - 5			été	
Enteromorpha plumosa		4				Thorne-Miller et al. 1933	
Gracilaria tikvahiae		1.7				Lee et Olsen 1985	
Cladophora sp.		3					
Massachusetts	Ulva sp.	0.65			mai-septembre	Sawyer 1965	
	Enteromorpha sp.	(#100 ha) 0.3				Lee et Olsen 1985	
Connecticut	Ulva sp.	6				Welsh et al. 1982	
	Enteromorpha sp.	0.5					
	Gracilaria sp.	0.5					
Florida (Tampa Bay)	Gracilaria sp.	1(moyenne)			avril-juin	Virnstein et Carbonara 1985	
	Ulva sp.	100(maxi)					
	Enteromorpha sp	sur 15.1 ha 15-30cm				Guist et al 1976	
New-York	Ulva sp.	7.8			nov-avril	Udell et al. 1969	
North carolina	Ulva lactuca				oct.avril	Guist et al 1976	
South carolina	Ulva lactuca				oct.avril	Guist et al 1976	

1983). Situation semblable dans le Connecticut, où on retrouve toujours la biomasse d'ULVA sp. prépondérante (densité 6Kg/m<sup>2</sup>) parmi les populations d'ENTEROMORPHA sp. (densité 0.5Kg/m<sup>2</sup>) et de GRACILARIA sp. (densité 0.5k/m<sup>2</sup>) (WELSH et al. 1982). A New-York, la croissance importante d'ULVA sp. (densité 7.8Kg/m<sup>2</sup>) traduit une profonde perturbation du milieu (UDELL et al., 1969). Le taux de croissance le plus élevé est signalé au cours du printemps alors qu'il reste faible pendant les mois froids. Sur les côtes de Caroline du Nord et du Sud, ULVA lactuca commence à croître rapidement entre Octobre et Novembre dans les baies où la fertilité de l'eau est élevée. Le pic de biomasse est observé en Mars-Avril. D'importantes quantités d'ulves s'accumulent et se décomposent entre Avril-Mai. Au printemps, l'élévation de la température et le changement des vents dominants (passant du Nord au Sud), provoquent des accumulations importantes en mer ou sur le rivage. La décomposition des masses est due aux faibles intensités lumineuses et à l'apparition de la phase de reproduction (GUIST et al., 1976). En Floride, le développement de l'algue rouge GRACILARIA sp. est tout a fait typique : les dépôts de 15-30 cm d'épaisseur en moyenne s'étendent sur plus de 15 hectares avec une densité de 1 Kg/m<sup>2</sup>. Des densités de 100Kg/m<sup>2</sup> ont été par ailleurs observé (VIRSTEIN et CARBONARA, 1985). Dans la baie de Tampa, à proximité des zones de rejets d'égouts, d'importantes quantités d'ulves, en mélange avec des entéromorphes, sont également produites chaque année, entre Novembre et Avril (GUIST et al., 1976). En Oregon, si ULVA sp. est présente, ENTEROMORPHA sp. constitue les espèces les plus abondantes avec des densités de 3 Kg/m<sup>2</sup> (PREGNALL et RUDY, 1985). Des cas de moindre importance sont signalés à Washington (ULVA

fenestrata) et en Californie (ULVA californica et ENTEROMORPHA clathrata) (PRICE et WYLLEBERG, 1982 ; LITTLER et MURRAY, 1975, SCHELLEM et JOSSELYN 1982, THOM 1984).

#### I.113 Océanie

Le Sud-Ouest de l'**Australie** est touché par des accumulations massives de CLADOPHORA montagneana (densité 7-10 Kg/m<sup>2</sup>) et de CLADOPHORA albida (FITZGERALD, 1978). La production annuelle moyenne est estimée à 30 000-35 000 T (BIRCH, 1983). BOROWITZKA (1972) et CRIBB (1953) observent également des proliférations d'ULVA sp. et d'ENTEROMORPHA plumosa à proximité des zones de rejets d'eaux usées. En Nouvelle-Zélande, les premiers échouages d'ulves sont observés depuis 1946. La densité de 2.5Kg/m<sup>2</sup> en moyenne, peut s'élever sur certaines zones à 14.5Kg/m<sup>2</sup>. Le développement important d'ENTEROMORPHA sp. n'est apparu que bien plus tard, en 1958 (WILKINSON, 1963) (Tableau 4).

#### I.114 Asie

Au **Japon**, l'envahissement des collecteurs dans les fermes de Porphyra par ULVA fasciata porte un lourd préjudice aux cultures (ARAZAKI, 1984).

Dans d'autres parties de l'Asie, des proliférations d'algues vertes sont également signalées. De Juin à Février, ULVA lactuca et ENTEROMORPHA prolifera touchent les côtes ouest de l'Inde (GAUR et al. 1982, TEWARI 1972). FITZGERALD (1978) observe des échouages d'ENTEROMORPHA clathrata entre Mars et Juin, à l'Ile de Guam. Depuis 1960, les plages de **Wakiki** sont périodiquement polluées par des échouages d'ULVA fasciata et ULVA reticulata (ROUND, 1984).

#### I.115 Afrique

TABLEAU 4 : Prolifération de macroalgues en Océanie, en Asie et en Afrique.

CONTINENT	PAYS	SITE	ESPECES	DENSITE (Kg PF/m <sup>2</sup> )	PRODUCTION ANNUELLE (T)	PERIODE DE PROLIFERATION	REFERENCES	
O C E A N I E	Australie	Peel Inlet	Cladophora albida	(1-10cm)	30- 35000	(depuis 1968)	Birch et al.	
		Cotes Ouest	Enteromorpha sp.				1983	
			Cladophora montagneana				Gordon	
							et al. 1981	
							Gabrielson	
							et al. 1983	
							Gordon	
							et al. 1985	
							Lenanton	
							et al. 1985	
	Nouvelle -Zélande		Ulva sp.	2.5(moyenne)		(depuis 1946)	Borowitzka 1972	
				14.5(maxi)			Wilkinson 1983	
			Enteromorpha sp.			(depuis 1958)		
A S I E	Inde	Veraval	Ulva Lactuca	0.3		juin-fevrier	Gaur et al.	
		Cotes Ouest	Enteromorpha prolifera				1982	
			var. tubulosa				Tewari 1972	
		Japon	Cotes Ouest	Ulva fasciata				
			Nord-Est	Ulva leptophylla				
		Chine	Hong Kong	Ulva lactuca			mars-juin	HO 1981
		Ile de Guam (USA)		Enteromorpha clathrata	0.44		mars-juin	Fitzgerald 1978
		Hawaii(USA)	Wakiki	Ulva fasciata				
				Ulva reticulata			(depuis 1960)	Round 1984
	A F R I C A N		Dakar-	Ulva sp.				Gningue et al
		Senegal	Rufisque	Cladophora sp.		50000	decembre-aout	1983
								Mollicon 1983
			Mbour-Joal	Ulva sp.		100000	decembre-aout	Kirsche et
				Cladophora sp.				Viaud 1983
		Sud-Afrique		Algues vertes				Grobler et
								Silberbauer
								1985
		Tanzanie		Ulva sp.			decembre	Michanek 1975
								(com. pers)
	Tunisie	Lagune de Tunis	Ulva sp.	≤ 1	500	sept-nov.	Belkhir et	
			Enteromorpha sp.				Salem 1981	
			Chaetomorpha sp.				Stirn 1968	

Au **Sénégal**, le Centre de Recherche Océanographique de Thiaroye évalue les dépôts d'ULVA et de CLADOPHORA, échoués sur les 25 km de côtes séparant Dakar de Rufisque, à 50 000 tonnes et à 100 000 tonnes pour la zone comprise entre Mbour et Joal (KIRSCHE et VIAUD 1983 ; MOLLION, 1983).

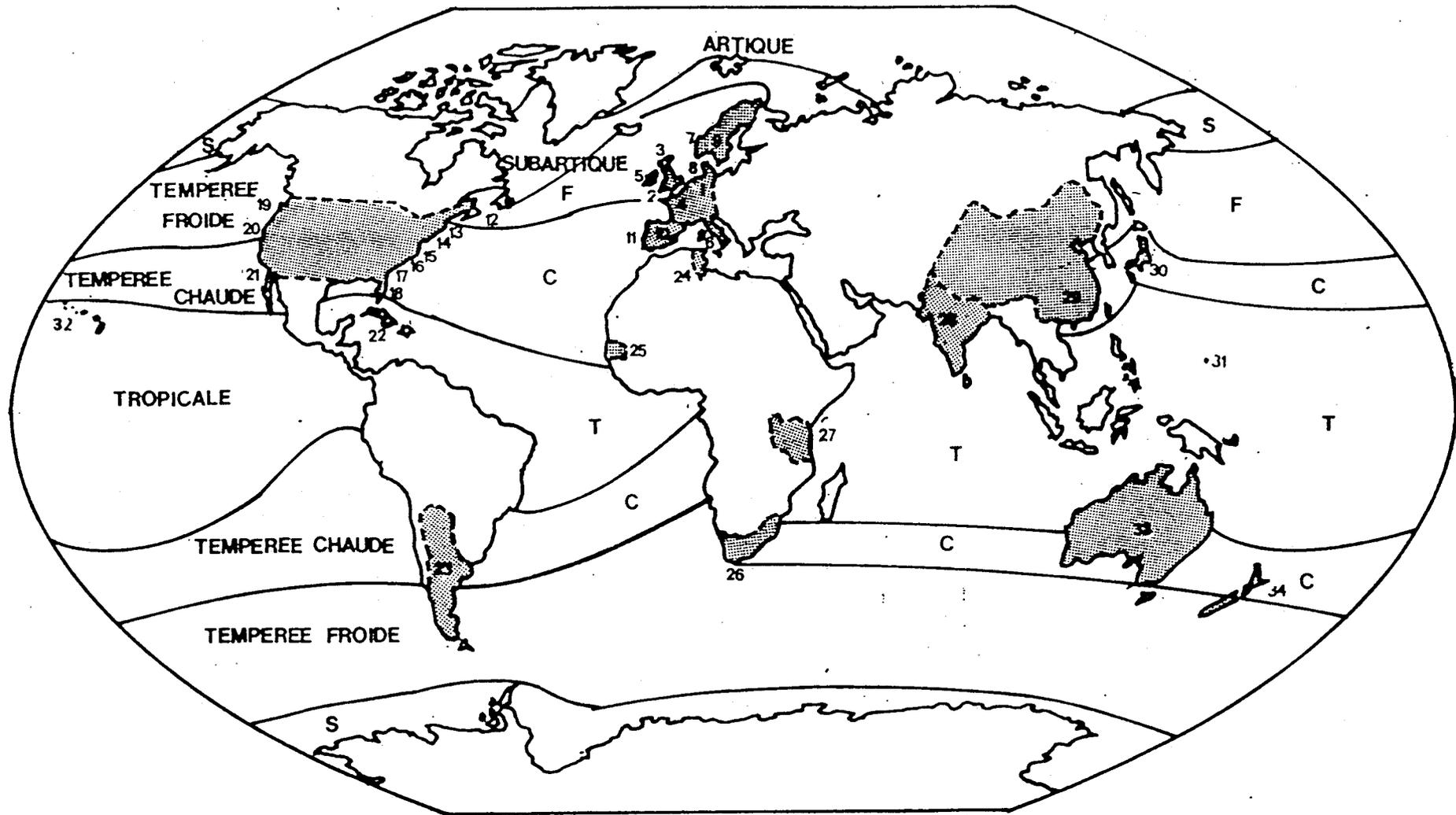
Dans la lagune de Tunis (STIRN, 1968), ULVA, ENTEROMORPHA et CHAETOMORPHA constituent l'essentiel des échouages. La production effective d'ulves s'élève à 5 000 T (densité 1 Kg/m<sup>2</sup>).

En **Afrique du Sud**, le développement excessif des macrophytes sur le littoral pose également le problème de la qualité de l'eau et de la nature des apports terrigènes en mer. Cet état de fait a amené les autorités gouvernementales à limiter la concentration en ortho-phosphate dissous à 1 mg/l (exprimé en P), dans les rejets domestiques et industriels (GROBLER et SILBERBAUER, 1985).

#### I.12 Conditions favorisant le développement de macroalgues

##### I.121 Le biotope

Les proliférations algales, essentiellement d'algues vertes et rouges, apparaissent comme le symptôme d'une perturbation du milieu. Les années 1960-1970 marquent les débuts véritables de ce phénomène, limité jusqu'alors à un nombre très réduit de localités. Ces manifestations n'ont cessé depuis de croître d'année en année et c'est donc aujourd'hui plus de 25 pays qui sont touchés de par le monde (Figure 1). Face à la pollution de l'écosystème, le milieu réagit en produisant de la biomasse. On observe ainsi une corrélation entre le degré d'eutrophisation et la prolifération des algues (LEVINE, 1980).



- |               |              |                   |                      |                    |                      |
|---------------|--------------|-------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| 1. ALLEMAGNE  | 6. ITALIE    | ETATS UNIS        | 16. CAROLINE DU NORD | 22. CUBA           | 29. CHINE            |
| 2. ANGLETERRE | 7. NORVEGE   | 12. MASSACHUSSETS | 17. CAROLINE DU SUD  | 23. ARGENTINE      | 30. JAPON            |
| 3. ECOSSE     | 8. HOLLANDE  | 13. RHODE ISLAND  | 18. FLORIDE          | 24. TUNISIE        | 31. ILE DE GUAM      |
| 4. FRANCE     | 9. SUEDE     | 14. CONNECTICUT   | 19. WASHINGTON       | 25. SENEGAL        | 32. HAWAI            |
| 5. IRELANDE   | 10. ESPAGNE  | 15. NEW YORK      |                      | 26. AFRIQUE DU SUD | 33. AUSTRALIA        |
|               | 11. PORTUGAL |                   |                      | 27. TANZANIE       | 34. NOUVELLE ZELANDE |
|               |              |                   |                      | 28. INDE           |                      |

Figure 1: DISTRIBUTION GEOGRAPHIQUE DES PROLIFERATIONS ALGALES

L'algue tend à purifier le milieu en pompant l'excès de nutriments et en accumulant certains toxiques. L'épuration apparaît alors comme la fonction première de ces développements excessifs. Ceux-ci se font d'une manière sélective selon le degré de tolérance de l'algue à la pollution. On assiste ainsi à une compétition pour le substrat, tendant peu à peu vers une situation de quasi monopole pour les espèces les plus résistantes. Il faut noter également que le phénomène est d'autant plus remarquable qu'il y a concomitance entre le problème d'eutrophisation et les conditions particulières d'environnement (vents, courants, faible taux de renouvellement des eaux, ...)(Figure 2). L'effet de dilution des sels nutritifs et des rejets chimiques est d'autant plus réduit que la configuration même des lagunes facilite le piégeage de ces éléments, dû aux modes de circulation séparées des masses d'eaux lagunaires et marines. Ces zones, généralement de faibles profondeurs, permettent un réchauffement rapide des eaux et une importante activité photosynthétique.

Les zones d'accumulation sont, quant à elles, fortement dépendantes des caractéristiques hydrologiques locales et/ou des conditions météorologiques. Par l'action conjuguée des vents et des courants, les algues en dérives s'échouent sur le littoral en formant des cordons d'échouages, s'étalant parfois sur plusieurs kilomètres de côtes (PONTAILLER, 1981). Ainsi, sur le littoral Nord-Bretagne, la courantologie Nord-Ouest à Sud-Est entraîne une accumulation des algues en dérives dans des baies comme celle de Lannion. Sur les côtes Sénégalaises, on observe une accumulation préférentielle au Sud des promontoires, due à une dérive générale Sud et des vents de secteur Nord soufflant entre

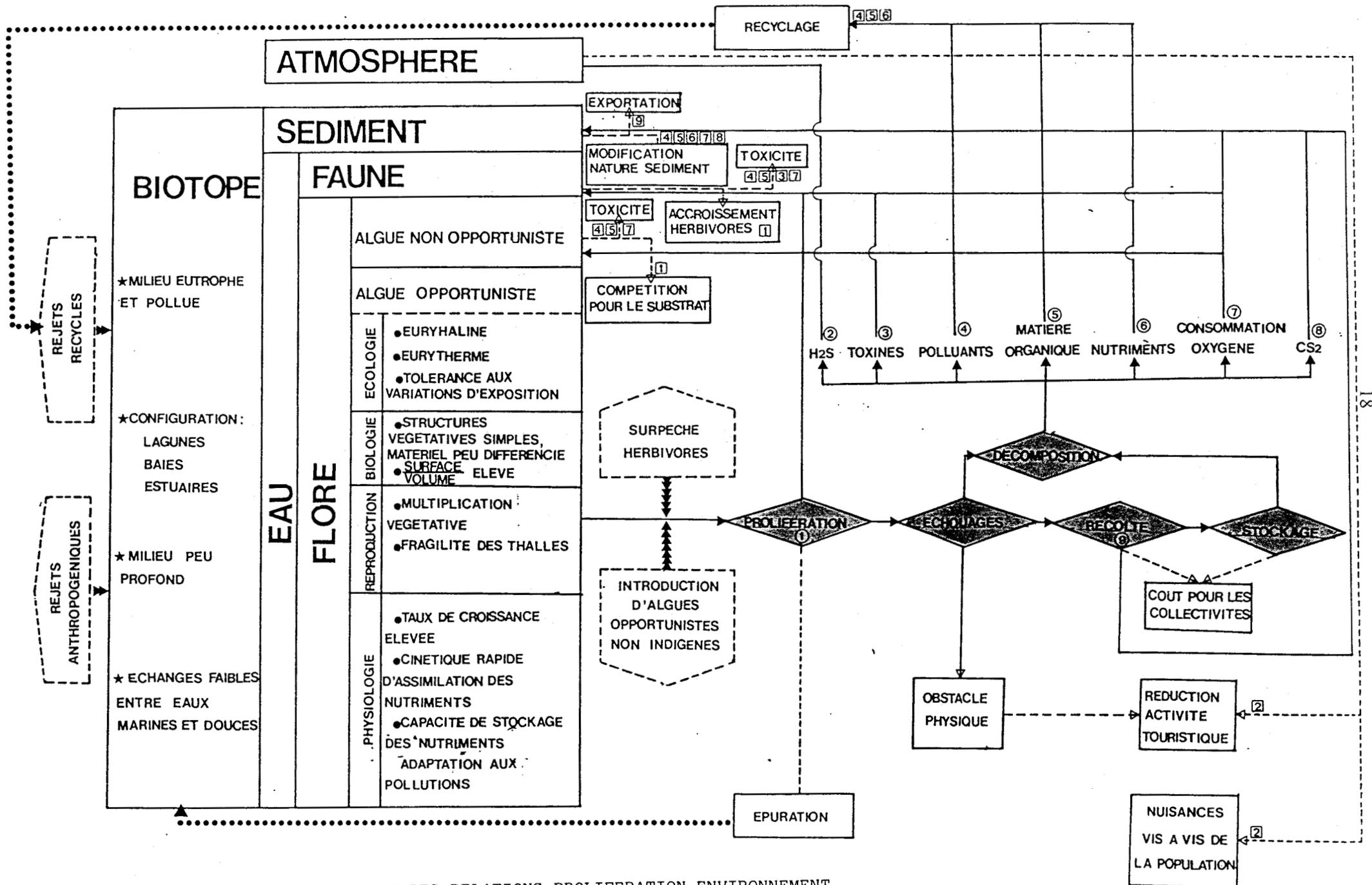


Figure 2 : SCHEMA SYNOPTIQUE DES RELATIONS PROLIFERATION-ENVIRONNEMENT

Décembre et Mai (GNINGUE et al., 1983).

#### I.122 L'algue

Quelque soit le genre d'algues incriminé, ULVA, ENTEROMORPHA, CLADOPHORA ou bien encore GRACILARIA, ces blooms possèdent un certain nombre de caractéristiques communes. Ces algues intertidales et cosmopolites supportent des fluctuations importantes des conditions d'environnement. Elles constituent ainsi l'essentiel de la flore des milieux saumâtres du fait de leurs tolérances aux variations des conditions de salinité, de température et de lumière (MOHSEN et al., 1972). Elles colonisent et se concentrent préférentiellement dans les zones où subsiste une humidité permanente. La cinétique rapide d'assimilation des nutriments ainsi que leur capacité à les stocker et d'en disposer par la suite, permet au matériel de survivre et de maintenir une certaine activité lorsque les conditions d'environnement deviennent plus difficiles. Les structures végétatives sont généralement constituées d'une à deux assises de cellules. Compte tenu de la différenciation cellulaire, l'édification du matériel végétal est simple et rapide. Leurs facultés de propagation par voie végétative jouent certainement un rôle primordial dans le développement de la phytomasse. La fragilité des thalles à l'action des vagues et des courants favorise ce type de multiplication. Les périodes de prolifération dans les eaux tempérées froides ou chaudes sont généralement observées au cours de l'été. A cette période, les températures et l'activité photosynthétique y sont maximales. Dans les eaux tropicales comme en Inde ou en Tanzanie, les blooms sont par contre remarquables en hiver, coïncidant avec une diminution de la température.

Ces algues sont capables de s'adapter physiologiquement à

différents stress (pollutions organiques et minérales), et de maintenir leurs stabilités biochimiques même dans des conditions défavorables (WILKINSON, 1963 ; BASSON et al., 1976) . Il a été montré lors des catastrophes de marées noires survenues sur les côtes bretonnes et anglaises, que 6 mois ont suffi pour que les ulves et les entéromorphes recolonisent le substrat (LEVINE, 1984). Les ULVACEES tolèrent des concentrations en DCO (Demande Chimique en Oxygène) supérieures à 3 ppm alors que les algues brunes en général ne supportent guère plus de 1,5 ppm (HIROSE, 1978). MARKHAM et al. (1980) indiquent même que des pollutions organiques sont, dans une certaine mesure, favorables à leurs croissances. Il semble que la production des ulves soit parfois liée à la présence d'acides aminés dissous, provenant d'effluents organiques (LITTLER et MURRAY, 1975). Dans le cas du Japon, un autre élément interfère avec le problème de pollution des eaux côtières : il y aurait eu introduction d'espèces étrangères et modifications de la végétation en ulves: ULVA fasciata stimulée par certains facteurs chimiques et profitant de capacités vigoureuses de propagation, aurait évincé l'espèce dominante indigène, ULVA pertusa (ARAZAKI, 1984). On rencontre actuellement en France un phénomène analogue avec le développement de SARGASSUM muticum. Le développement exhubérant des algues en quantités importantes dans leur nouveau milieu prend des proportions impressionnantes, bouleversant fondamentalement l'équilibre biologique. La surexploitation de certains poissons herbivores et brouteurs (Oursins, Littorines, ...) accentue également l'accroissement de la production primaire (KAUTSKY et al., 1986).

### I.13 Les nuisances sur l'environnement

#### I.131 Faune - Flore

La dégradation de l'équilibre chimique entraîne la rupture de l'équilibre biologique dans l'écosystème.

La prolifération de telle biomasse ne se fait pas sans provoquer des effets écologiques néfastes sur le biotope, même si dans certains cas, elle peut être considérée comme une source alimentaire supplémentaire en lui attribuant un effet favorable sur le développement des herbivores. LENANTON et al. (1985) notent en effet une augmentation des prises de poissons consécutive à l'accroissement de la biomasse en CLADOPHORA sp. et CHAETOMORPHA sp. Ces proliférations posent cependant des problèmes de fouling importants dans les zones aquacoles. Lorsque ces algues s'échouent ou que les conditions d'environnement deviennent défavorables, le matériel meurt, la dégradation s'amorce. C'est à ce stade que le problème des proliférations se pose en termes de nuisances. Bien que les associations entre macrophytes et animaux marins sont généralement considérées comme positives, JOHNSON et WELSH (1985) observent un effet de synergie sur la mortalité des crabes entre les faibles concentrations en oxygène dissous et les toxines produites lors de la dégradation des dépôts d'ULVA lactuca. D'autres exemples de toxicité ont été remarqué : la production de diméthyl sulfide chez ENTEROMORPHA (BASS BECKING et MAC KAY, 1956), ou bien encore celle de certains acides gras volatils isolés d'ULVA pertusa (FUSETANI et al., 1976). Ces effets pourraient avoir manifestement des conséquences fâcheuses dans les écosystèmes où la population d'ulves est très dense et les échanges avec le milieu marin très faibles.

En pleine eau, l'oxydation de la matière organique qui

suit l'état de surproduction entraîne une réduction de la teneur en oxygène. Les eaux côtières et les baies sont supersaturées en sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) (BANDY et al., 1982). Cette substance se forme en grande quantité dans les sédiments par les bactéries sulfito-réductrices, avant d'être oxydée par l'oxygène dissous. Dans ce sédiment, la flore aérobie est supplantée par les bactéries putréfiantes dont les produits métaboliques (H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>) peuvent provoquer des dégâts importants sur la faune benthique. Les zones aquacoles sont particulièrement sensibles, la décomposition de ces algues entraînant la mort des coquillages. Ainsi, la création de conditions d'anoxie due à l'oxydation de la matière organique et l'augmentation de la superficie des zones anaérobies que favorisent le faible taux de renouvellement et la stratification des eaux, peuvent aller jusqu'à entraîner la mort des animaux benthiques. On observe également dans certaines zones de pêche une diminution des captures de poissons. La sécrétion de toxines ou la production de toxiques minéraux ou organiques lors de la dégradation peuvent donc avoir des effets écologiques néfastes sur la faune et la flore. D'autres effets indésirables non directement liés à la toxicité peuvent également être observés. Dans les fjords norvégiens, la compétition pour le substrat et l'effet d'écran provoqué par les dépôts, réduisent fortement les chances de germination des populations originelles d'ASCOPHYLLUM nodosum (LOBBAN et al., 1985). TUBBS et TUBBS (1983) observent une relation de cause à effet entre la propagation des dépôts d'algues et le déclin de la population de certaines espèces d'oiseaux dans les environs de Langstone Harbor. Cette raréfaction serait due à l'incapacité des oiseaux à saisir leurs

proies à travers le dépôt. Ce fait est cependant contesté par SOULSBY et al. (1983).

#### I.132 Eau - Sédiment

La géochimie des écosystèmes côtiers est intimement liée à la production, à la décomposition et à la sédimentation de la matière organique. Les macrophytes marins, fixant de grandes quantités de carbone dans leurs substances organiques, constituent un apport de matière carbonée non négligeable dans le milieu, lors de leur dégradation. Cette accumulation de détritrus modifie la dynamique des nutriments dans l'écosystème et altère la nature même du sédiment, transformant parfois le sédiment sableux en une boue organique. La dégradation de ces détritrus jouant un rôle primordial dans la production de matière dissoute et notamment dans le recyclage de l'azote, du phosphore et des métaux. En Bretagne, le flux potentiel polluant des 50 000 m<sup>3</sup> d'ulves peut-être estimé à 2 000 T de DCO, 40 T d'azote et 10-15 T de phosphore. Ces chiffres donnent bien la mesure du problème de pollution posé par la dégradation de ces algues sur la qualité de l'environnement. Cette décomposition entraîne par ailleurs une inversion du gradient de concentration en nutriments dans le sédiment. Aux quantités importantes d'azote et de phosphore d'origine anthropogénique, s'ajoutent donc celles qui naturellement proviennent de la décomposition des dépôts, entretenant l'état d'eutrophisation. Les éléments azotés et phosphatés ainsi rejetés sous formes inorganiques dissoutes, sont potentiellement utilisables pour la croissance de nouveaux plants. On peut apparenter cet effet fertilisation à celui de l'engrais vert en agriculture. La production de biomasse constituant un stockage provisoire des nutriments. En Australie,

dans la baie de Peel Inlet, le recyclage des nutriments provenant de la dégradation de CLADOPHORA fournit près de 65 % de la quantité d'azote et de phosphore nécessaire au maintien de sa production (GABRIELSON et al., 1983).

En marge des problèmes posés par la prolifération et la décomposition de ces algues, l'élimination de ces nuisances provoque des exportations considérables de sédiments : le matériel généralement employé (type chargeurs publics) étant très peu sélectif (BRAULT et GOLVEN, 1983). Pour la seule baie de Lannion, les exportations de sable sont évaluées à environ 500 tonnes par saison. L'impact d'un tel trafic (2 000 rotations de camion) et de tels prélèvements sur les caractéristiques hydrologiques et écologiques n'ont pas encore été déterminé. Cependant, on conçoit fort bien que ces agressions de la couche superficielle du sédiment, zone d'intense activité, ne peuvent qu'être préjudiciables à la faune et à la flore présentes et accroître plus encore le déséquilibre écologique.

#### I.133 Atmosphère

Pollution de l'eau mais aussi pollution de l'air. En effet, la fermentation des polysaccharides soufrés libère des quantités importantes d'hydrogène sulfureux dans l'atmosphère. Cette odeur pestilentielle constitue une nuisance pour les populations locales et perturbe notablement l'activité touristique de ces régions. Ces émanations sont véritablement toxiques et agressives, comme en témoigne la détérioration des peintures à base de plomb utilisées pour le revêtement des maisons. La production d'hydrogène sulfureux est évaluée à 95 000 m<sup>3</sup> dans la ville de Tunis, la concentration moyenne dans l'atmosphère atteignant 3ml d'H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup> (STIRN, 1968).

#### I.14 L'impact sur l'économie locale

Le dernier aspect de nuisance est d'ordre économique. Le dynamisme de certaines de ces régions touchées est étroitement lié à l'activité touristique. Les difficultés d'accès aux plages (cordons), la présence d'algues dans les eaux, ainsi que la production nauséabonde d'hydrogène sulfureux, qui suit l'accumulation et la décomposition des algues vertes, obligent certaines collectivités à effectuer un ramassage systématique. Le bilan de ce ramassage est très coûteux : en 1986, la facture dépassait le million de Francs pour le seul département des Côtes-du-Nord (France). Il faut rajouter à ces considérations économiques la détérioration des revêtements muraux. Des services spécialisés assurent la récupération des dépôts. Les algues sont alors épandues dans les champs en tant qu'amendement ou bien encore stockées dans les décharges. Cette dernière solution ne constitue en fait qu'un simple transfert de pollution. On observe ainsi à proximité de ces sites de stockage une contamination des ruisseaux et des nappes phréatiques par la production importante de jus de liquéfaction fortement chargé en acides gras volatils.

#### I.15 Traitement a posteriori

A défaut d'un traitement en amont des proliférations, qui demande encore de nombreuses recherches et modifications, de réglementations et d'habitudes avant d'être possible, il y a donc lieu d'envisager un traitement post-récolte de ces algues. Différentes filières ont été étudiées par le Centre d'Etudes et de Valorisation des Algues, permettant d'éliminer dans sa quasi-totalité, les algues échouées quelque soit leur état de fraîcheur, c'est le cas notamment de la filière énergétique avec

la production de biogaz (BRIAND et MORAND, 1987), la filière agronomique avec l'incorporation des algues dans le cycle de fabrication des composts d'ordures ménagères . Les coûts de récolte et de transport représentant une charge importante pour les collectivités, il a été également mis au point des produits à plus haute valeur ajoutée tel qu'un prémix à base d'algues utilisé comme agent de pigmentation en aviculture ainsi qu'un compost d'ulves utilisé comme amendement organique (BRAULT et BRIAND , 1984).

## I.2 CONVERSION ENERGETIQUE

Les procédés de conversion utilisés pour transformer la biomasse en combustible font appel, soit à des traitements thermochimiques (voie sèche) comme la pyrolyse (STEINBERG, 1985) ou la gazéification (PIMENTEL, 1983 ; PANKHURST, 1983 ; BOYLES, 1986), soit à des traitements biochimiques (voie humide) comme la fermentation alcoolique (BLONDIN et al., 1983 ; DAUVRIN et al., 1985 ; ENNIS et al., 1986) ou la fermentation méthanique (BOURGEOIS, 1985).

De nombreuses ressources, très riches en matières organiques facilement biodégradables, peuvent être ainsi fermentées en anaérobiose pour conduire à la production de méthane. Les ressources algales utilisables sont de 2 types : les cultures énergétiques et les déchets. Dans les années 70, la crise pétrolière a provoqué un fort engouement pour l'exploitation des algues à productivité élevée à des fins énergétiques (SAUZE, 1977 ; SHOW, 1985). D'importants travaux relatifs à la digestion méthanique de la biomasse algale sont reportés dans la littérature. Ces études concernent aussi bien les algues microscopiques comme SPIRULINA maxima (SAMSON et

LEDUY, 1982) que les algues macroscopiques comme MACROCYSTIS pyrifera (KLASS et GOSH, 1977 ; FANNIN et al., 1982), LAMINARIA digitata (MANCLIÈRE, 1985), LAMINARIA saccharina (TROINO et al., 1976), SARGASSUM sp. (BIRD, 1987), GRACILARIA tikvahiae (HANISAK, 1981), ULVA sp. (RAO et al., 1980), ENTEROMORPHA intestinalis (SAUZE, 1983). Ces perspectives prometteuses en matière d'énergie ont amené la définition de grands projets de fermes marines (WILCOX, 1977) ; projets qui ont avorté par la suite en raison du contexte économique redevenu plus favorable aux énergies fossiles. Les études de fermentation méthanique ont, dès lors, subi une réorientation dans une optique de dépollution. Ce système de dépollution est déjà appliqué au traitement de nombreux déchets. Il s'agit de résidus agricoles (DHAVISES et al., 1985), de boues de station d'épuration (SCHWITZGUEBEL et PERINGER, 1987), d'ordures ménagères (ROCKEY et FORSTER, 1982), d'effluents agroalimentaires (VAN DEN BERG et KENNEDY, 1983), de déjections industriels (GOSH et al, 1983).

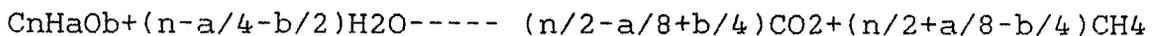
L'industrie de l'algue et notamment celle des colloïdes est également fortement productrice de déchets. La fraction organique non utilisée dans le processus de fabrication représente plus de 50 % du matériel organique initial. On peut estimer ainsi la production mondiale de résidus organiques issus de l'industrie des colloïdes à 40-50 000 T. La fermentation méthanique en phase de pré ou post extraction a donc été proposée dans les processus de fabrication des alginates (CARPENTIER, 1986), des carraghénanes (KING et al., 1985) et des agars (RYTHER et al., 1978 ; BIRD et al., 1981) afin de valoriser ces déchets, l'effet recherché étant une économie d'énergie et une meilleure compétitivité au niveau de la filière.

L'algue verte ULVA sp., du fait des problèmes posés par sa prolifération, a fait l'objet de nombreux travaux. C'est sous l'aspect pollution - dépollution que nous avons abordé la fermentation d'ULVA sp. Cette fermentation, polluante lorsqu'elle est réalisée dans l'environnement, devient productrice d'énergie lorsqu'elle est contrôlée au sein d'un procédé de traitement par méthanisation. L'objectif principal vise pour l'essentiel à réduire la production de déchets et à le rendre le plus inoffensif possible.

### 1.3 PRINCIPE DE LA DIGESTION ANAEROBIE

#### 1.31 Processus microbiologiques et réactionnels

La méthanisation est un processus microbiologique qui vise à décomposer, en condition d'anaérobiose, des matières organiques pour produire un gaz combustible le biogaz, correspondant à un mélange en proportions variables de méthane (50 à 80 %) de dioxyde de carbone (20 à 50 %) et de sulfure d'hydrogène selon la réaction globale (GUJER et ZEHNDER, 1983).



Ce processus comporte une série de réactions biochimiques très complexes requérant la participation de nombreux groupes fonctionnels de microorganismes que l'on répartit entre les bactéries à métabolisme fermentatif, les bactéries acétogènes et les bactéries méthanogènes (MOSEY, 1983).

Les substrats de départ sont en majorité des biopolymères, (polysaccharides, protéines, lipides) que les microorganismes sont incapables d'assimiler directement (KLASS, 1984). Ainsi, les bactéries acidogènes secondées par des enzymes extracellulaires (dépolymérase) secrétées dans le milieu par certaines bactéries,

attaquent ces macromolécules, les transformant en fragments de poids moléculaires plus faibles (Figure 3). Cette première étape correspondant à l'hydrolyse de la matière organique, nécessite compte tenu de cette diversité de substrats, un grand nombre d'espèces bactériennes aérobies facultatives. C'est ainsi que les polysaccharides sont hydrolysés en oligosaccharides et monosaccharides, les protéines en peptides et acides aminés, les triglycérides en acides gras et glycérol et les acides nucléiques en hétérocycles azotés, ribose et phosphate inorganique.

Les sucres sont dégradés en pyruvate, en acétate, acides gras à longues chaînes, dioxyde de carbone et hydrogène. Les acides aminés et le glycérol sont dégradés selon le processus de la glycolyse en des produits finaux identiques mais selon un cheminement différent (HENZE et HARREMOES, 1983). La fermentation des monomères en acides organiques, hydrogène et l'ammoniaque va être effectuée par les bactéries acidogènes.

Le groupe des bactéries acétogènes constitue ainsi un groupe de transition entre les bactéries de la fermentation et des méthanogènes (ARAGNO, 1980). Après hydrolyse et glycolyse, certains métabolites de la fermentation sont directement assimilables, par les méthanogènes, d'autres ne le sont pas. Les bactéries acétogènes assurent alors la conversion des acides autres que l'acide acétique ainsi que les alcools en acide acétique et hydrogène.

Les bactéries méthanogènes, strictement anaérobies, assurent la production de méthane (MAH, 1982). Ces dernières sont de reproduction lente et restent très sensibles aux variations des conditions de milieu (pH, Température, ...). On distingue les bactéries acétoclastiques qui convertissent à l'aide d'enzymes

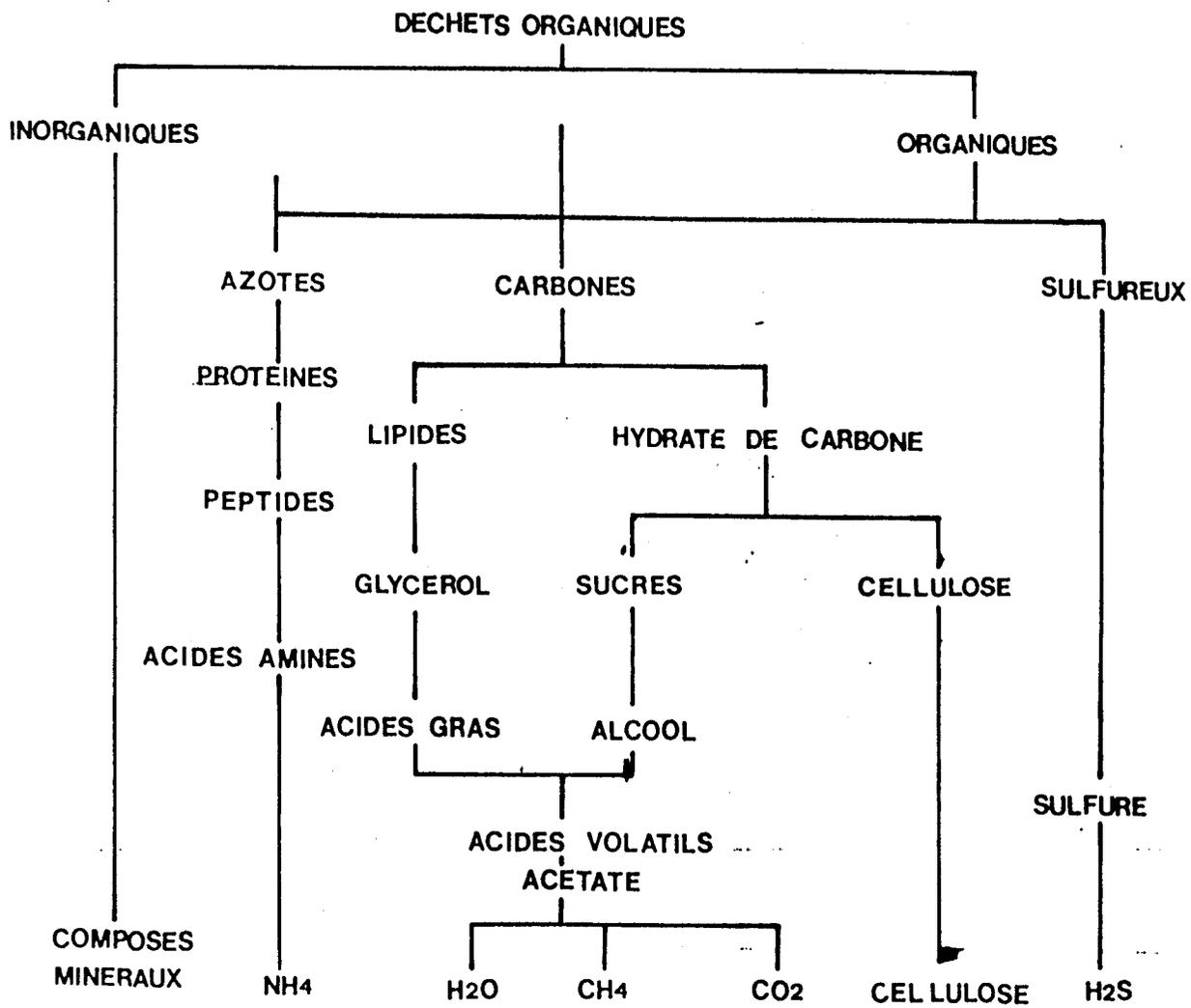


Figure 3. : Principales étapes du process de digestion anaérobie.

intracellulaires l'acide acétique en méthane et en dioxyde de carbone d'une part et d'autre part, les bactéries utilisatrices d'hydrogène réduisant le dioxyde de carbone en méthane (KIRSHOP, 1983).

Les possibilités réactionnelles sont quant à elles dépendantes d'un certain nombre de facteurs comme la composition du substrat et des métabolites produits ainsi que des conditions physiologiques et de milieu (FERRARA et al., 1984). L'association entre les différents groupes de bactéries est très étroite, profitant mutuellement des effets de leurs métabolismes respectifs. Les cinétiques des principales réactions de la fermentation méthanique se classent, généralement, de la manière suivante :  $V_h < V_m < V_a < V_A < V_{Mh}$  (Figure 4). L'hydrolyse constitue ainsi l'étape généralement limitante de la fermentation. Des prétraitements appropriés en phase hydrolytique peuvent améliorer les rendements et les cinétiques de fermentation.

### I.32 Conditions de fermentation

Les facteurs d'environnement d'importance critique concernent la température, le PH, la concentration en acides gras volatils, teneurs en éléments nutritifs essentiels et en substances toxiques.

#### Le PH

Le PH optimum des bactéries méthanogènes couvre une gamme de 6,8 à 8. Au dessous de 6,5 la digestion est inhibée et au dessous de 4,5 elle s'arrête (WALICHNOWSKI et LAWRENCE, 1982). En revanche, les bactéries acidogènes sont généralement un peu acidophiles (figure 5), son potentiel d'oxydoréduction se situe aux environs de - 300 - 450 mv.

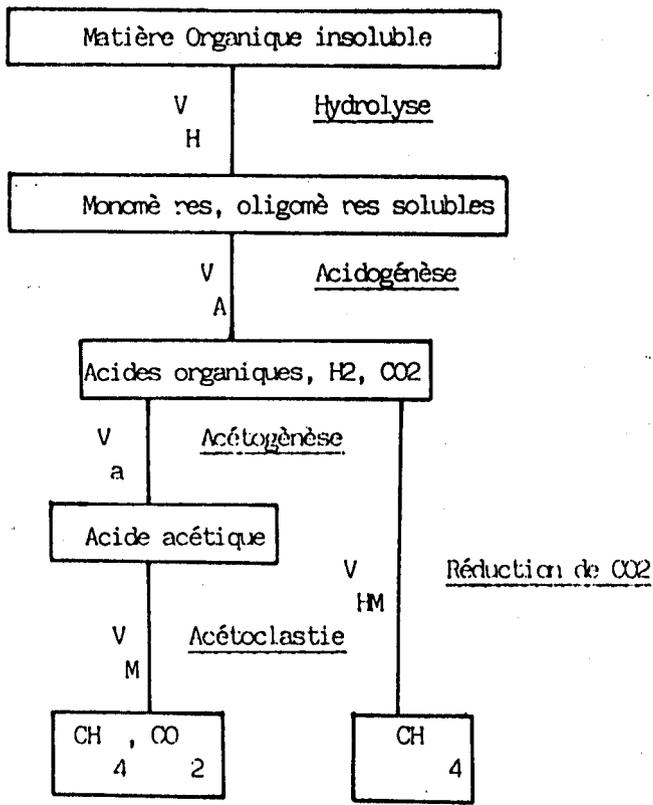


Figure 4. Les principales réactions et leurs constantes de vitesse. (Finck et Goma, 1983).

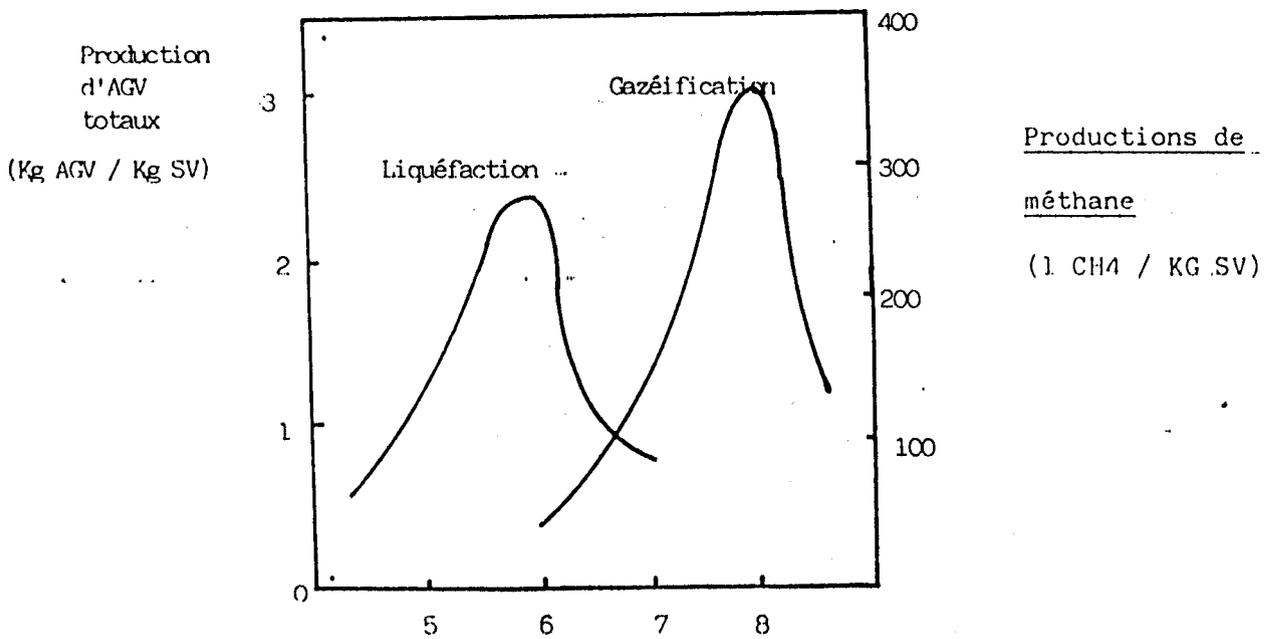


Figure 5.: PH optimum de liquéfaction d'un mélange d'ordures ménagères et de boues urbaines et de la gazéification consécutive ( d'après Broyard, 1983).

### Température

La digestion anaérobie peut se dérouler entre 4 et 60°C (ZEIKUS et WINFREY, 1976 ; RUGGERI, 1986). On distingue trois zones essentielles de température (WELLINGER et KAUFMANN, 1982) :

- psychophilie : 25°C
- mésophilie : 25-45°C
- thermophilie : > 45°C

Il y a en fait 2 types d'associations stables : l'une dans le domaine mésophile (optimum 35°C), l'autre dans le domaine thermophile (optimum vers 60°C) (SOYVERS, 1984). La plupart des réacteurs fonctionnent à l'optimum de la fermentation.

### Composition du substrat

Pour assurer un développement correct de la flore bactérienne, le milieu devra apporter sous une forme utilisable et dans des proportions adéquates, tous les éléments nécessaires à leurs croissances c'est-à-dire carbone, azote, vitamines et sels minéraux. Cependant, le rapport entre certains d'entre eux demande à être équilibré. C'est le cas notamment du rapport Carbone /Azote qui devra être inférieure à 30/1 pour être certain d'obtenir une bonne production en gaz.

### Substances inhibitrices

Le développement des bactéries méthanogènes nécessite des conditions d'anaérobiose strictes. En outre, des teneurs trop élevées en chlorure de sodium (DEBAERE et al., 1984), en nitrates, en sulfures (PARKIN et SPEECE, 1983), en hydrogène (VAN DEN BERG et al., 1980) et en ammoniacque (KOSTER et LETTINGA, 1983; PARKIN et al., 1983) ainsi qu'en certains toxiques minéraux (AHRING et WESTERMANN, 1983) et organiques (KIENE et CAPONE, 1984) peuvent avoir un effet inhibiteur sur la

méthanogénèse. Par ailleurs, il est nécessaire de maintenir également dans les fermenteurs, l'équilibre entre les bactéries de la fermentation et de la méthanisation en évitant les surcharges excessives, les baisses de température. Le contrôle du processus de fermentation empêche un déroulement trop rapide de la liquéfaction par rapport à la gazéification et donc une accumulation d'acides inhibant aussi les bactéries méthanogènes.

#### I.4 BUT DU TRAVAIL

Notre travail s'inscrit donc dans le schéma général du traitement des proliférations d'algues vertes en Baie de Lannion, zone où le ramassage en période estivale s'impose comme une nécessité et où le stockage en décharge non contrôlée ne constitue pas une fin en soi. Dans ce contexte, la méthanisation de ces algues est proposée en tant qu'opération d'épuration de la DCO. La production d'énergie et la valorisation agronomique des résidus faisant figure de coproduits.

En préalable aux travaux de fermentation, le screening analytique des ulves, de même que l'étude simulée de leurs taux et de leurs cinétiques de décomposition dans les cordons d'échouages permettront d'évaluer leur potentiel méthane, d'appréhender les problèmes de fermentescibilité ainsi que d'apprécier les problèmes d'environnement posés par leur décomposition.

Nous traiterons par la suite leur fermentation en système monophasique puis en système biphasique avec séparation des phases gazéification-liquéfaction (avec récupération naturelle ou forcée des jus de liquéfaction). L'objectif final étant de proposer le système d'épuration le plus compact, le plus fiable et le plus performant.

CHAPITRE 2

**MATERIELS & METHODES**

## II - MATERIELS ET METHODES

### II.1 MATERIELS

#### II.11 Les substrats

##### II.111 Les ulves

La position systématique de l'ulve est la suivante :

Phylum : CHLOROPHYTE

Embranchement : CHLOROPHYCEE

Ordre : ULVALE

Famille : ULVACEE

Genre : ULVA

Les ulves se présentent sous la forme d'un thalle violacé vert, fixé par un disque basal. La lame est orbiculaire et plus ou moins échancrée (BRAULT, 1983). L'ulve est une algue annuelle possédant un cycle digénétique isomorphe (GAYRAL, 1966). Elle se développe entre la zone à FUCUS vesiculosus et le niveau 2 m (KOPP, 1977). Elle vit généralement fixée sur des fonds rocheux ou sablorocheux, mais elle peut cependant continuer à se développer même détachée de son substrat.

Si, dans un premier temps, cette ulve des marées vertes avait été identifiée comme ULVA Lactuca, il paraît certain aujourd'hui qu'il n'en est rien et que l'espèce incriminée dans ce phénomène ne figure pas parmi les 8 espèces indigènes recensées par HOCKSEMA et VAN DEN HOECK (1983). Des travaux sont actuellement en cours au CEVA pour élucider ce point. Le matériel utilisé dans les différentes expérimentations provient des Ulves de "marées vertes" de la baie de Lannion (Côtes du Nord).

##### II.112. Les jus de liquéfaction

Ce sont les jus provenant de l'hydrolyse et de la

fermentation acidogène lors du stockage de l'algue sur une aire étanche ou en silo.

#### II.113. Les filtrats

Ce sont les jus provenant toujours de l'hydrolyse et de la fermentation acidogène mais extraits mécaniquement.

#### II.12 Fermenteurs acidogènes

Par analogie avec les fermenteurs acidogènes utilisés dans les fermentations biétagées, nous appellerons fermenteurs anaérobies les aires ou silos dans lesquels se font l'hydrolyse et l'acidogénèse.

Deux fermenteurs de conception différente ont été utilisés :

Le premier type de réacteur correspond à une simple cuve de stockage. Au cours de l'hydrolyse, un système de drains et la pente du fond de la cuve assurent l'écoulement des jus (Figure 6a).

Un dernier drain, situé sur le fond de la cuve, permet leur évacuation vers une première fosse où s'effectuent les prélèvements. Un compteur, placé sur le circuit, permet de quantifier la production journalière. Ils sont par la suite acheminés vers une fosse de stockage terminale (Figure 6c).

Deux modules de ce type ont été réalisés. Leur volume utile est de 30 m<sup>3</sup> pour l'un (surface bétonnée 23 m<sup>2</sup>, hauteur 1,3 m) nommé C et de 416 m<sup>3</sup> pour l'autre (surface banchée 208 m<sup>2</sup>, hauteur 2 m). Ce dernier matériel a permis de réaliser un prétraitement à grande échelle.

Le second type de réacteur se présente sous la forme d'un silo à ciel ouvert (Figure 6b). L'écoulement des jus se fait par gravité à travers le dépôt. Un orifice situé à la base du

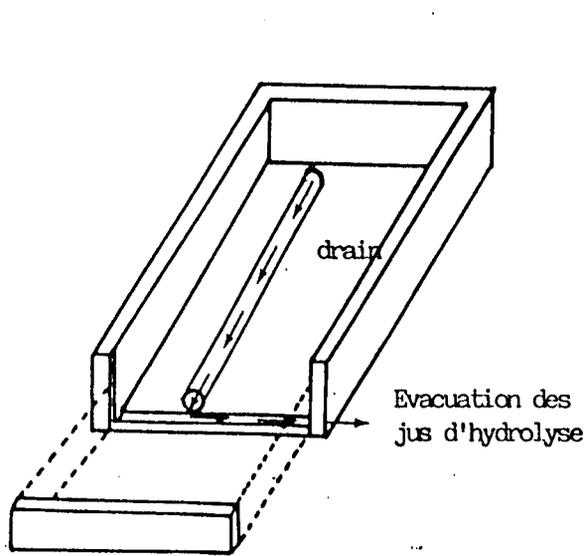


fig. 6a.

Ecoulement des jus d'hydrolyse par percolation

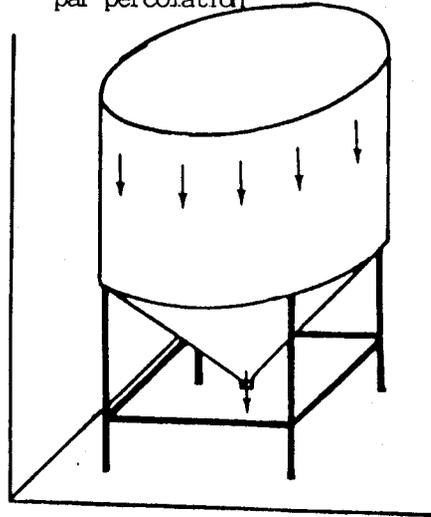


fig.6b

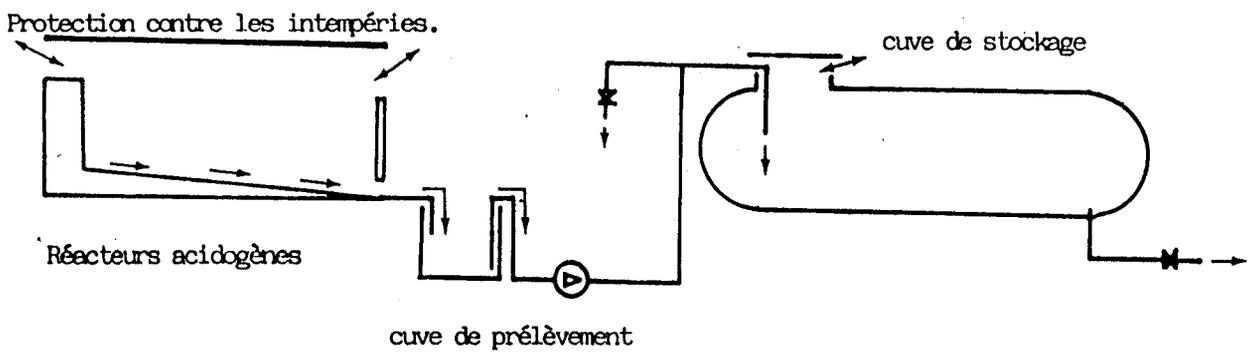


Figure.6c

Figure. 6 : Réacteurs acidogènes : 6a - de type cuve  
 6b - de type silo  
 6c - schéma synoptique de l'installation.

silo permet de les recueillir. La production est également quantifiée quotidiennement. La capacité utile des réacteurs "silo" nommés F et S respectivement égale à 0,22 m<sup>3</sup> (surface 0,26 m<sup>2</sup>, hauteur 0,85 m) et 5 m<sup>3</sup> (surface 3 m<sup>2</sup>, hauteur 2,68 m).

La fermentation acidogène est réalisée à l'air libre et à température ambiante.

## II.13. Fermenteurs méthanogènes

### II.131. Discontinu

Lors du traitement en discontinu, l'alimentation se fait sporadiquement. Le cycle se passe de la façon suivante :

- remplissage du fermenteur
- fermeture hermétique
- digestion
- ouverture du fermenteur lorsque la production de biogaz décroît.

Le substrat est totalement immergé dans un pied cuve issu de fermentations ultérieures (Figure 7a). Le volume utile du réacteur est de 30 l. La température est maintenue à 35 ° comme pour les autres fermenteurs.

### II.132. Infiniment mélangé

Le substrat à méthaniser est introduit régulièrement dans le digesteur. Le volume de fermentation (30 l) est brassé en permanence par recyclage du liquide (Figure 7b).

### II.133. Lit fixé

L'effluent passe selon un flux vertical ascendant à travers un lit bactérien (Figure 7c). Ce système, en permettant aux bactéries de se fixer sur un support inerte (gaine électrique en PVC) garnissant l'intérieur du fermenteur, accroît

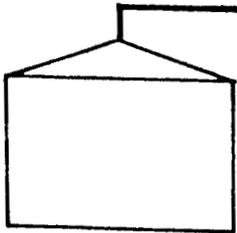


Figure. 7a

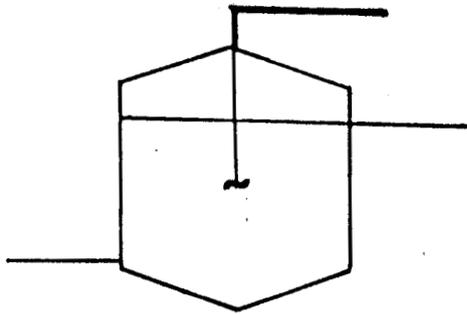


Figure. 7b

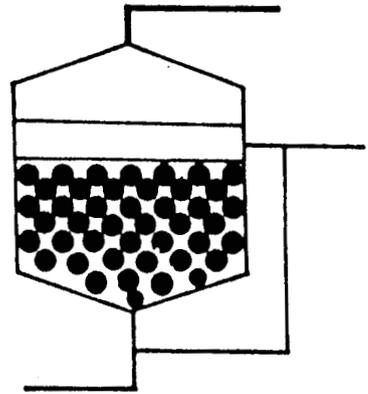


Figure. 7c

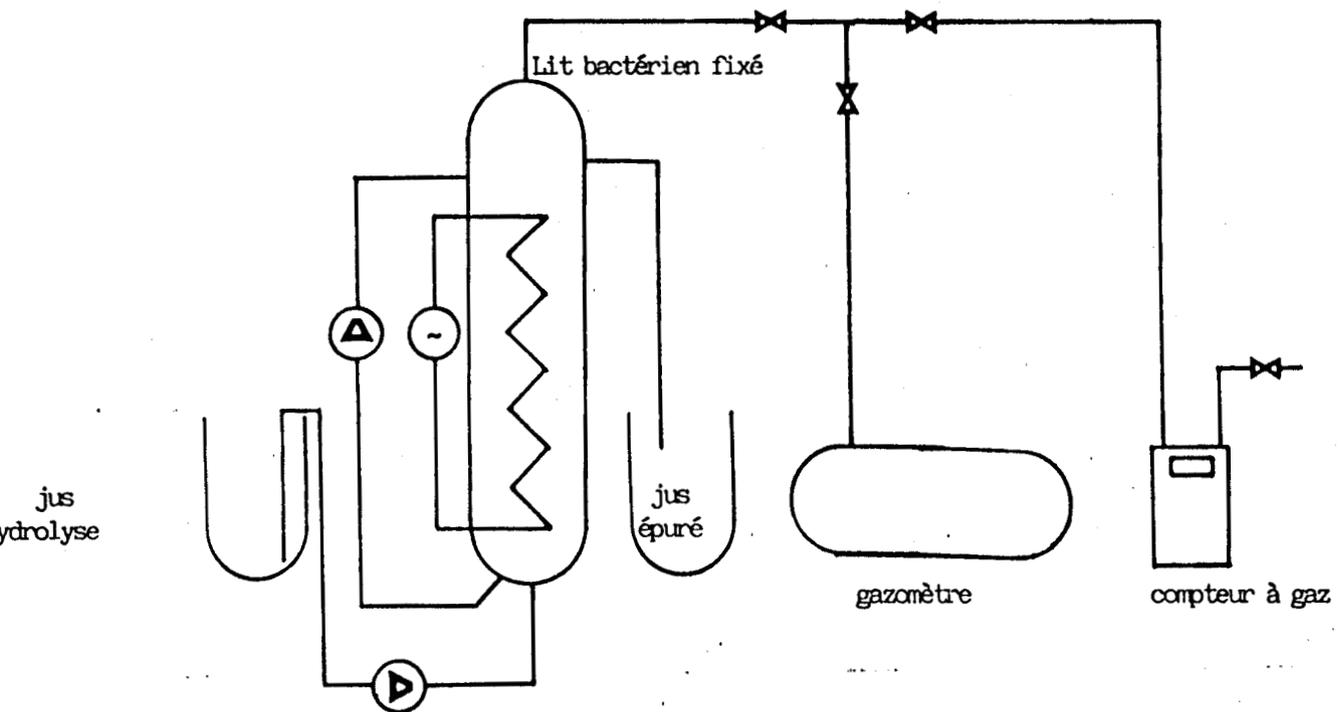


Figure 7d

Figure 7 : - Réacteurs méthanogènes :

7a: Discontinu

7b: Infiniment mélangé

7c: Lit bactérien fixé upflow

7d: Schéma synoptique de l'installation

considérablement la concentration en microorganismes actifs, ce qui est favorable en d'autres termes au traitement d'effluents chargés. La capacité utile du réacteur est de 12,6 l. Un recyclage permanent des jus d'hydrolyse au sein du réacteur assure une bonne homogénéisation de la température dans la colonne. Un gazomètre et un compteur à gaz viennent compléter les différents montages (Figure 7d).

#### II.14. Matériel de séparation solide/liquide

##### II.141. Presse à plateau (laboratoire)

L'élément filtrant est une plaque en acier à trous de 2 mm sur laquelle repose une toile métallique à maille de 200  $\mu\text{m}$  (Figure 8). La pression hydraulique peut être fixée par l'opérateur dans un domaine de 0 à 100 b, environ ce qui équivaut, compte tenu des caractéristiques géométriques de la presse, à une pression s'exerçant sur la matière pressée de 0 à 50 b. La surface du piston est de 320  $\text{cm}^2$  (160 x 200 mm). La matière étant saturée en liquide, une certaine quantité de ce liquide tend à s'écouler librement. Il y a donc, dans un premier temps, une phase de filtration sous pression atmosphérique. Après cette phase, on fait descendre le piston. Lorsque le jus commence à s'écouler, on assiste à un pressage à vitesse constante. Ensuite, la résistance spécifique du gâteau augmentant fortement, la vitesse de pressage décroît et la pression augmente jusqu'à la valeur maximale fixée par l'opérateur. On a alors un pressage à pression constante.

##### II.142. Centrifugeuse de laboratoire

L'expérimentation est réalisée avec une centrifugeuse CENTRIKON H401 (Kontron). La séparation se fait dans des flacons la périphérie (Figure 9). Sous l'action de la force centrifuge, les particules lourdes décantent et se déposent contre la paroi

de 500 ml. L'accélération maximale pouvant être atteinte est de 14 725 g.

#### II.143. Centrifugeuse (GUINARD)

La suspension à traiter est introduite par une tubulure fixe dans un distributeur tournant qui la répartit vers la périphérie (Figure 9). Sous l'action de la force centrifuge, les particules lourdes décantent et se déposent contre la paroi intérieure du bol. Elles sont râclées par une vis convoyeuse et acheminées en continu vers le cône. Les sédiments compactés dans le cône sont évacués par des orifices. L'alimentation continue pousse le liquide qui s'évacue par les déversoirs.

#### II.144. Presse à vis (SPEICHIM 1000 et TASSTER)

Les presses continues Speichim et Tasster sont équipées d'une vis sans fin assurant la double fonction d'alimentation et de pression (Figure 10). La section de l'orifice de sortie des produits essorés peut varier par déplacement axial d'un cône obturateur. En dessous de l'orifice de sortie, un nez poreux permet d'assécher au maximum le résidu en facilitant l'écoulement des jus en sortie de presse (presse Tasster uniquement). La presse Tasster exerce également en cours d'extraction un auto pressage qui, combiné à la contre-pression appliquée sur le vérin de sortie, peut atteindre 30 bars suivant la texture du produit. La pression exercée par la presse Speichim est limitée à 1,5 bars.

#### II.145. Filtre à bande presseuse (Exofort Guinard)

La filtration se fait en deux temps : dans une première phase, la boue est pressée dans un étage moyenne pression, un module haute pression parfait le pressage.

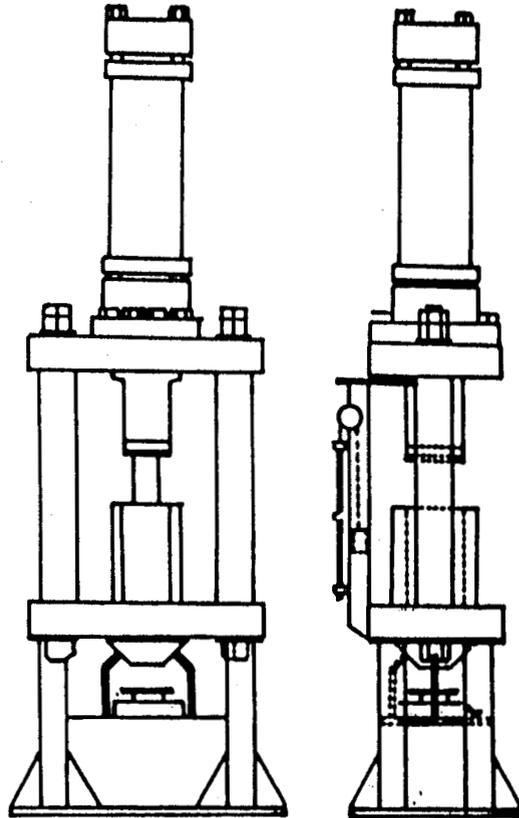
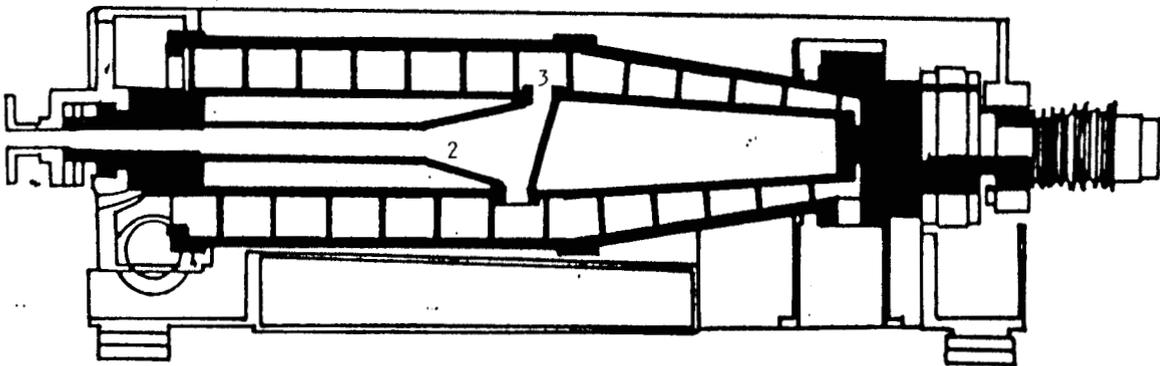
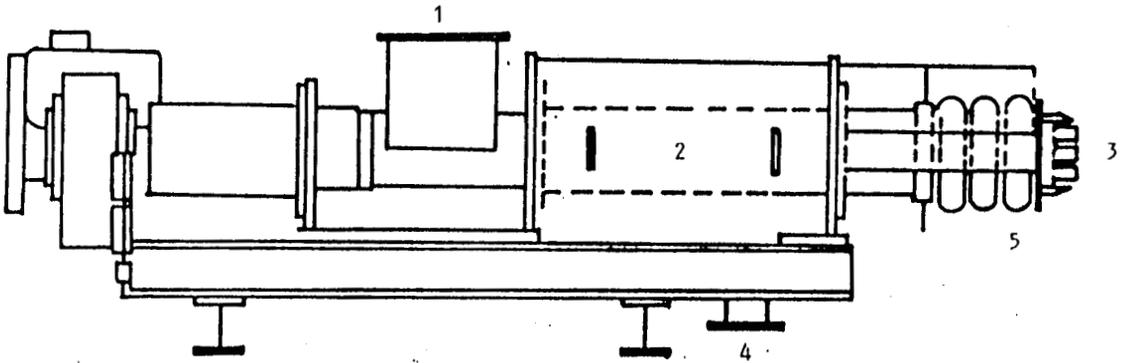


Figure.8 : Presse à plateau



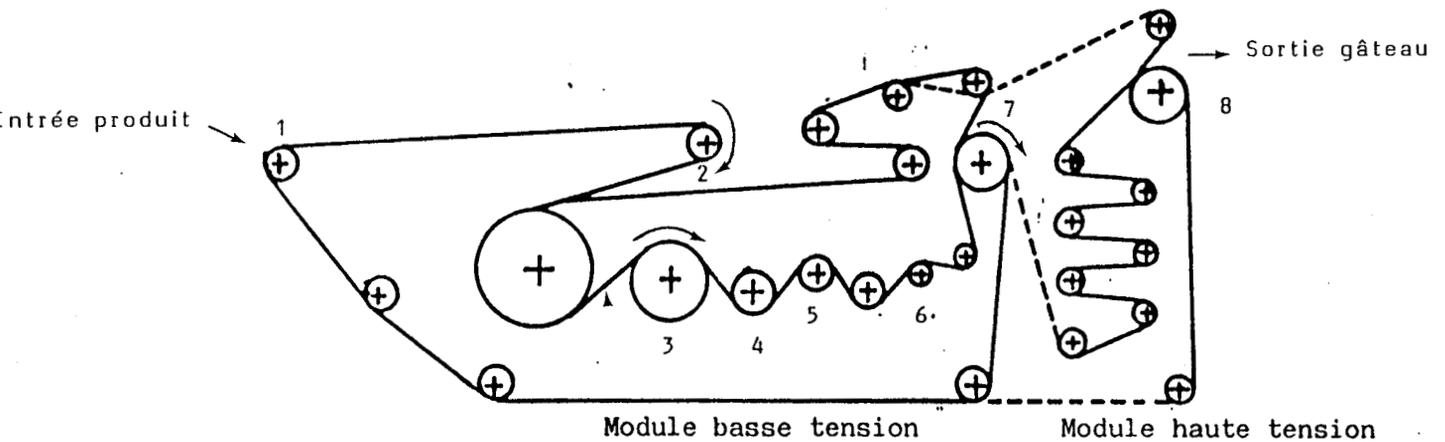
1. Entrée boue
2. Distributeur tournant
3. Vis convoyeuse
4. Sortie gateau

Figure 9. : Centrifugeuse



1. Entrée boue
2. Cage de filtration
3. Cone obturateur
4. Sortie filtrat
5. Sortie gateau

Figure 10 : Presse à vis.



1. Entrée boue
2. Toiles filtrantes
3. Rouleau à trous
4. Rouleau plein
5. Rouleau de tension des toiles (4)''
6. Rouleau moyenne pression
7. Rouleau d'entraînement
8. Tapis évacuation du gateau

Figure 11.: Filtre à bande presseuse

La boue est déposée sur un module d'égouttage (Figure 11). Après égouttage, la boue est prise entre deux toiles et progressivement comprimée par un rouleau recouvert de Tés cintrés facilitant l'évacuation des filtrats sur les côtés, puis par un rouleau à trous, un rouleau plein, un rouleau de tension, 3 rouleaux moyenne pression et enfin un rouleau d'entraînement où les toiles se séparent et libèrent la boue qui tombe sur un tapis d'évacuation. Deux racleurs détachent les particules de boue attenantes aux toiles. Le lavage des toiles est assuré par 2 rampes.

#### II.146. Filtre à membrane (Hyperpresse - Générale Sucrière)

L'Hyperpresse est l'association de deux techniques : du pressage multicouche et de la presse radiale à membrane (Figure 12). Le pressage radial d'un gâteau cylindrique est réalisé par l'enroulement sur une bobine d'une toile chargée de boues.

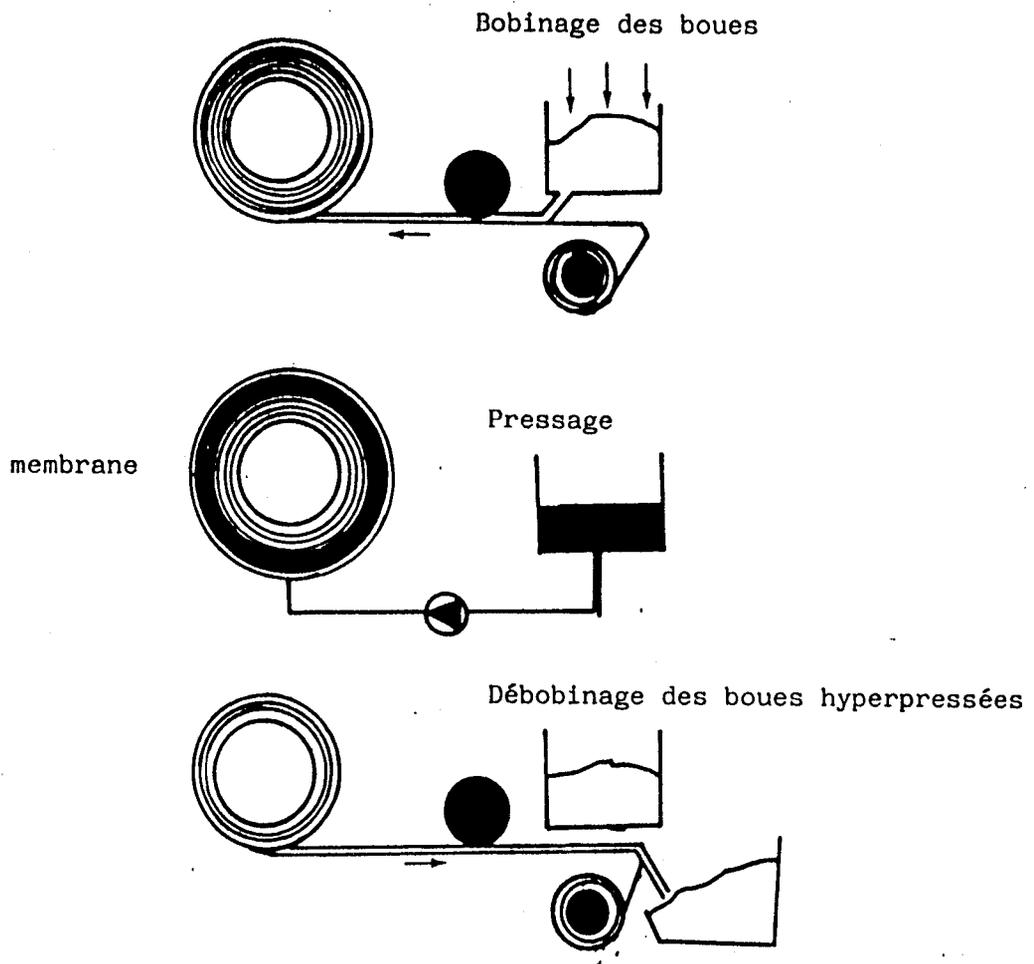
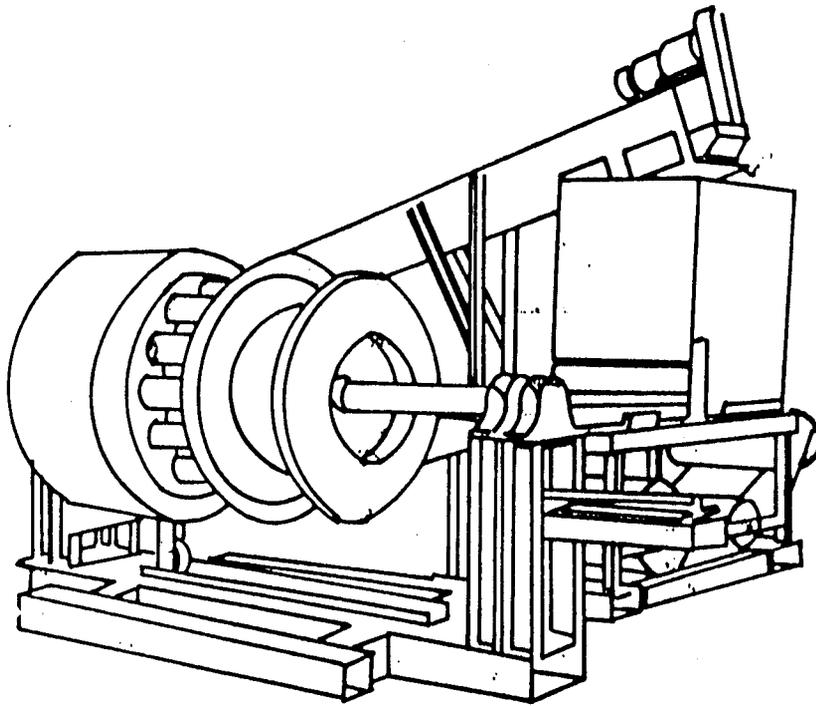


Figure 12. : Filtre à membrane

## II.2. METHODES ANALYTIQUES

Les analyses sont réalisées sur quatre types de substrat : les algues, les gâteaux de pressage, les effluents et le biogaz. Les valeurs présentées pour les algues, les gâteaux et les effluents correspondent généralement à la moyenne de 6 analyses, sauf spécifications contraires.

### Matière sèche (MS)

L'échantillon est séché à 105°C dans une étuve jusqu'à poids constant, puis pesé. Le résultat est exprimé en quantité de matière sèche (g) par rapport à 100 g de produit frais.

### Matière en suspension (MES)

L'échantillon est centrifugé sous une accélération de 17 000 g pendant 10 mn. Le culot est séché à 105°C avant d'être pesé. Le résultat est exprimé en grammes de matière sèche par litre.

### Matière organique (MO)

Elle est déterminée après passage de la matière sèche au four à 600°C durant 8 heures. La matière détruite correspond à la matière organique. Le résultat est exprimé en gramme de matières organique pour 100 g de matière sèche.

### Demande Chimique en Oxygène (DCO), (SWITZENBAUM et PAUSE , 1983)

L'analyse de la DCO est faite selon la méthode de SWITZENBAUM et PAUSE (1983) par de l'acide chlorhydrique.

### Dosage des oses

Les oses sont dosés par chromatographie en phase gazeuse après les avoir transformés en acétates d'altidol.

Chromatographie en phase gazeuse :

Colonne en verre, phase SILAR 9 C

Support chromosorb WAW.

### Acides uroniques

La détermination des acides uroniques est effectuée par colorimétrie selon la méthode développée par BLUMENKRANTZ et ASBOE-HANSEN (1973). Les acides uroniques en milieu acide sulfurique/Tetraborate et à chaud (100°C) développent avec le metahydroxydiphenyl une coloration rose. L'absorbance est lue à 520 nm.

#### "Lignine", "cellulose" et "hémicellulose"

Leurs teneurs sont déterminées par la méthode de VAN SOEST. (VAN SOEST, 1963 ; VAN SOEST et WINE, 1967). Le lauryl sulfate de sodium en milieu neutre permet de définir la quantité totale de parois cellulaires (Résidu NDF). Le bromure de cetyltriméthyl ammonium en milieu acide permet d'apprécier les teneurs en Lignocellulose (Résidu ADF). La cellulose est différenciée de la "lignine" par solubilisation à l'acide sulfurique.

L'hydrolyse acide est réalisée selon la méthode d'ENGLYST et al. (1983). La réduction des sucres et l'acétylation sont effectuées d'après la technique utilisée par BLAKENEY et al. (1983).

#### Azote ammoniacal (NH<sub>4</sub>)

Après alcalinisation de l'échantillon frais (10 ml) par de l'oxyde de magnésium, l'ammoniac est entraîné par la vapeur d'eau.

Le distillat est recueilli dans 10 ml d'acide sulfurique (N/10). L'excès d'acide sulfurique est titré par une solution de soude (N/10).

#### Dosage d'acides gras volatils

Les acides gras volatils sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. Les jus sont centrifugés à 20 000 tours/minute pendant 20 mn (4 X 30 ml). Dans un ballon rodé de 500 ml, à 25 ml d'échantillon, on ajoute 5 ml de sulfate de zinc (précipitation

des protéines) et de l'hydroxyde de baryum jusqu'à obtenir un pH supérieur à 12. On centrifuge à 2 000 tours/mn (4 x 30 ml) ; on concentre jusqu'à environ 1 ml au rotavapor ; on reprend l'échantillon par 25 ml d'éther ; on revient à pH 6, à l'aide d'une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4/H_2O$  : 50/50). Après congélation, on filtre le surnageant sur du papier whatman, séparateur de phases. Après déshydratation sur sulfate de sodium, une partie aliquote est injectée dans l'appareil. Colonne : chromosorb WAW 60/80 mesh, 10 % NPGS, 3 %  $H_3PO_4$ , traité DMCS.

#### Azote total selon Kjeldahl. (NTK).

L'azote total est dosé selon la méthode conventionnelle Kjeldahl.

#### Phosphore total.

Le dosage du phosphore par colorimétrie à 430 nm après formation d'un complexe phosphovanadomolybdate est réalisé d'après la procédure décrite par la CEE (1978).

#### Sodium et potassium.

L'échantillon est calciné au four à 600°C et les cendres sont mises en solution dans de l'acide chlorhydrique. La teneur en sodium et en potassium est déterminée par photométrie de flamme en présence de chlorure de césium et de nitrate d'aluminium.

#### Insoluble chlorhydrique (IC)

Le résidu de la mise en solution des matières minérales est calciné au four à 600°C pendant 8 heures. L'insoluble résiduel est pesé. Le pourcentage est exprimé par rapport au poids sec.

#### Chlorures.

Les chlorures sont précipités par du nitrate d'argent. La titration est réalisée par un titrimètre équipé d'une électrode Argent et d'une électrode de référence Hg/Hg  $SO_4$ .

### Métaux, Vitamines et Acides Aminés.

Les analyses sont réalisées par le laboratoire des AGF (rue Didelot - Paris).

### Alcalinité.

L'alcalinité est obtenue par titration des échantillons avec HCl jusqu'à pH 4,5 et 4,2. (BROUARD, 1983).

### Carbone.

Le carbone est déterminé par la méthode Anne. La matière organique est oxydée par une solution de bichromate de potassium. L'excès de  $K_2Cr_2O_7$  est titré par une solution de Sel de Mohr.

### Composition de Biogaz

Les concentrations en méthane et dioxyde de carbone sont mesurées à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse équipé d'un catharomètre (Appareil INTERSMAT IGC 16).

Le montage utilisé par BROUARD (1983) est repris. La séparation du  $CO_2$  est effectuée sur une colonne Silicagel. Le passage sur une colonne à tamis moléculaire permet d'identifier le méthane.

## II.3. ETUDE DES CINÉTIQUES DE DÉCOMPOSITION

JEWEL et MC CARTY (1971) présentent le matériel organique algal comme la composante de deux fractions : l'une biodégradable, l'autre réfractaire. La fraction réfractaire se définissant comme le matériel non biologiquement dégradable. Lors de la décomposition de l'algue, d'autres fractions organiques réfractaires peuvent être formées, provenant de la décomposition des organismes eux-mêmes.

Ainsi, après décomposition complète de l'algue, le matériel réfractaire restant sera composé à la fois de la fraction réfractaire des cellules algales et celles microbiennes.

La variation de la masse algale à un temps donné et une température donnée est considérée comme une fonction de 2 variables principales : la masse algale et la population des décomposants. Si on suppose que les décomposants se décomposent de la même façon que l'algue, le degré d'évolution de la matière organique dépendra aussi bien de la masse que de la quantité de matière organique dégradée.

Si nous considérons que le taux de décomposition est directement proportionnel à la masse présente biodégradable et celle précédemment décomposée, la fonction générale de décomposition pour un système algal peut être écrit comme suit :

$$(1) \frac{dM}{dt} = - k'' M_b M_d = - k'' M_b (M_1 - M)$$

M = Masse organique total au temps t

M<sub>b</sub> = " " biodégradable au temps t

M<sub>1</sub> = " " biodégradable initiale

M<sub>d</sub> = " " précédemment décomposée

K'' = coefficient du taux de décomposition du second ordre

La décomposition des algues se fait systématiquement en 2 temps. La première phase de courte durée dans notre cas correspond au développement de la population microbienne. Le maximum est probablement observé très rapidement dans le processus de décomposition. L'algue s'étant fortement dégradée, la flore microbienne régresse. Aussi à ce stade, la variation de la masse organique totale sera fonction principalement de la masse organique biodégradable totale, ce qui peut être décrit par une cinétique du premier ordre.

$$(2) \frac{dM}{dt} = - k' \cdot M_b$$

k' = coef du taux de décomposition du 1er ordre.

Les décomposants représentant une petite fraction de la masse M, peuvent être considérés comme quantité négligeable dans

le processus de décomposition. Le matériel non biodégradable peut être pris comme égal à  $f M_0$ , où  $f$  est la fraction organique réfractaire du matériel algal ( $M_0$ ) plus une certaine quantité proportionnelle à la masse des décomposants présente au temps 0.

Ainsi, l'intégration de l'équation 2 devient :

$$(5a) \quad \log \frac{(M - f M_0)}{(M_0 - f M_0)} = -k' t$$

$$(5b) \quad \text{ou } M = (M_0 - f \cdot M_0) e^{-k' t} + f M_0$$

L'allure générale de la courbe de décomposition décrit une fonction exponentielle (Figure 13).

La constante  $k'$  est déterminée d'après la pente de la droite représentative de la fonction

$$\log \frac{(M - f M_0)}{(M_0 - f M_0)} \quad \text{en fonction du temps de décomposition (figure 14)}$$

A partir de cette formulation mathématique, nous déterminerons les fractions réfractaires et les taux de décomposition du carbone, de l'azote et du phosphore chez ULVA sp.

Chacune des 2 phases sera également décrite (Figure 3) suivant une équation linéaire du type :

$$Y_t = -k \cdot t + c$$

$Y_t$  = % de la matière initiale restant après  $t$  jours.

$k$  = taux de décomposition "linéaire"

$t$  = temps (jours)

$c$  = constante

Le coefficient de corrélation de ces équations est donné par  $r^2$ .

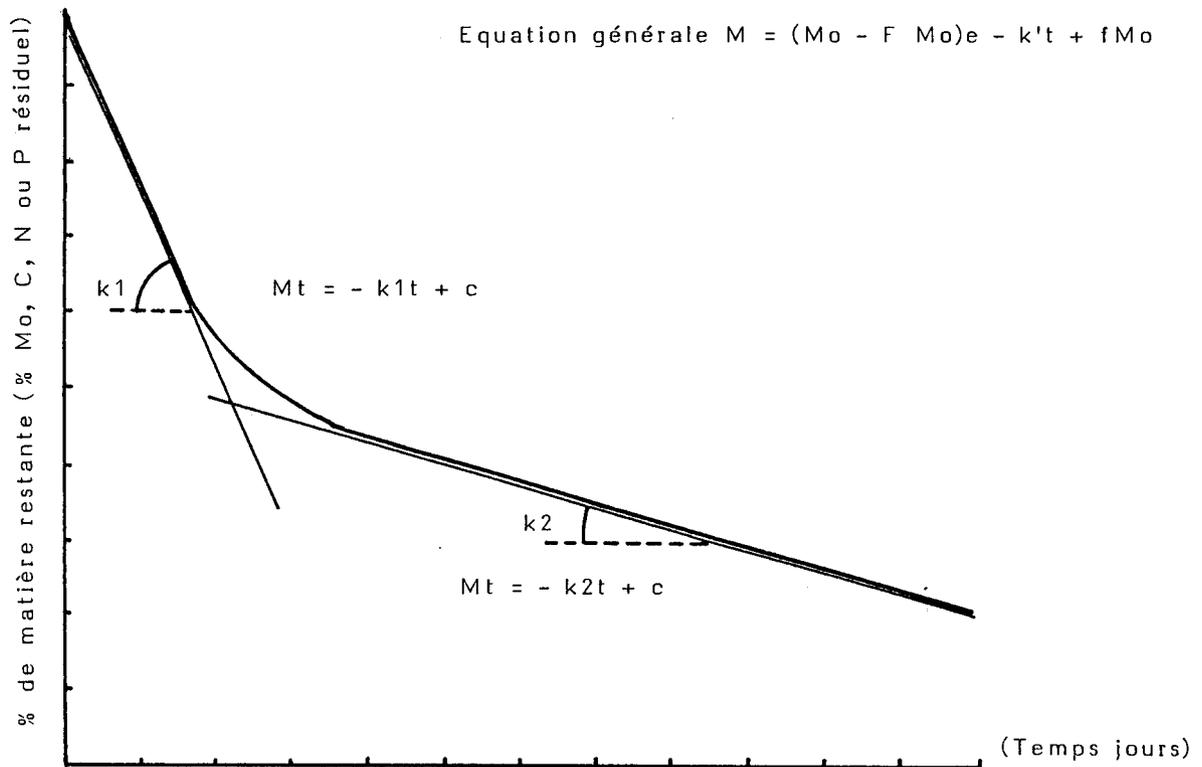


Figure 13 : Allure générale de la cinétique de décomposition du matériel algal lors de l'hydrolyse et détermination des constantes de décomposition "linéaire"  $k_1$  et  $k_2$ .

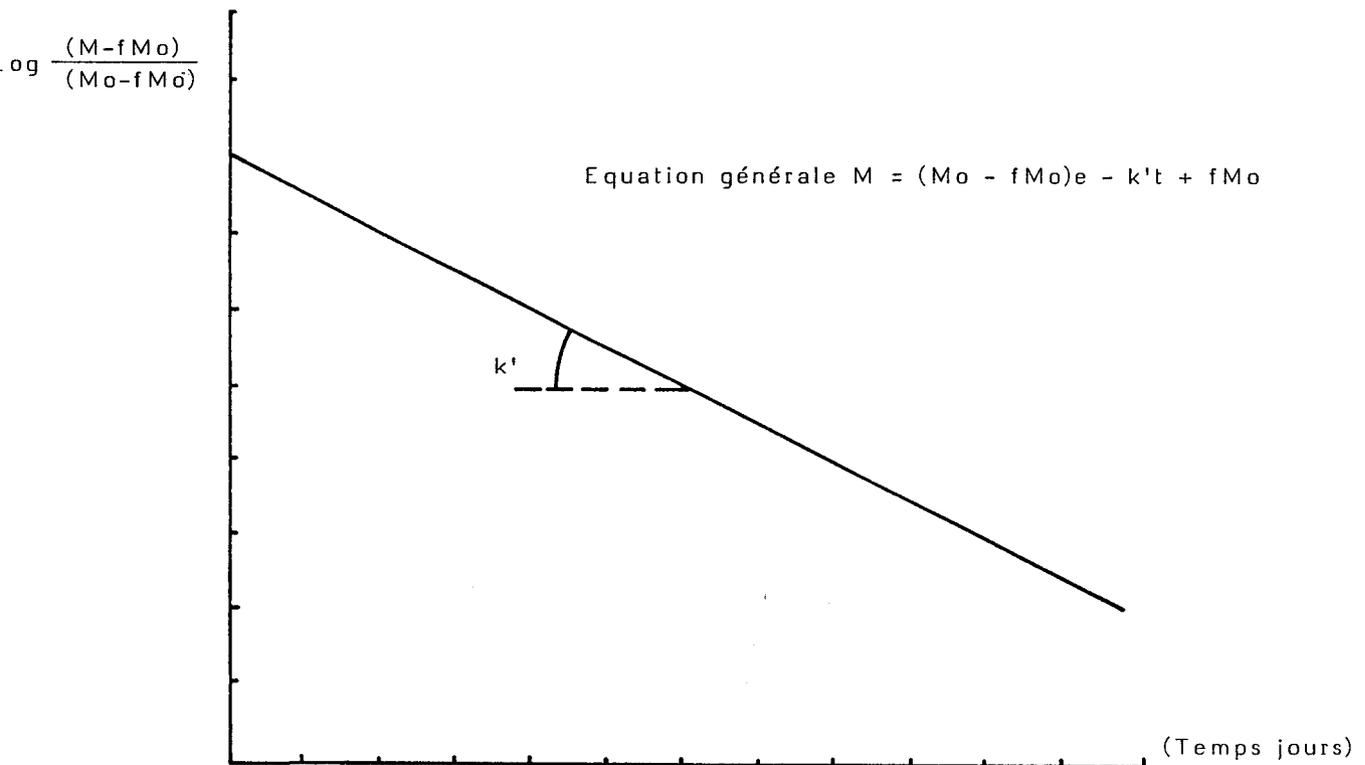


Figure 14 : Détermination de la constante de décomposition "exponentielle"  $k'$

CHAPITRE 3

**RESULTATS & COMMENTAIRES**

### III. RESULTATS ET COMMENTAIRES

#### III.1 COMPOSITION DU SUBSTRAT

##### III.11 Protocole expérimental

Le suivi de la composition chimique d'ULVA sp. est réalisé sur des thalles récoltés en pleine eau, au cours de 5 plongées successives au large de la pointe de Locquirec (coordonnées : 46'80" Ouest, 38'40" Nord), (Figure 15). Les prélèvements sont effectués pendant la saison d'échouage entre Juin et Septembre. Les algues récoltées sont disposées dans des sacs en plastique. Les thalles sont par la suite soigneusement brossés et rincés à l'eau de mer avant d'être analysés.

##### III.12 Résultats et discussion

###### III.121 Potentiel énergétique

De la nature et de la composition du substrat de départ vont dépendre la quantité de méthane produite et la cinétique du processus. Les fractions organiques majeures de la plupart des déchets et de la biomasse terrestre sont constituées de protéines, celluloses, hémicellulose et lignine. La biomasse algale contient également des fractions de type cellulosiques et hémicellulosiques mais comprend par ailleurs des composés plus spécifiques qui font leurs originalités : monosaccharides (Mannitol) et des polymères tels que les agars, les carraghénanes et les alginates (CHAPMAN et CHAPMAN, 1980). Le tableau 5 donne la composition de l'ulve. La valeur énergétique moyenne d'ULVA sp. définie sur la saison de récolte, est évaluée à 3,8 thermies/Kg de matière organique (i.e 2,8 th/Kg MS) soit un potentiel énergétique de 400 l de méthane (Figures 16 et 17). Nous avons déterminé comparativement les

TABLEAU 5 : COMPOSITION D'ULVA sp. (Exprimée par rapport à la matière sèche)

CARACTERISTIQUES	PRELEVEMENTS				
	1er juin	1er juillet	1er août	19 août	18 septembre
Matière organique %	83	68	66	65	67
Azote (Kjeldahl)%	1.94	1.65	2.21	2.35	2.75
Protéines %	12.1	10.3	13.8	14.7	17.2
Glucides %	61	49	43	41	41
Lipides %	2.8	1.8	2.8	2.8	3.5
Carbone %	37,3	32,3	30,4	30,0	28,2
ADF %	19,48	13,15	16,93	16,96	18,3
NDF %	30,81	27,08	25,97	23,16	23,7
Lignine %	1,18	1,80	0,68	1,04	1,86
<b>Matières minérales %</b>	17	32	34	35	33
Phosphore %	0.13	0.16	0.23	0.24	0.24
Calcium %	1.4	1.5	5.6	2.0	3.4
Magnésium %	2.7	2.0	2.2	2.2	2.1
Sodium %	1.1	5.9	0.9	0.9	2.7
Soufre	4.4	2.8	2.8	2.8	2.8
Fer mg/kg	310	774	1405	1570	1077
Zinc mg/kg	41	31	15	16	70
Manganèse mg/kg	14	34	47	57	38
Cuivre mg/kg	6	6	5	9	6
Iode mg/kg	22	18	247	220	42
Cobalt mg/kg	0.45	1.25	0.33	0.45	0.29
Sélénium mg/kg	0.02	0.03	0.01	0.06	0.07
Nickel mg/kg	0.10	0.1	41.3	32.4	23.7
Cadmium mg/kg	0.32	0.07	0.07	0.10	0.20
Plomb mg/kg	6.0	1.4	1.4	0.9	4.5
Mercuré mg/kg	0.04	0.02	0.04	0.15	1.00
Bore mg/kg	7.8	8.9	16.6	18.1	28.3
Chrome mg/kg	5.6	8.9	14.1	24.2	12.1
Molybdène mg/kg	2.3	2.4	2.8	2.9	1.8
Arsenic mg/kg	1.5	3.9	8.8	4.7	6.3

TABLEAU 5 (SUITE) : COMPOSITION D'ULVA SP (exprimée par rapport à la matière sèche)

CARACTERISTIQUES	PRELEVEMENTS				
	1er juin	1er juillet	1er août	19 août	18 septembre
<b>Acides aminés</b>					
Méthionine + Cystine %	0.44	0.34	0.49	0.52	0.54
Méthionine %	0.27	0.18	0.29	0.30	0.35
Cystine %	0.17	0.15	0.20	0.21	0.19
Lysine %	0.60	0.49	0.63	0.68	0.73
Acide aspartique %	1.41	1.09	1.66	1.78	2.14
Threonine %	0.69	0.51	0.67	0.78	0.90
Serine %	0.59	0.52	0.78	0.83	0.86
Acide glutamique %	1.37	1.10	1.39	1.48	1.64
Proline %	0.47	0.56	0.61	0.62	0.68
Glycine %	0.74	0.61	0.85	0.92	1.09
Alanine %	1.10	0.91	1.18	1.30	1.32
Valine %	0.69	0.59	0.80	0.89	0.98
Isoleucine %	0.46	0.36	0.53	0.53	0.69
Leucine %	0.81	0.68	0.98	1.03	1.26
Tyrosine %	0.30	0.25	0.35	0.37	0.43
Phénylalanine %	0.62	0.54	0.75	0.73	0.94
Hystidine %	0.17	0.15	0.19	0.20	0.22
Arginine %	0.62	0.47	0.63	0.67	0.83
Tryptophane %	0.10	0.08	0.02	0.15	0.03
NH3 (après hydrolyse 6N) %	0.20	0.23	0.16	1.51	0.18
<b>Oligosides</b>					
Acides uroniques %	11.5	9.4	8.9	7.8	7.7
Glucose %	9.3	7.9	5.4	3.9	5.7
Mannose %	1.0	0.8	0.8	1.2	0.7
Rhamnose %	23.4	17.5	17.2	17.0	16.6
Xylose %	5.3	4.6	2.9	3.0	3.2
Galactose %	1.9	1.7	1.5	1.3	1.3
<b>Vitamines</b>					
Vitamines A UI	14840	7170	-	6050	-
Vitamines B1 mg/kg	0.42	0.59	0.99	3.98	3.07
Vitamines B12 mg/kg	0.052	0.040	0.049	0.054	0.064
Vitamine C mg/kg	789.0	6.2	15.2	19.9	3.1
Vitamine D UI	848	737	300	864	500
Vitamine E mg/kg	13.7	8.7	14.4	33.7	37.5

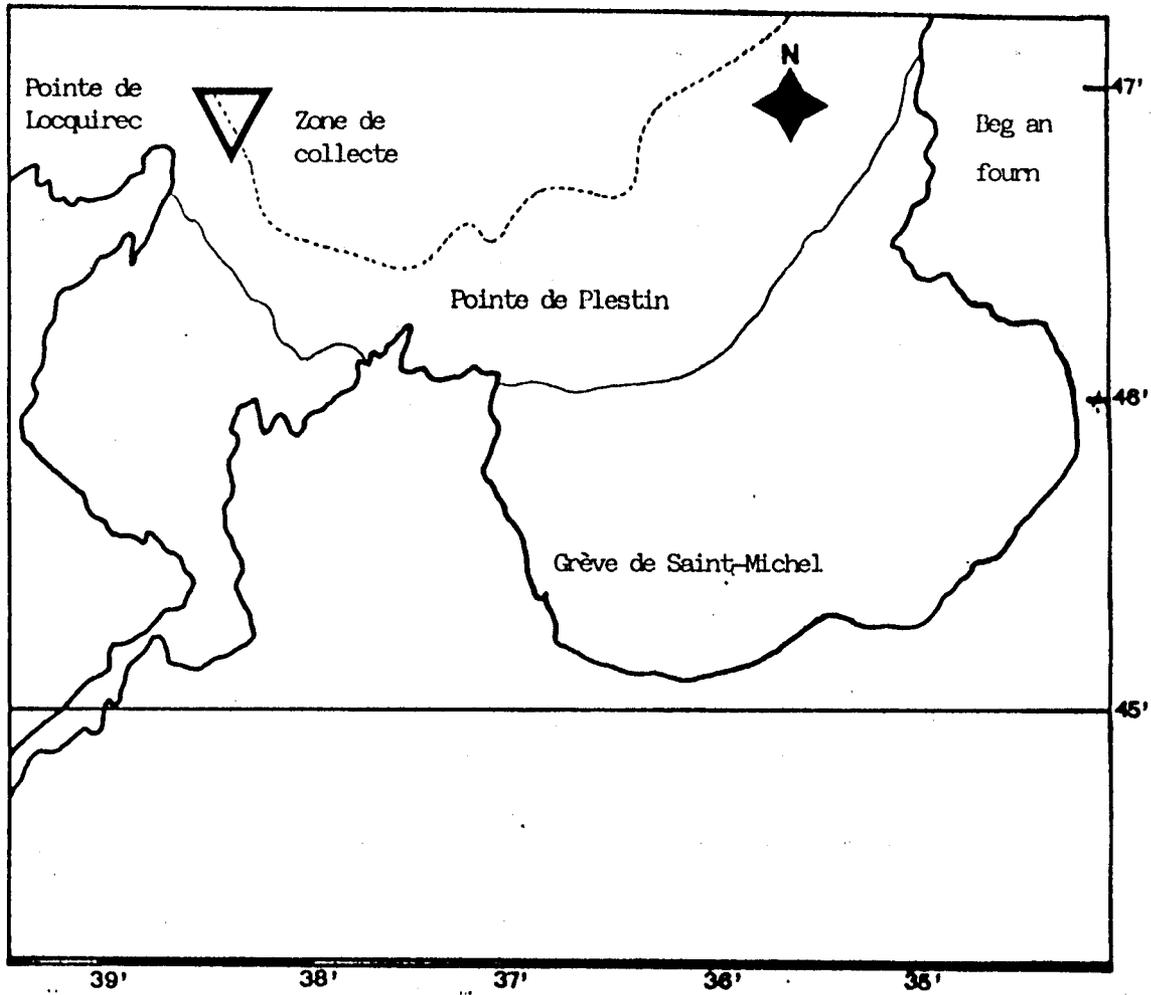


Figure 15: Localisation du site de prélèvement en baie de Lannion

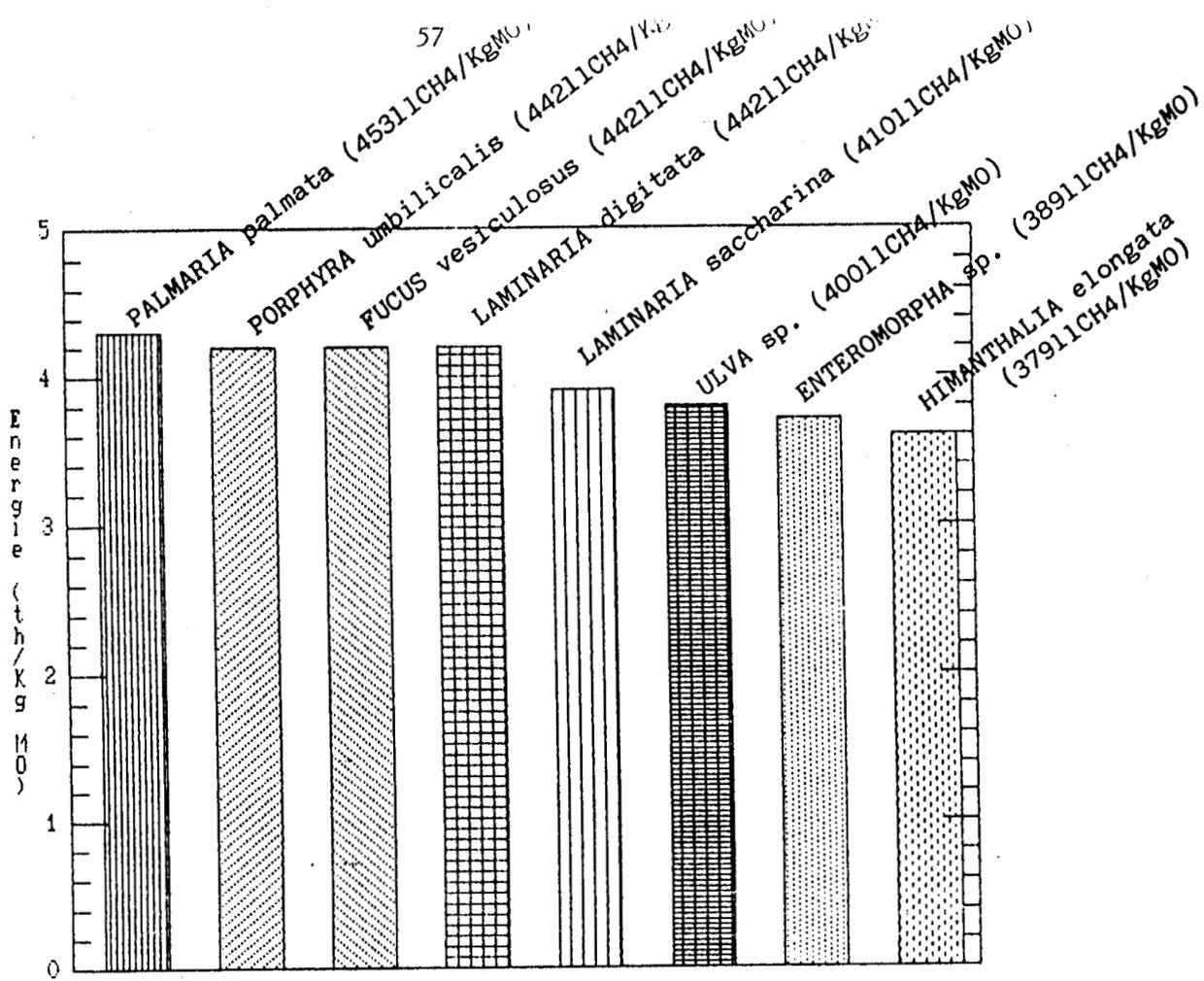


Figure 16. : Valeur énergétique (th/KgMO) de quelques algues marines .

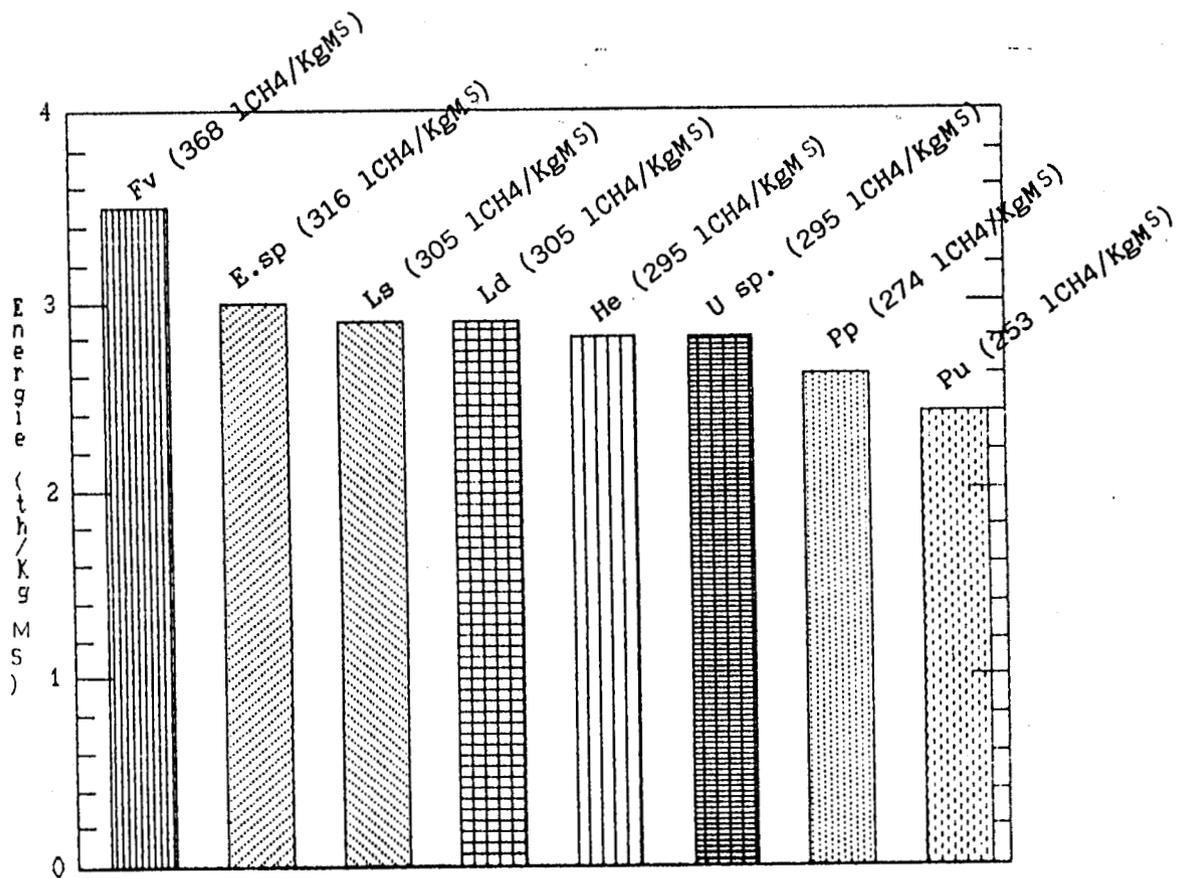


Figure 17. : Valeur énergétique (th/KgMS) de quelques algues marines .  
(Données non publiées)

potentiels énergétiques des autres espèces algales dominantes du littoral Nord Bretagne (Figure 16 et 17). ULVA sp. présente un potentiel énergétique moyen. Les algues rouges et les laminaires figurent parmi les espèces les plus énergétiques. Leur potentiel méthane peut être estimé à 400-450 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. Cependant, chez les algues rouges, la fraction minérale plus importante dans la matière sèche fait que la valeur énergétique exprimée par rapport à la matière sèche n'est que de 2,4-2,6 th/Kg MS contre 2,8-3,5 th/Kg MS chez les algues brunes.

### III.122 Hydrates de carbone

La structure biochimique est également un des éléments essentiels dans l'accessibilité du substrat aux enzymes entraînant des contraintes physicochimiques au niveau de la dégradation. Le taux de décomposition augmente avec la diminution de la teneur en fibre brute.

La dégradabilité anaérobie des différents substrats est par ordre décroissant le suivant : monosaccharides (glucose, mannitol, ...), hémicelluloses, algines, cellulose, protéines et lignine. La nature des polymères et leur structure biochimique vont affecter de façon plus ou moins importante selon les cas, le potentiel énergétique de l'algue (Figure 18). HABIG et RYTHER (1983) observent une dégradation plus rapide et une meilleure fermentescibilité de la fraction organique d'ULVA sp. par rapport à celles de SARGASSUM fluitans et de GRACILARIA tikvahiae. Les faibles performances de GRACILARIA tikvahiae s'expliquent par la nature de son colloïde (agar) très résistant à l'attaque microbienne (BIRD *et al.*, 1981). Chez SARGASSUM fluitans la médiocrité des résultats serait due à

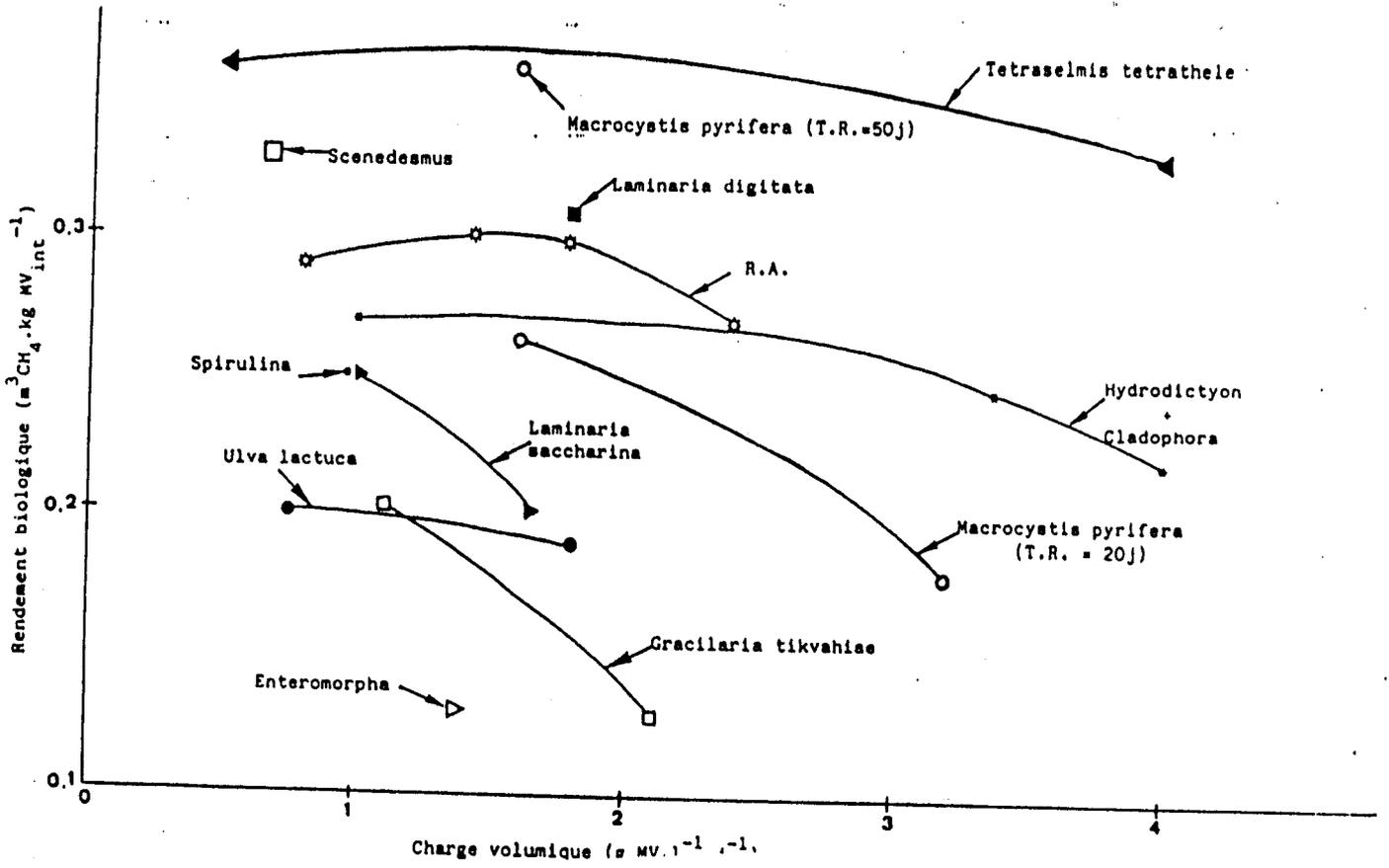
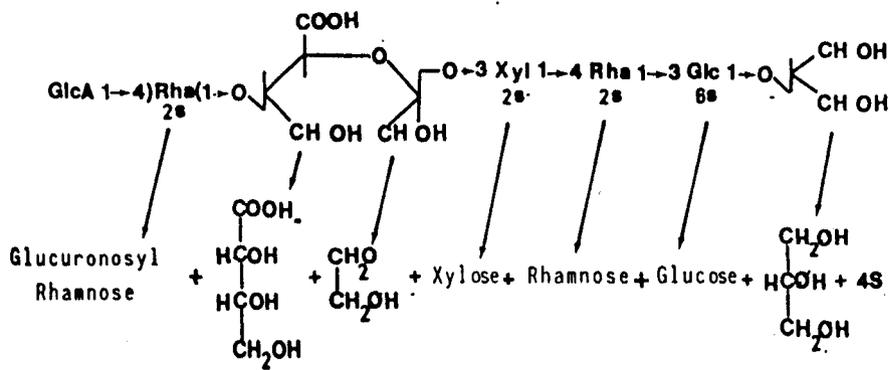


Figure 18 : Rendement biologique de quelques algues marines (CARPENTIER,1985)



GlcA = Acide D-glucuronique    Rha = L-rhamnopyranose    S = Ester sulfaté  
 Glc = D-Glucopyranose        Xyl = D-xylopyranose ,

Figure 19 : Structure chimique du glucuronoxylorhamnane (Percival et al. 1967).

la présence de polyphénols et à une composition plus importante en matière fibreuse et plus faible en carbohydrates solubles (HABIG et RYTHER, 1983).

Une bonne connaissance du matériel végétal est nécessaire avant d'appréhender sa fermentation. Chez ULVA sp., l'hydrolyse acide du matériel végétal donne des molécules de galactose, de xylose avec une prépondérance de rhamnose, de glucose et d'acides uroniques (Tableau 6). Les fractions cellulosesiques, hemicellulosiques et lignines s'élèvent respectivement à 11,4 - 18,3 %, 5,4 - 13,9 % et 0,68 - 1,86 % selon la saison.

Au niveau de la paroi des algues, deux types de structures peuvent être différenciées : une phase matricielle et une phase squelettique.

On isole chez les ulvales un hétéropolysaccharide hydrosoluble du type glucuronoxylorhamnane (PERCIVAL, 1979). Ce polymère est localisé à l'extérieur des membranes cellulaires constituant la substance matricielle des parois (HANG, 1976). Chez ULVA sp., l'hétéropolysaccharide contient environ 20 % d'acide glucuronique, soit environ un résidu acide pour 5 unités de sucre, l'extrémité de l'acide étant liée au C4 du L.rhamnose. Une ébauche de sa structure (Figure 19) est avancée par PERCIVAL et al. (1967). La production de ce mucilage est à son maximum entre les mois de Juin et Juillet, atteignant 20 % du poids sec. Ce pic correspond avec la phase de maturité et de croissance maximum des algues. De plus, cette période coïncide avec de très faibles teneurs en acides uroniques, mais par contre des quantités plus importantes de L. rhamnose et d'hexose. Le rapport molaire des différents sucres est variable

TABLEAU 6 : COMPOSITION EN FIBRES, VALEUR ENERGETIQUE ET RAPPORT MOLLAIRE DES OSES D'ULVA sp.

DATE DE PRELEVEMENT	RAPPORT MOLLAIRE				FIBRE			ENERGIE	
	RHAMNOSE	XYLOSE	GLUCOSE	AUTRES HEXOSES	"LIGNINE" % MS	CELLULOSE % MS	HEMIULOSE % MS	th/Kg MS	th/Kg MO
1 JUIN	3,6	1	1,5	0,5	1,18	18,3	11,3	3,3	3,8
1 JUILLET	3,1	1	1,4	0,5	1,80	11,4	13,9	2,7	3,7
1 AOUT	4,9	1	1,6	0,7	0,69	16,2	9,0	2,7	3,8
19 AOUT	4,7	1	1,1	0,7	1,04	15,9	6,2	2,6	3,8
18 SEPTEMBRE	4,3	1	1,5	0,5	1,86	16,4	5,4	2,8	3,9

et fluctue au cours de la saison. Ainsi, il varie pour les unités rhamnose, xylose, glucose de 3,2 - 1,0 - 0,9 en août à 1,4 - 1,0 - 0,3 en octobre (MEDCALF et al., 1975). Les teneurs en mannose et galactose, quant à elles, ne varient pas significativement.

La présence de groupement hémiesters sulfatés dans la molécule du polysaccharide hydrosoluble est commune à de nombreuses algues vertes (BRADING et al., 1954 ; MEDCALF et al., 1972; PERCIVAL et al., 1976), provient de l'activité métabolique particulière de l'algue. Ces électrolytes anioniques jouent un rôle vital dans les propriétés physiques et la conformation du polysaccharide (PERCIVAL, 1979). Ces esters sont habituellement associés à des métaux comme le Na, Mg, K, et Ca (PERCIVAL, 1962). En hiver, les polymères sont fortement sulfatés de façon à maintenir l'équilibre métabolique et ionique de la cellule assurant à l'algue une certaine flexibilité et une résistance à l'action des vagues. Le minimum est obtenu en fin d'été (MEDCALF et al., 1975) : la proportion d'hexoses neutres étant plus importante à cette époque.

Si le glucuronoxylorhamane représente une bonne partie des parois cellulaires, ULVA sp. synthétise aussi des xylanes. Son analyse aux rayons X montre que la structure du polymère se présente sous forme d'une triple hélice. KREGGER (1962) suggère en fait un xyloglucane qu'il nomme "celluloxylane", équivalent à un complexe cellulosique associé à des chaînes xylanes. BROUARD (1983) isole un rhamnoglucane et estime la fraction hémicellulosique à 22,4 % du poids sec de l'algue. Dans les algues que nous avons utilisées, nous n'avons trouvé en moyenne

que 9 % d'hemicelluloses.

Chez ULVA sp., le fractionnement de l' $\alpha$  cellulose donne du glucose et en quantités égales ou plus faibles un monosaccharide, le xylose. Cette  $\alpha$  cellulose n'est pas une véritable cellulose ; elle diffère par sa structure plus tortueuse et enchevêtrée et par une cohérence et un aplatissement moins prononcés. Cette fraction cellulosique est estimée à 15,7% pour les ulves des marées vertes. La fraction  $\alpha$  cellulosique représente 23 % de la composition en polysaccharides des parois : le glucuronoxylorhamane et les hémicelluloses équivalant respectivement à 52 et 25 %.

RAGAN (1984) montre que chez les algues brunes la fraction "ligneuse" correspond à des polyphloroglucinols. Nous ne retenons ainsi sous le vocable lignine que le résidu d'extraction obtenu à l'issue de l'analyse des glucides pariétaux selon VAN SOEST, et non comme entité chimique. Cette fraction est évaluée à 1,31% du poids sec de l'algue soit la moitié moindre que celle déterminée par BROUARD (1983).

Pour résumé, nous dirons que le matériel glucidique majeur d'Ulva sp. est constitué de polymères type glucuronoxylorhamane, hémicellulosique et cellulosique. La fraction importante de polysaccharides faiblement polymérisée ou hydrosoluble (malgré l'hétérogénéité du polymère) laisse supposer une bonne fermentescibilité d' ULVA sp.. Les unités glucose et rhamnose conduiront à la formation d'acétate et de propionate à l'issue de la fermentation acidogène. De même, la faible fraction de type "lignine", l'importance de la fraction hémicellulosique constituent autant d'éléments favorables à l'accessibilité du

substrat aux enzymes et un bon rendement d'hydrolyse.

### III.123 Protéines

Pour ce qui concerne la fraction azotée des algues, elle est essentiellement représentée par les protéines. Leurs teneurs varient entre 10 et 20 % du poids sec. La composition en acides aminés révèle des teneurs importantes en alanine, acide aspartique et en acide glutamique. L'hydrolyse des protéines s'effectue selon le processus de la glycolyse et aboutit aux mêmes métabolites intermédiaires que dans le cas de l'hydrolyse des hydrates de carbone. La fermentation des protéines conduit à deux types de produits : l'ammoniaque et les protéines bactériennes.

### III.2 DECOMPOSITION D'ULVA sp

L'étude des cinétiques et des degrés de décomposition est nécessaire pour comprendre et appréhender les problèmes d'environnement posés par la dégradation d'ULVA sp. dans les milieux semi-fermés. En effet, le simple recyclage des nutriments provenant de sa dégradation pourrait suffire à lui seul à maintenir un certain niveau de production de biomasse dans l'écosystème et donc à entretenir, du moins partiellement, le phénomène de prolifération. On réalise ainsi une simulation en laboratoire de la dégradation des ulves dans les cordons d'échouages.

#### III.21 Conditions expérimentales

Le traitement de 10 kg d'ulves fraîches est réalisé sur 75 jours afin de déterminer le taux de décomposition et de suivre

l'évolution des cinétiques de décomposition en carbone, en azote et en phosphore. Au début de la période, les prélèvements sont effectués tous les 3 - 4 jours. Lorsque la cinétique ralentit, ils sont espacés. Avant chaque prélèvement, la masse d'algues restante est appréciée. Les teneurs en matière sèche, carbone, azote et phosphore sont déterminées.

### III.22 Résultats et discussion

En général, une faible partie de la biomasse produite est consommée par les herbivores, la plupart est relarguée lors de la décomposition sous forme de matière particulaire ou dissoute. Le matériel soluble est rapidement métabolisé en glucose. Les particules restantes sont par la suite attaquées par les bactéries qui convertissent une partie du carbone détritique en biomasse bactérienne.

La décomposition des algues peut se réaliser selon 2 processus : soit par fermentation aérobie (BURKHOLDER et BORNSIDE, 1957 ; JEWELL et MC CARTY, 1971), soit par fermentation anaérobie (HOWARTH et HOBBIE, 1982).

En baie de Lannion, comme sur l'ensemble de notre littoral, l'essentiel de la décomposition a lieu dans les cordons d'échouage. Ainsi, l'algue acheminée par les courants est abandonnée par la mer et s'accumule au haut de plage. Une croûte d'algues blanchie par le soleil se forme superficiellement. Sous cette couche hermétique, la fermentation s'amorce en conditions d'anaérobiose et à l'obscurité. WILKINSON (1963), après avoir constaté une dégradation considérable des dépôts d'ulves, a suivi in vitro la production de gaz. En conditions d'anaérobiose et à l'obscurité, le gaz produit est particulièrement riche du moins

en début d'incubation en hydrogène sulfuré (4 à 35 %). Sa concentration a tendance à diminuer par la suite. Le dioxyde de carbone constitue le gaz majeur (64 %). Des petites quantités de méthane (7 %) et d'azote (4 %) sont également produites.

#### Cinétiques de décomposition

Lors de la décomposition, la matière organique peut être considérée comme composée de trois fractions différentes. La première correspond à des produits de réserve facilement dégradables qui disparaissent après quelques heures. La seconde et la fraction restante correspondent à la fraction biodégradable et à la fraction réfractaire. Au cours des deux premières semaines, le carbone, l'azote et le phosphore se dégradent respectivement à un taux linéaire de 22,9 mg C/gC/j ( $r^2 = 0,822$ ) de 25,7 mg N/gN/j ( $r^2 = 0,776$ ) et 40,5 mg P/gP/j. Puis, la cinétique s'infléchit et la solubilisation se poursuit à un taux linéaire de 2,9 mg C/gC/j ( $r^2 = 0,999$ ), de 5,9 mg N/gN/j ( $r^2 = 0,750$ ) et de 5,0 mg P/gP/j ( $r^2 = 0,831$ ). Ces deux phases linéaires peuvent être décrites selon une fonction exponentielle (Tableau 7). On peut estimer ainsi que la fraction biodégradable se décompose approximativement à un taux exponentielle de 7,1 %/j ( $r^2 = 0,963$ ) en carbone de 6,7 %/j ( $r^2 = 0,873$ ) en azote et de 6,9 %/j ( $r^2 = 0,765$ ) en phosphore (Figures 20, 21 et 22)(Tableau 8). Cette décomposition est rapide mais incomplète. Après 52 jours de fermentation, 62 % du carbone, 70 % de l'azote et 63 % du phosphore sont dégradés. La fraction réfractaire se décompose lentement à des taux de quelques % par an. Les bactéries assurent la conversion du matériel organique particulaire en formes solubles, puis en acides gras volatils à courtes chaînes. Les

TABLEAU 7 : FLUX DE CARBONE (mg C/gC/j) ET D'AZOTE (mg N/gN/j) ET DE PHOSPHORE (mg P/gP/j) AU COURS DES DIFFERENTES PHASES DE DECOMPOSITION (TAUX LINEAIRE)

ESPECES	CARBONE	AZOTE	PHOSPHORE	REFERENCES
ULVA sp.	22,9 (0-17)	25,7 (0-17)	40,5 (0-11)	notre étude
	2,9 (17-60)	5,9 (17-60)	5,0 (11-60)	
CLADOPHORA albida	-	4,3 (0-114)	4,6 (0-114)	GABRIELSON et al., 1983
GRACILARIA foliifera	21,2 (0-10)	16,6 (0-10)	-	RICE et TENORE, 1981
	1,9 (10-150)	2,2 (10-150)	-	
HYPNEA musciformis	25,9 ( )	29,0 ( )	-	RICE et TENORE, 1981
	2,5 ( )	3,4 ( )	-	
SARGASSUM filapendula	14,7 ( )	0 ( )	-	RICE et TENORE, 1981
	1,1 ( )	0 ( )	-	
SPARTINA alterniflora	9,7 ( )	20,8 ( )	-	RICE et TENORE, 1981
	1,1 ( )	2,3 ( )	-	

TABLEAU 8 : TAUX DE DECOMPOSITION EXPONENTIEL (%/j)

ESPECES	TAUX (**) DE DECOMPOSITION	REFERENCES
ULVA sp.	7,1 (C) 6,7 (N) 6,9 (P)	Notre étude
CLADOPHORA albida	1	GABRIELSON et al., 1983
CLADOPHORA glomerata	7	GABRIELSON et al., 1983
CHLORELLA sp.	2,5	GABRIELSON et al., 1983
SCENEDESMUS sp. (Aérobie)	1,6 (C) 3,0 (N)	OTZUKI et HANYA, 1972
GRACILARIA foliifera	2,5	RICE et TENORE, 1981
HYPNEA musciformis	3,2	RICE et TENORE, 1981
FUCUS sp. (sédiments)	4,0	HUNTER, 1976
FUCUS sp. (rochers)	7,8	HUNTER, 1976
LAMINARIA sp.	9,2	ROBINSON et al., 1982
SARGASSUM filapendula	1,5	RICE et TENORE, 1981
SPARTINA alterniflora	1,5	RICE et TENORE, 1981

\* Taux calculés d'après la littérature

\*\* Taux de décomposition du carbone lorsque non spécifié

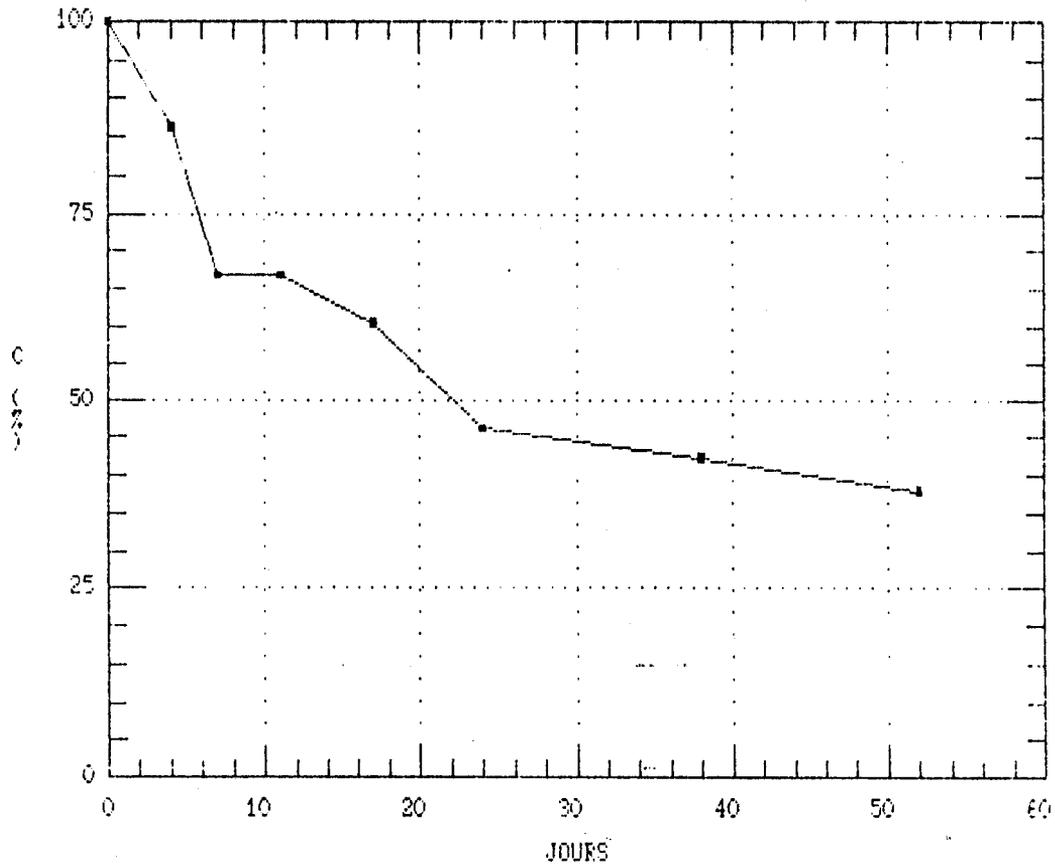


Figure 20: Cinétique de décomposition du carbone (% fraction carbonée restant au temps t)

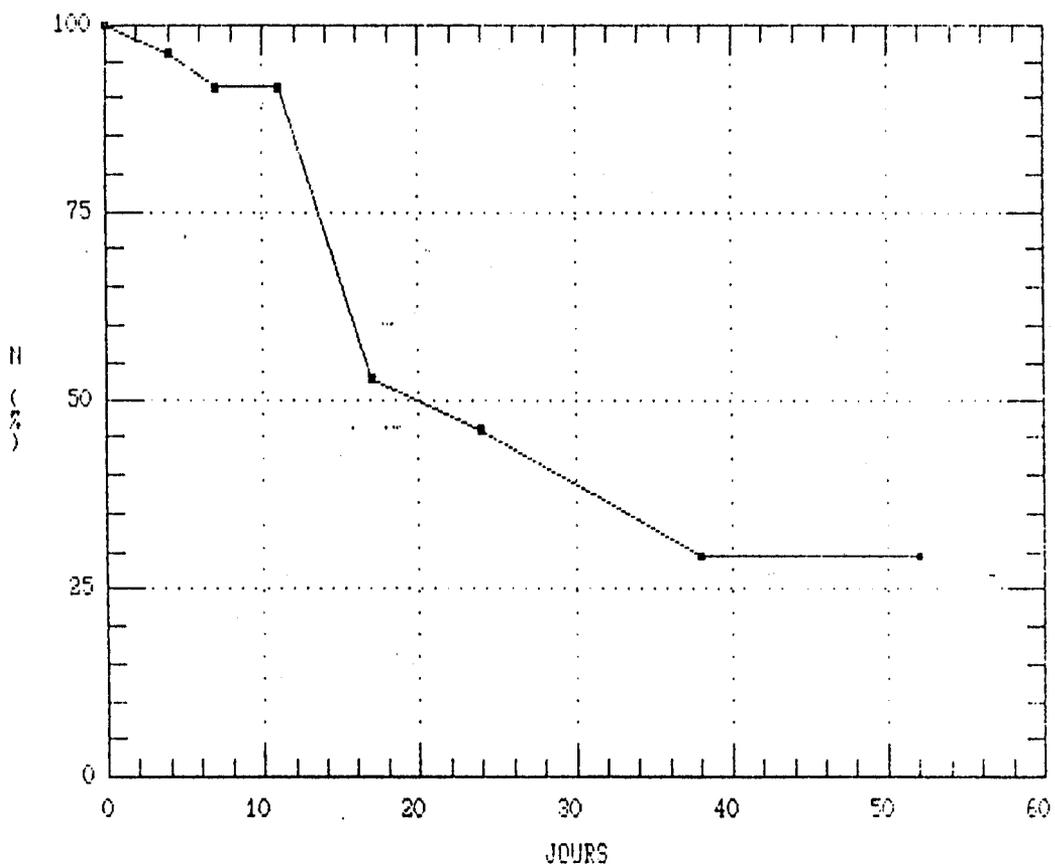


Figure 21. : Cinétique de décomposition de l'azote (% fraction azotée restant au temps t)

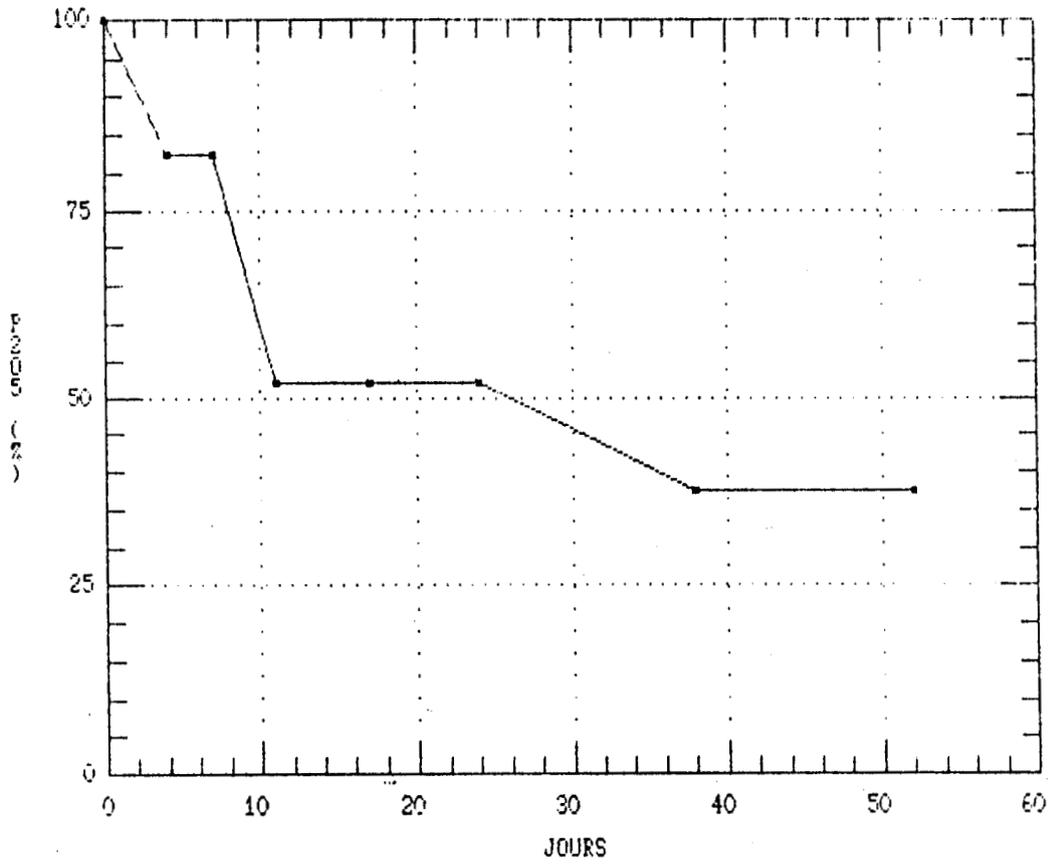


Figure 22 : Cinétique des pertes en phosphore (% fraction de phosphore restant au temps t)

acides acétique et propionique constituent les acides gras principalement formés. Des concentrations mesurables, mais relativement faibles en acides butyrique et isobutyrique, sont également observées pendant la décomposition. Cette évolution est similaire à celle obtenue dans la fermentation des déchets complexes. La fermentation conduit également à des pertes de matière carbonée sous forme de gaz. Les taux et les cinétiques de décomposition de différentes algues sont estimés d'après les données présentées dans la littérature et comparés à nos travaux (Figures 23 et 24). Ces résultats indiquent que l'algue verte ULVA sp. figure parmi les algues présentant à la fois un degré de décomposition important et une cinétique de décomposition rapide. Ainsi, la fraction réfractaire chez ULVA sp. (Tableau 9) ne représente que 38 % et 30 % du stock initial en carbone et en azote, contre 45 et 52,5 % respectivement chez CLADOPHORA albida, responsable des "marées vertes" australiennes (GABRIELSON et al., 1983). Chez les agarophytes comme chez GRACILARIA foliifera, cette fraction varie entre 40 et 50 %. Chez SARGASSUM filapendula, celle-ci peut atteindre 70-95 %. FUCUS sp. présente une fraction non biodégradable de 3 %. L'hydrolyse des algues brunes apparaît particulièrement rapide : ROBINSON et al. (1982) et HUNTER (1976) obtiendraient un taux de décomposition de 9,5%/j et de 7,8%/j respectivement pour LAMINARIA SP. et pour FUCUS sp. (Rochers). KOOP et CARTER (1982) indiquent que les laminaires possèdent une flore microbienne capable d'utiliser rapidement les hydrates de carbone à l'exemple du mannitol. ALBRIGHT et al. (1982) obtiennent des résultats semblables sur MACROCYSTIS integrifolia. ULVA sp. se classe tout de suite après, précédant

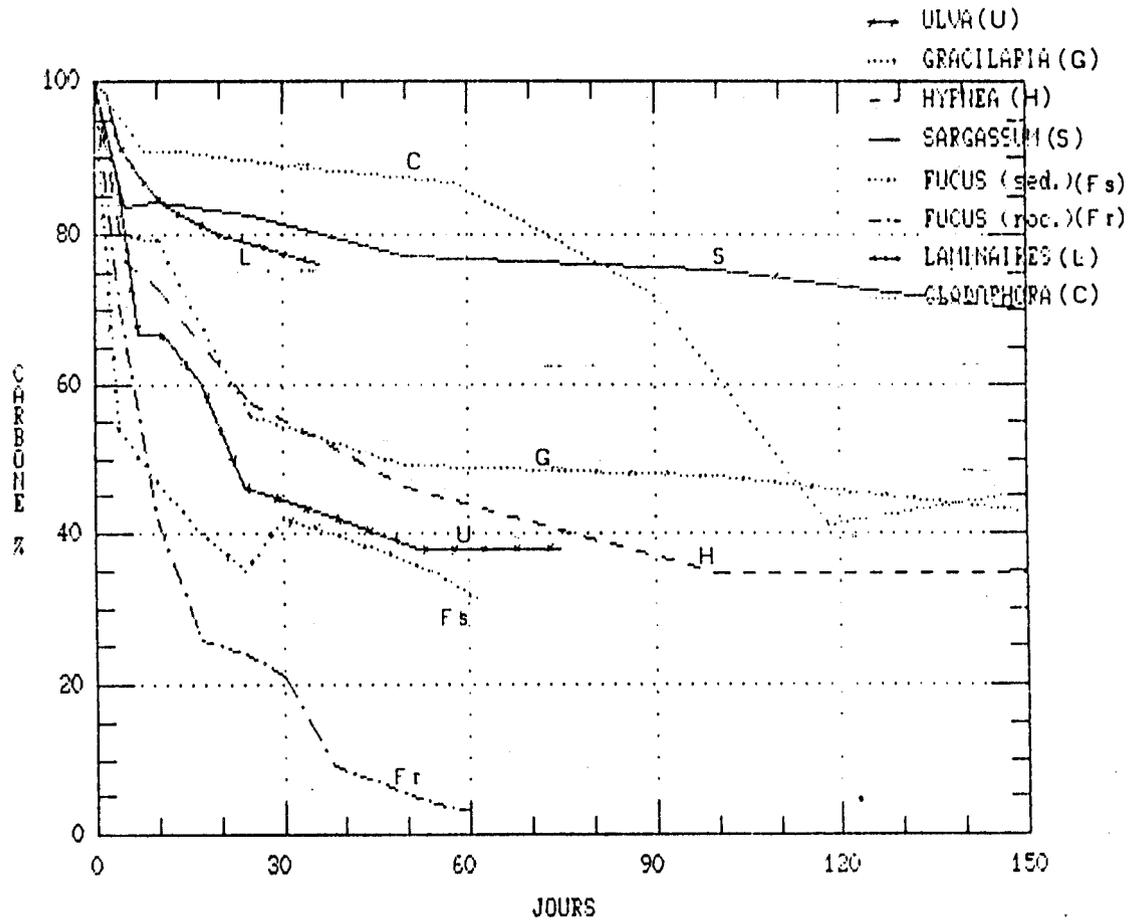


Figure 23.: Cinétique de décomposition du carbone chez quelques algues marines

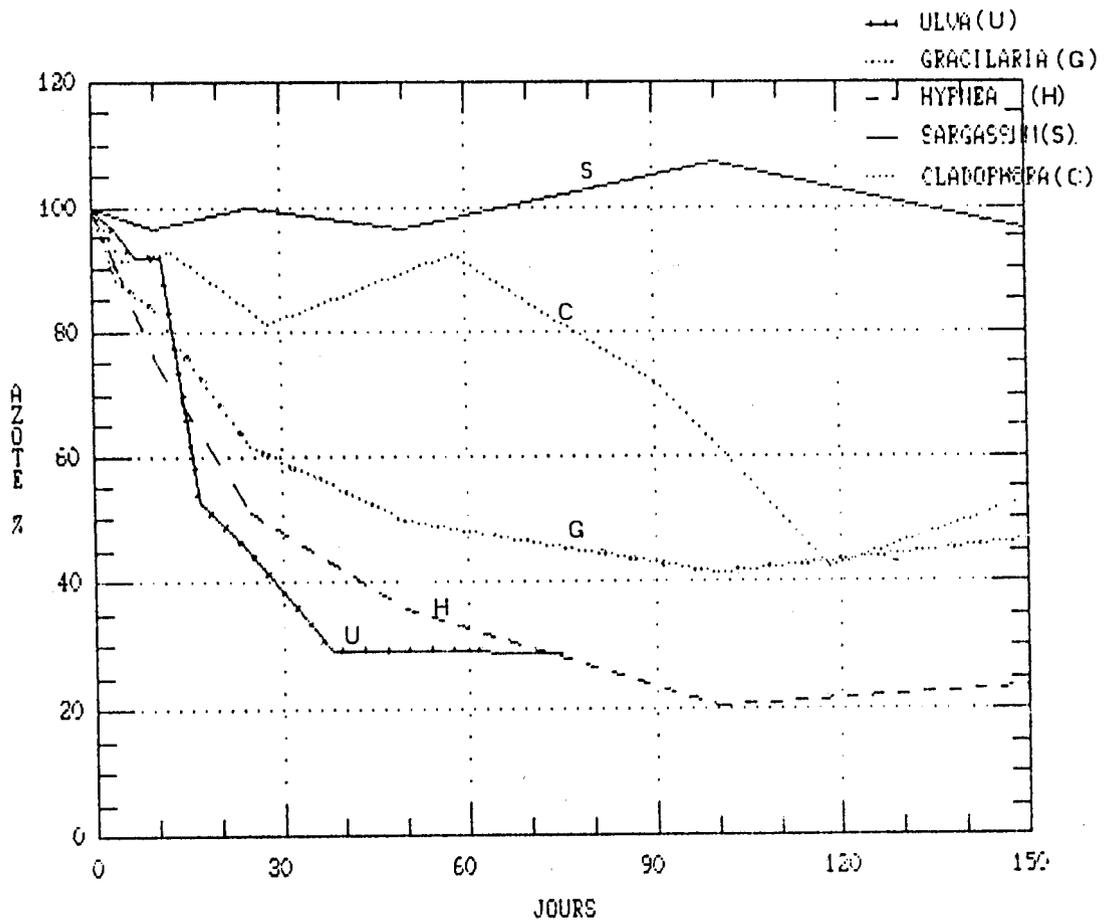


Figure 24 : Cinétique de décomposition de l'azote chez quelques algues marines

TABLEAU 9 : FRACTION REFRACTAIRE A LA DECOMPOSITION CHEZ QUELQUES ALGUES

ESPECES	TEMPS DE DECOMPOSITION	FRACTION REFRACTAIRE		REFERENCES
		CARBONE	AZOTE	
ULVA sp.	52j	38%	30%	notre étude
CLADOPHORA sp.	147j	45%	53%	GABRIELSON et al., 1983
CHLORELLA sp.	200j	21%	-	GABRIELSON et al., 1983
SCENEDESMUS sp. (aérobie)	220j	40%	25%	OTZUKI et HANYA, 1972
GRACILARIA foliifera	150j	43%	47%	RICE et TENORE, 1981
HYPNEA musciformis	150j	35%	24%	RICE et TENORE, 1981
FUCUS sp. (sédiments)	62j	31%	-	HUNTER, 1976
FUCUS sp. (rochers)	62j	3%	-	HUNTER, 1976
SARGASSUM filapendula	150j	70%	96%	RICE et TENORE, 1981

TABLEAU 10 : FLORE BACTERIENNE ASSOCIEE A ULVA sp. (d'après KONG et CHAN, 1979)

BACTERIES	MODE D'ACTION	BACTERIES	MODE D'ACTION
<u>PSEUDOMONAS marina</u> (m)	cellulase, chitinase, agarase	<u>ACHROMOBACTER</u> sp. (m)	amylase, gélatinase extracellulaire
<u>VIBRIO phytoplanktis</u>	amylase, gélatinase, lipase, agarase		
<u>ALTEROMONAS macleodii</u>	cellulase, amylase, gélatinase	<u>MICROCCUS flavus</u> (nm)	cellulase, amylase extracellulaire
<u>XANTHOMONAS</u> sp. (nm)		<u>MICROCCUS luteus</u> (nm)	cellulase
<u>FLAVOBACTERIUM</u> (m)	cellulase, amylase, gélatinase, alginase	<u>MICROCCUS morrhuae</u> (nm)	cellulase, amylase, gélatinase, lipase

M: SOUCHE MARINE ; NM: SOUCHE NON MARINE

de loin les algues vertes, comme CLADOPHORA albida, des algues rouges comme GRACILARIA foliifera et des algues brunes comme SARGASSUM filapendula. On peut remarquer que les taux de décomposition en carbone, en azote et en phosphore d'ULVA sp. sont sensiblement identiques.

La prédisposition à la décomposition des macrophytes marins varie selon leurs compositions chimiques (composés structuraux, composition élémentaire, rapport composés solubles sur insolubles), de la disponibilité de ses parois cellulaires vis-à-vis des microorganismes, des conditions physico-chimiques d'incubation ainsi que de la nature même des microorganismes. Ainsi, la présence de polyphénols chez la sargasse va affecter son degré et son taux de décomposition. Les teneurs élevées en azote rencontrées chez les algues vertes constituent un élément favorable à leur fermentation (HANSSON, 1982). En effet, cette teneur est souvent considérée comme le facteur contrôlant le processus de décomposition. A l'issue de la période d'incubation, la structure de l'ulve est préservée en partie, indiquant que les parois cellulaires sont plus résistantes à l'attaque microbienne et que la décomposition concerne principalement les contenus cellulaires. Toutefois, comparativement à CLADOPHORA sp. la plus faible épaisseur du thalle d'ULVA sp. permet une meilleure accessibilité de la paroi vis-à-vis des détritivores. Les teneurs élevées en pigments chez ULVA sp. peuvent expliquer partiellement la fraction réfractaire élevée par rapport au FUCUS sp.. Les pigments interviennent également dans le contrôle de la décomposition, certains dérivés chlorophylliens possédant des propriétés antibactériennes. Chez certaines algues marines,

tout comme chez les plantes aquatiques vasculaires, les faibles degrés et taux de décomposition sont parfois liés à des teneurs élevées en tissus de structure. Les conditions de laboratoire entraînent également des différences essentielles par rapport aux conditions d'environnement. En effet, nos conditions sont simplifiées et standardisées alors que dans le milieu, les paramètres physiques et chimiques varient continuellement. La décomposition est réalisée en système deux phases : sédiment-eau. Dans l'eau, les bactéries sont intimement associées à la matière détritique. Ce détritit est utilisé comme source carbonée, aussi, lorsque les conditions sont limitantes en azote et en phosphore, les bactéries peuvent puiser les nutriments dans le milieu (NEELY et DAVIS, 1985). Bien que dans notre cas le système soit ouvert, il se crée très vite des conditions d'anoxie dans le dépôt. Ainsi, dans les jus de liquéfaction, l'azote minéral sera présent uniquement sous sa forme réduite ammoniacale, alors qu'en aérobiose, ce sont les nitrates qui se forment préférentiellement. Pour ce qui concerne le phosphore, celui-ci se trouve de façon prépondérante dans le cytoplasme. La mort et la lyse provoquent un lessivage important en phosphore organique dissous. Après dix jours d'expérimentation, 48 % du phosphore sont perdus. Mais ce phosphore organique dissous est converti très rapidement en orthophosphates par les phosphatases.

#### Evolution de la composition d'ULVA sp. au cours de la dégradation

En raison de la teneur élevée en protéines du matériel de départ, la fermentation démarre avec un C/N faible (C/N = 7,2). Après avoir légèrement chuté au cours des premiers jours

(Figure 25), le C/N remonte (C/N = 8-10). Les variations de la teneur en azote et du rapport C/N ne sont pas toujours des plus évidentes à interpréter du fait qu'un certain nombre de phénomènes peuvent se réaliser simultanément comme le lessivage des composés solubles et la colonisation microbienne. Le C/N final dépend en fait autant de la nature de la matière organique que de la nature des microorganismes présents. On observe ainsi des différences essentielles dans l'évolution du carbone et de l'azote selon le site de fermentation. HUNTER (1976) suit comparativement l'évolution du carbone et de l'azote chez FUCUS sp. sur un sédiment vaseux et sur un site rocheux. Dans le premier cas, FUCUS sp. supporte une biomasse microbienne plus importante et qualitativement différente du second cas. Dans l'exemple du sédiment vaseux, une grande fraction des bactéries colonisatrices sont de nature autotrophique, les bactéries sulfophotosynthétiques et les espèces chimiosynthétiques étant produites en grand nombre dans les couches superficielles du sédiment. La fixation du carbone par ces organismes équilibreraient l'utilisation du carbone par les bactéries hétérotrophes. On n'observerait donc pas de modifications significatives de la teneur en carbone du détrit. En fait, notre exemple comme celui des zones de stockage en décharges ou d'échouages en-haut de plage s'apparentent plus au cas du site rocheux où la population microbienne apparaît exclusivement hétérotrophique. On observe une association préférentielle des populations bactériennes hétérotrophiques avec les algues. LADSHMANAPERUALSAMY et PURUSHOTHAMAN (1982) montrent que la flore bactérienne associée à l'algue verte ENTEROMORPHA sp. est

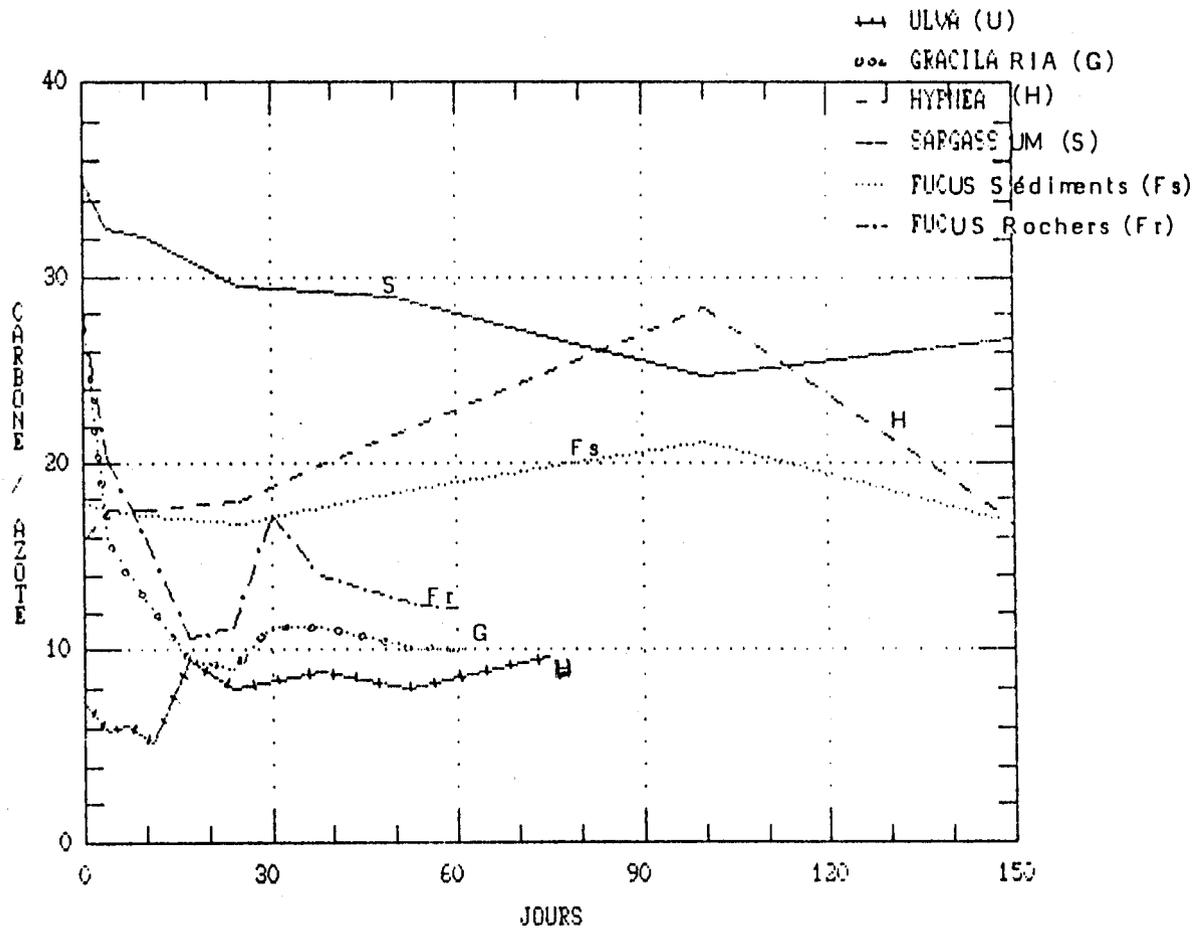


Figure 25.: Evolution du rapport C:N de quelques algues marines au cours de l'hydrolyse .

dominée par les bactéries protéolytiques (56,7 %). Les autres groupes physiologiques, lipolytiques et amylolytiques représentant 31,1 et 12,2 % respectivement. Chez ULVA sp. la nature des hydrates de carbone de type hémicellulosique et amidon explique l'association spécifique de la flore bactérienne isolée des thalles (KONG et CHAN, 1979). En effet, la plupart de ces souches (Tableau 10) produisent des celluloses et des amylases. Les souches Micrococcus et Achromobacter figurent ainsi parmi la flore dominante associée à Ulva sp. La flore bactérienne isolée des algues marines, apparaît donc différente de celle de l'eau de mer. On trouve ainsi une relative spécificité de la flore bactérienne associée aux différents groupes d'algues marines poussant dans le même habitat. RAO et al. (1980) montrent que la dégradation des phycocolloïdes exige certaines souches bactériennes bien spécifiques. Dans notre exemple, l'activité des bactéries hétérotrophes provoque une nette diminution de la teneur en carbone tout au long de l'expérimentation (Figure 26). L'augmentation de la teneur relative en azote (Figure 27) jusqu'au onzième jour, provient de l'accroissement de la biomasse bactérienne d'une part et, d'autre part, de la solubilisation de matériel organique à C/N élevé (C/N =27,8). Cela suggère que les pertes de matières organiques dans les jus comprennent proportionnellement plus de hydrates de carbone que de protéines ou de composés riches en azote. Au cours de cette première phase, les sucres simples sont rapidement solubilisés. Dans le même temps les composés solubles dans l'eau tels que le xyloglucuronorhamnane et la laminarine sont hydrolysés. Par la suite, le C/N de la fraction dissoute reste inférieur à 10. Le

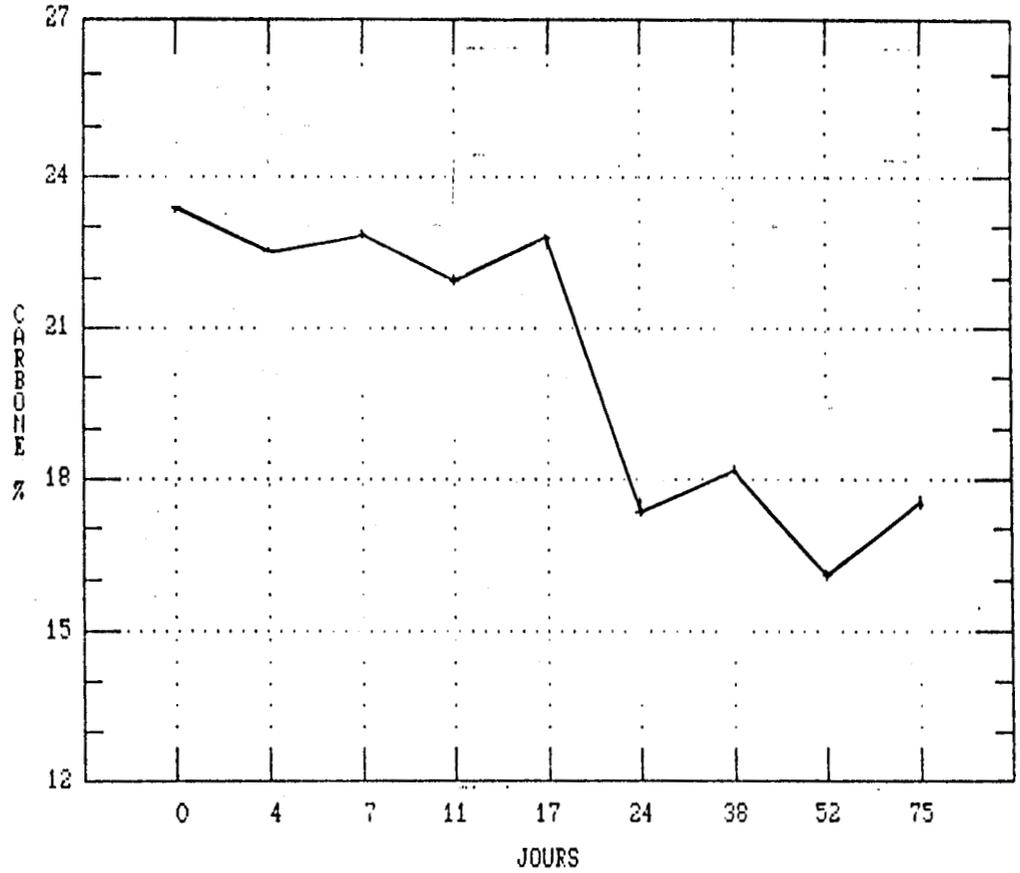


Figure 26.: Evolution de la teneur en carbone dans la matière sèche .

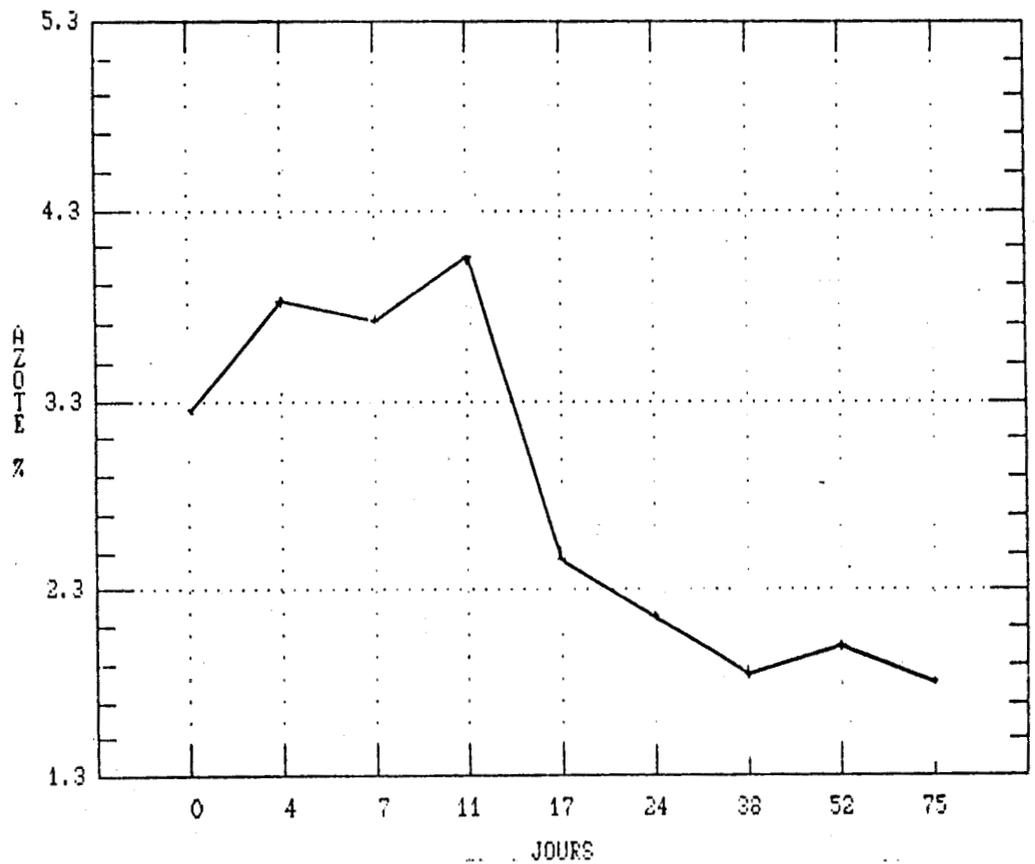


Figure 27.: Evolution de la teneur en azote dans la matière sèche .

produit organique dissous est donc composé d'au moins deux fractions différentes, la dernière étant la plus riche en azote.

Lors de la dégradation de certaines plantes marines, on peut observer une accumulation de l'azote dans le détritus. Ce mécanisme fait intervenir différentes phases. Après le lessivage initial du matériel soluble, les enzymes microbiens depolymérisent le substrat détritique, produisant des hydrates de carbone, des phénols, des peptides et des acides aminés. Ces hydrates de carbone réactifs et les phénols se condensent avec les polypeptides et les acides aminés ainsi qu'avec les exoenzymes et autres matériels protéiques exudés par les microbes. L'azote détritique est donc transformé en des formes labiles comme les sucres aminés et les aminophénols. Les polypeptides sont transformés, quant à eux, en formes hétérocycliques- aromatiques de moins en moins assimilables. Le matériel s'enrichit en azote humique (RICE, 1982). Toutefois chez les ulves tout comme pour d'autres algues facilement dégradables telles que GRACILARIA foliifera, il n'y a pas d'accumulation d'azote humique au cours de la décomposition. Dans un premier temps, le développement de la biomasse bactérienne entraîne un accroissement de la teneur en azote. Au onzième jour, près de 40% de carbone sont dégradés, la cinétique de décomposition s'infléchit alors, le taux d'azote dans le matériel détritique chute, traduisant une diminution de la biomasse bactérienne (Figure 27). La matière organique suit une évolution tout à fait similaire (Figure 29).

En ce qui concerne le phosphore, on enregistre une

augmentation de sa teneur relative dans le détritus au cours de la fermentation (Figure 29). Cet enrichissement est probablement lié au développement microbien. La concentration en phosphate dans le matériel cellulaire étant légèrement plus élevée (1,9 mg P/g sec) que dans le tissu originel (1,4 mg P/j sec). Cependant, sachant que la concentration en phosphore de la flore bactérienne est de 17,6 mg/g (GABRIELSON et al., 1983) et qu'à l'issue des 52 jours de fermentation la teneur en phosphore du résidu n'est que de 1,6 mg P/g sec, on peut constater qu'à ce stade la contribution bactérienne apparaît particulièrement faible, ne représentant que 1,2 % du poids sec. Ainsi, en fin d'expérimentation, le phosphore provient à 87 % des tissus même d' ULVA sp. et à 13 % seulement de la flore bactérienne. Ces résultats corroborent l'évolution observée pour l'azote dans le détritus. Cette contribution microbienne est nettement moins importante que celle observée dans les conditions naturelles. GABRIELSON et al (1983) ont montré que la biomasse bactérienne peut atteindre lors de la décomposition de CLADOPHORA sp. plus de 30 % du poids sec du détritus et représenter plus de 70 % du phosphore. Cette différence est liée à un certain nombre de facteurs comme l'absence d'innoculum et des conditions de dégradation moins favorables. Par ailleurs, la dégradation d'ULVA sp. étant nettement plus rapide que celle de CLADOPHORA sp., la flore bactérienne régresse donc rapidement après la première semaine de fermentation.

La composition du détritus varie de façon importante pendant la décomposition. La fraction réfractaire qui représente entre 30 et 40 % du matériel initial, présente la composition

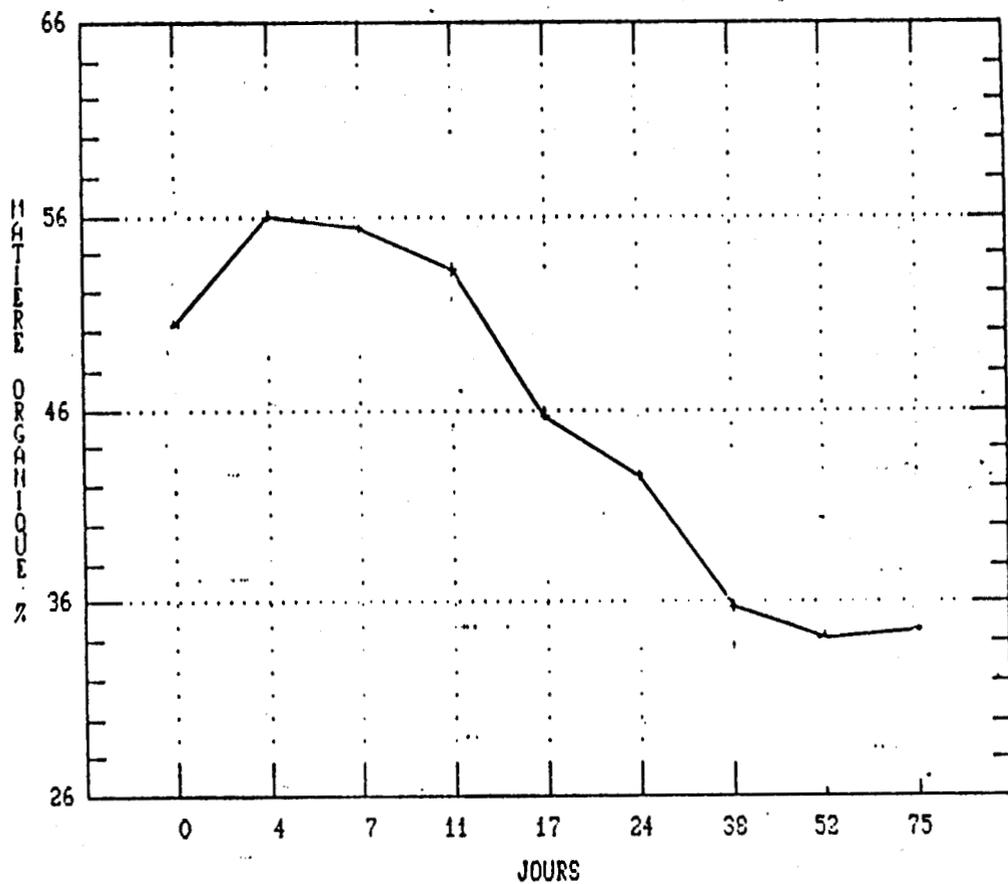


Figure 28. : Evolution de la teneur en matière organique dans la matière sèche

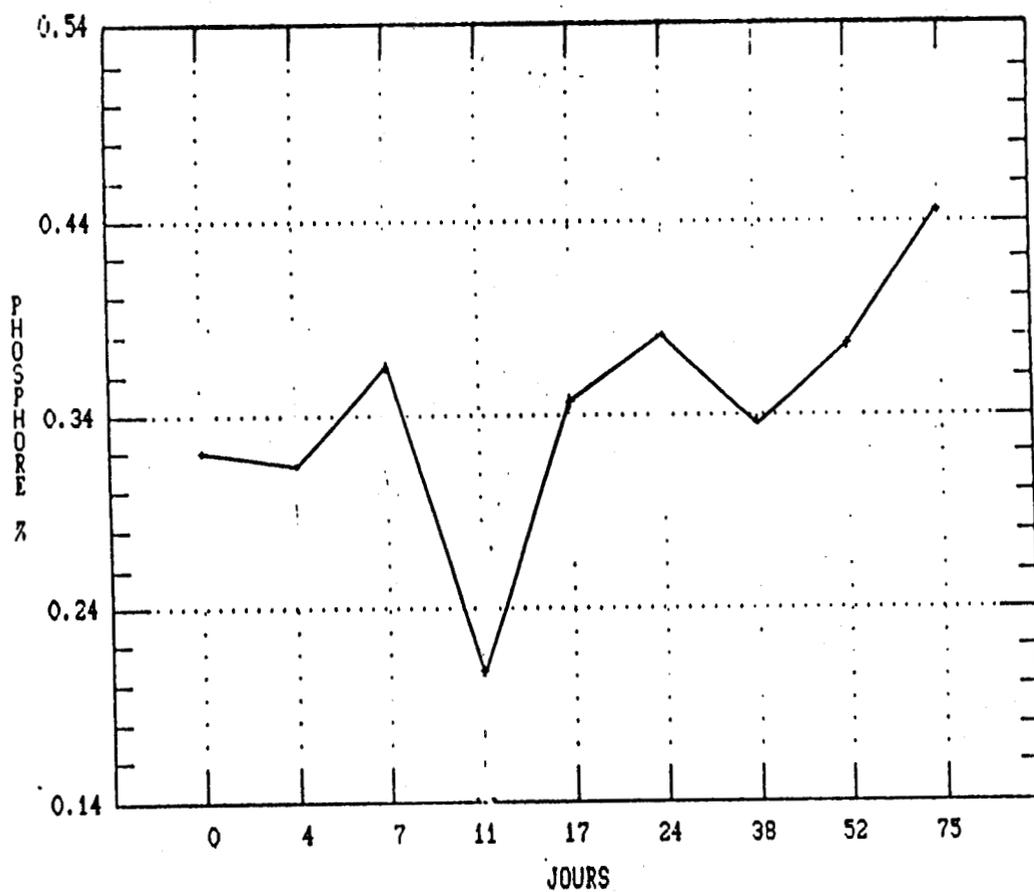


Figure 29 : Evolution de la teneur en phosphore dans la matière sèche .

suivante (exprimée par rapport au poids sec) : 16,1 % en carbone, 2,00 % en azote et 0,16 % en phosphore. Cette composition est tout à fait différente du matériel originel. Ainsi, les teneurs relatives en carbone et en azote sont réduites respectivement de 25 et 44 %, tandis que celle du phosphore augmente de près de 38%.

### III.3 METHANISATION MONOPHASIQUE

#### III.31 Comparaison algues lavées - non lavées et broyées et non broyées

##### III.311 Protocole expérimental

Deux lots d'algues sont utilisés au cours des essais :

- pour la comparaison algues lavées - algues non lavées, après mise en suspension dans un volume de 10 litres d'eau par Kg, les ulves sont essorées manuellement.

- pour la comparaison algues broyées - algues non broyées, une partie d'un second lot d'ulves lavées est séchée à l'étuve, puis broyée finement (particules <0,75 mm).

La fermentation se déroule en discontinu dans des fermenteurs de 30 l. Les algues entières sont maintenues immergées à 35°C dans un pied de cuve préalablement utilisé pour la fermentation de fumiers. Les essais sont interrompus dès que la production de gaz devient trop faible pour être mesurée et que le liquide d'immersion ne renferme plus d'A.G.V. La matière sèche et la matière organique des substrats sont déterminées. La production de gaz est comptabilisée journallement. On contrôle périodiquement pour l'essai "algues broyées" l'évolution de la teneur en méthane dans le biogaz, le pH ainsi que la

concentration en AGV du digestat.

### III.312 Résultats et discussion

#### III.3121 Comparaison algues non lavées - lavées

Le lavage des algues entraîne un démarrage plus lent de la fermentation, conséquence de la disparition de substances rapidement fermentescibles (Figure 30). Les faibles valeurs du rendement peuvent s'expliquer par l'absence d'un pied de cuve adapté au substrat. La présence de sel, du moins dans les conditions de cette expérience, ne pose pas de problèmes. Avec les algues non lavées, la teneur en chlore varie de 0,76 à 3,6 g/l entre le début et la fin du cycle.

#### III.3122 Comparaison algues non broyées - broyées

Les meilleurs résultats obtenus au cours de ce deuxième essai correspondent à une adaptation du pied de cuve à ce type de substrat. Le broyage ne modifie pas le potentiel méthanogène du substrat, par contre, il change le déroulement du cycle de fermentation (Figure 31). Le broyage provoque également l'apparition d'une phase de latence avec accumulation des AGV en milieu de cycle (Figure 32). La DCO soluble atteint 23,5 g/l le huitième jour du cycle pour chuter à 12,3 g/l au trentième jour. Le volume de la phase liquide est de 25 litres, c'est donc 275 g de DCO qui se trouvaient sous forme soluble dans le digesteur. Cette valeur est l'équivalent théorique de 96 l de CH<sub>4</sub>, soit 43 % du potentiel méthane mesuré sur 64 jours (223 litres). La productivité volumique en biogaz du digesteur atteint 1 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> dig./j. dans le cas des algues broyées et seulement 0,5 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> dig./j. dans le cas des algues entières. Le bilan des

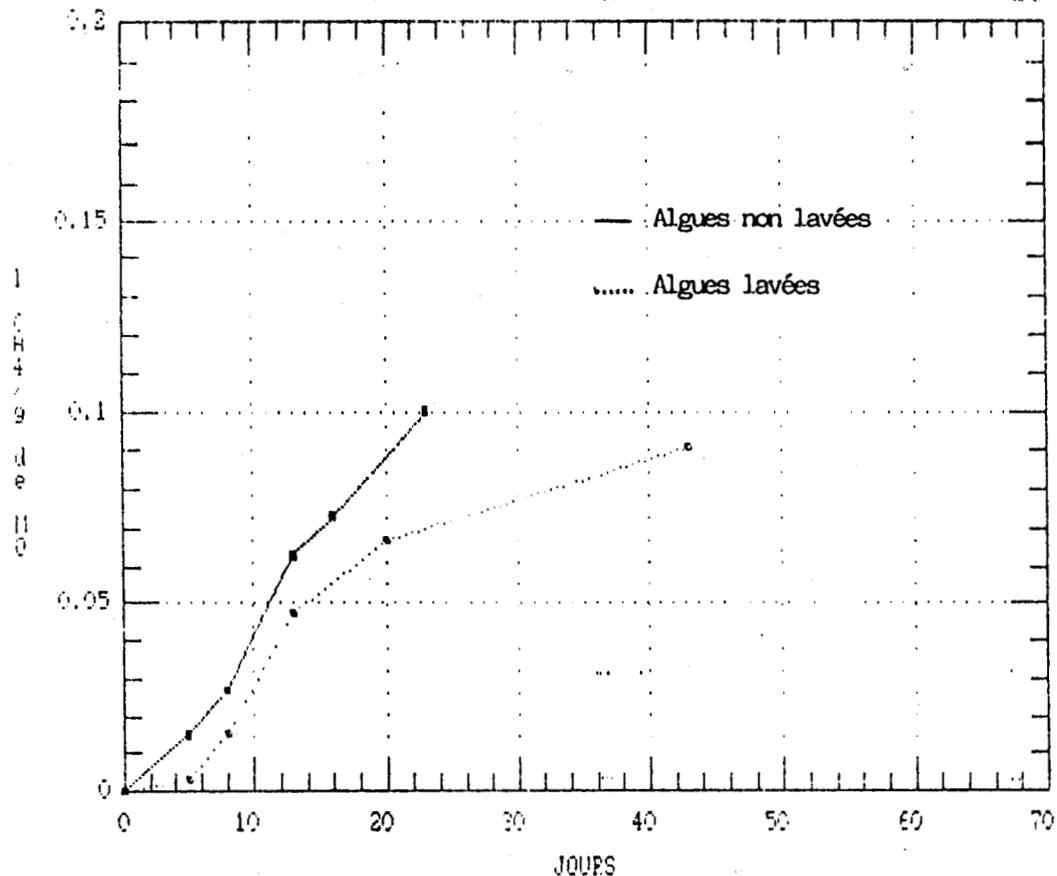


Figure 30.: Evolution du taux de conversion de la matière organique en méthane au cours du cycle (substrat algues non lavées- lavées)

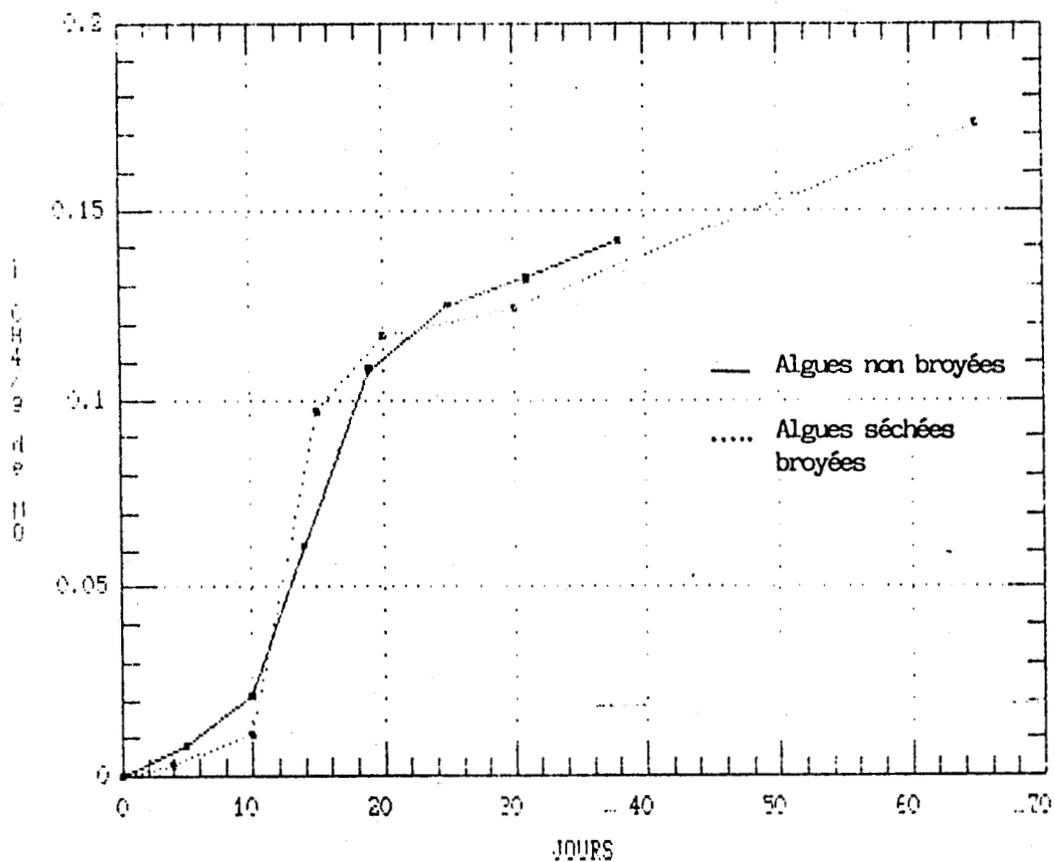


Figure 31.: Evolution du taux de conversion de la matière organique en méthane au cours du cycle (Algues non broyées- broyées)

Concentration AGV (0,01 N).

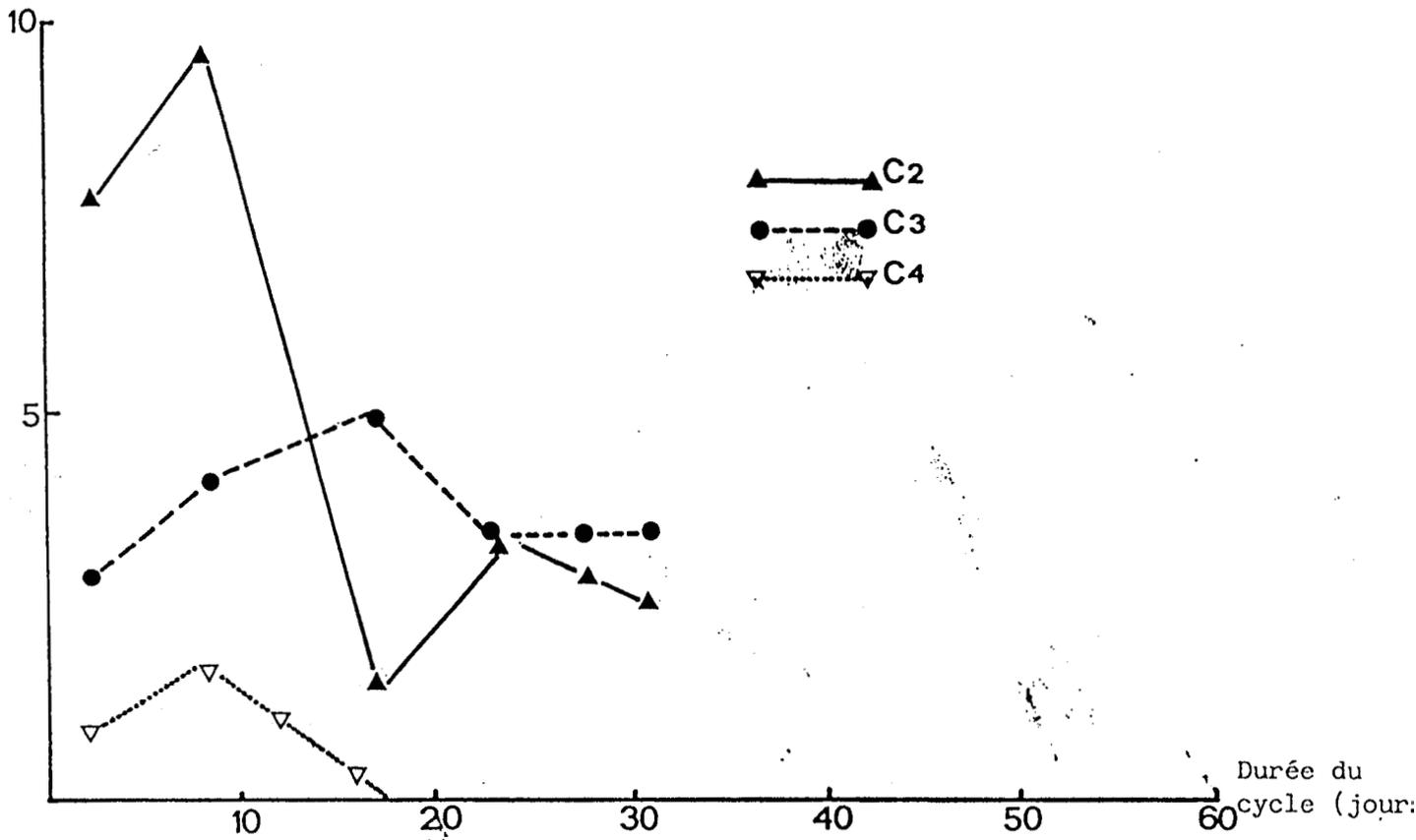


Figure 32 a : Composition en acides gras volatils

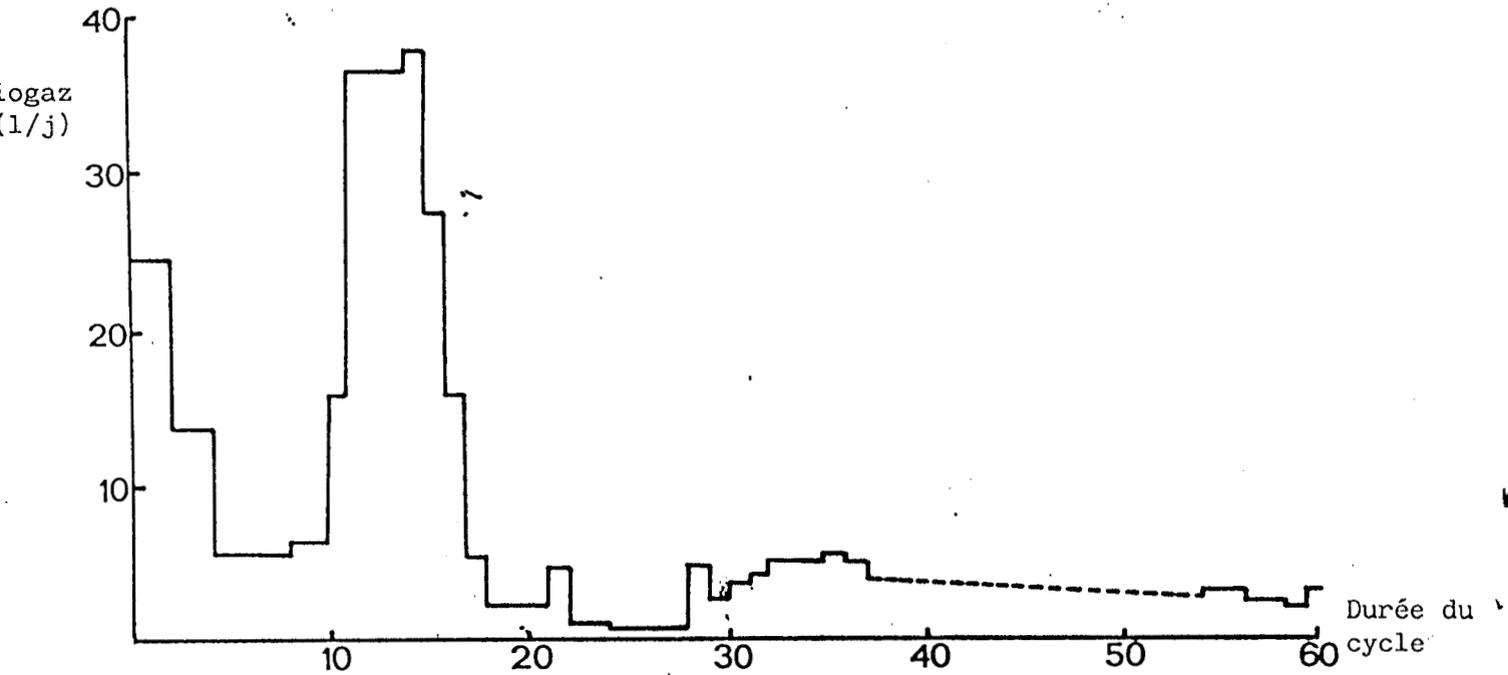


Figure 32, b : Production en biogaz

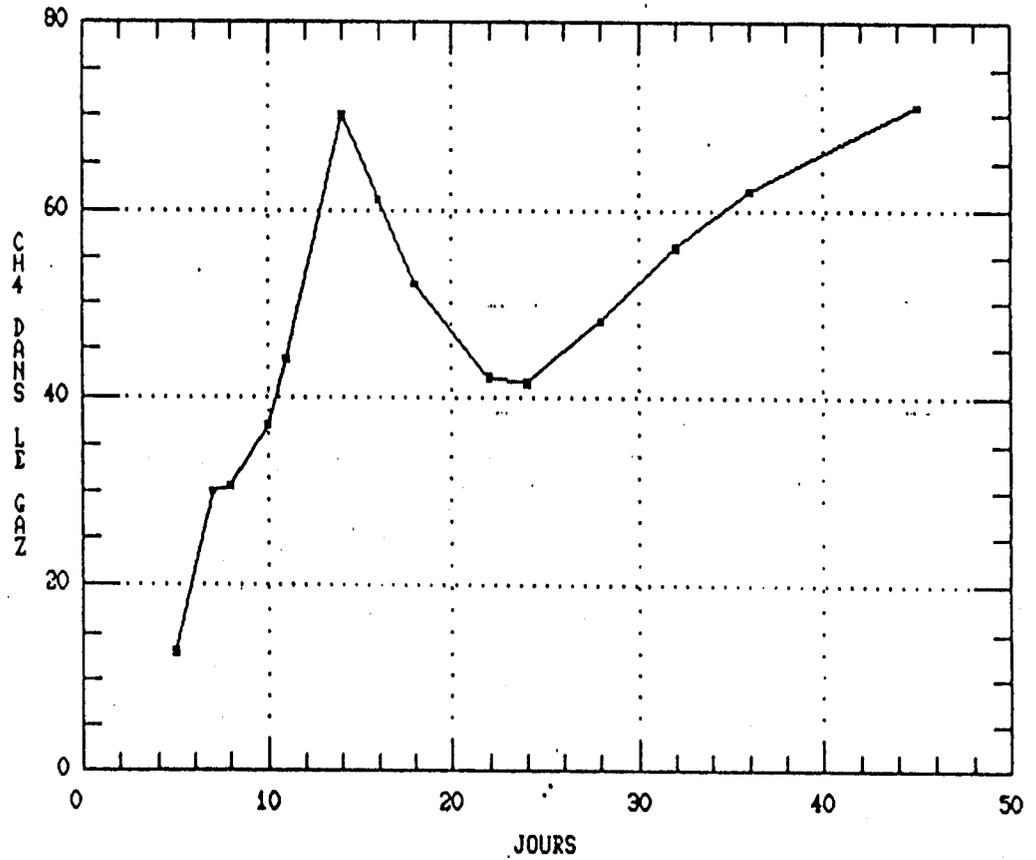


Figure 32c. : Composition du biogaz en méthane

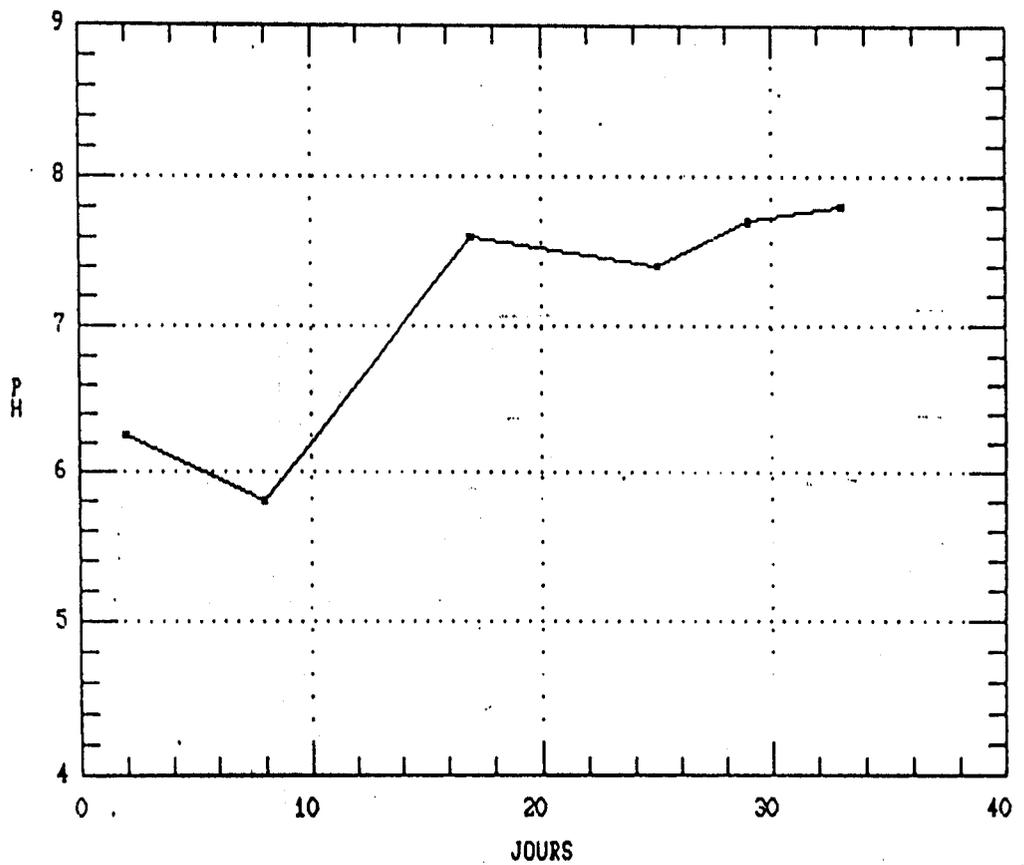


Figure 32d. : PH..

Figure 32. : Evolution de quelques paramètres lors de la fermentation des algues séchées broyées :

différentes expériences est présentée dans le tableau 11.

### III.32 Méthanisation en infiniment mélangé

#### III.321 Protocole expérimental

L'algue utilisée est séchée dans un sècheur pneumatique, puis broyée (particules  $< 0,75$  mm). Tous les essais en continu se déroulent dans des fermenteurs de 30 l de volume utile, maintenus à 35°C. Pour l'alimentation journalière, le poids choisi d'algues broyées est mis en suspension dans le volume d'eau imposé par le temps de rétention, soit 100 g d'ulves pour 1,5 l d'eau, pour un temps de rétention de 20 jours. Un complément minéral est effectué. L'analyse de la matière sèche et de la matière organique est déterminée sur l'algue broyée. La production journalière de biogaz est suivie journallement. La composition chimique (MS, pH, alcalinité,  $\text{NH}_4$ ) de l'effluent en sortie de fermenteur est déterminée .

#### III.322 Résultats et discussion

Pour l'ensemble des essais, aucun AGV n'est décelable dans les réacteurs (concentration  $< 5 \cdot 10^{-3}$  N). Le tableau 12 précise les valeurs de quelques paramètres mesurés sur les effluents. L'incorporation d'algues se traduit par le doublement de la quantité d'ammoniac à l'intérieur du digesteur.

La production de gaz cesse rapidement dès que les digesteurs ne sont plus alimentés et le rendement de gazéification n'est pas influencé par le temps de rétention. Les algues broyées constituent donc un matériel rapidement dégradable (Figures 33a et 33b). La production de gaz observée avec les

TABLEAU 11: BILAN DES PERFORMANCES DE LA METHANISATION EN FONCTION DU PRETRAITEMENT

CARACTERISTIQUES	PRETRAITEMENT			
	LAVEES	NON LAVEES	BROYEES	NON BROYEES
Quantité introduite (g)				
M.F	5820	7480	-	11672
M.S	957	663	2364	1972
M.O	625	516	1257	1049
Durée d'observation (j)	23	44	64	42
Gaz produit l (% CH <sub>4</sub> )	116,7(59)	87,4 (55,3)	1432,1(51,6)	310(49,2)
Rendements l/kg				
Y CH <sub>4</sub> /M.S <sub>0</sub>	72	73	94	77
Y CH <sub>4</sub> /M.O <sub>0</sub>	110	94	177	145

TABLEAU 12: COMPOSITION DES EFFLUENTS DES DIGESTEURS

CARACTERISTIQUES	SUBSTRAT			
	ALGUES N°1	ALGUES N°2	ALGUES+LISIER	LISIER
Temps de rétention (j)	20	15	15	15
Matière Sèche (%)	3,64	2,5	7,28	4,25
pH	7,5	7,5	7,7	7,3
Alcalinité (g CaCO <sub>3</sub> /l)	6,7	6,1	7,0	4,1
NH <sub>4</sub> (g/l)	0,57	0,60	0,76	0,40

algues croît régulièrement au cours de l'expérience, à 15 jours de temps de rétention. Parmi les causes susceptibles de cette augmentation, figure le remplissage progressif du digesteur par le sable amené par le substrat, qui conduit en fait à fonctionner avec un temps de rétention inférieur à celui escompté. Avec un substrat rapidement dégradable, diminuer le temps de rétention augmente la productivité volumique. Le segment de droite situé sur les figures 4a à 4c indique la période sur laquelle les bilans ont été effectués (Tableau 13). Diverses raisons dont l'effet signalé ci-dessus sont responsables du choix de cette période. La valeur de productivité volumique en méthane est relativement faible, mais reflète un modeste taux de charge (BV MO. = 1,8 g/l).

La différence entre le poids du gaz produit et les pertes de matière sèche ou de matière organique correspond en fait au dépôt du sable à l'intérieur du digesteur, malgré un système de brassage puissant. Ce dépôt est estimé à 200 g de sable par temps de rétention. Le pouvoir calorifique des algues utilisées pour l'essai à 20 jours de T.R. est de 2,426 thermies par kg de M.S. Le rendement observé  $Y_{CH_4/MS}$  correspond à 0,92 thermies par kg de MS. On récupère donc par fermentation 39 % de l'énergie contenue dans le substrat.

### III.33 Fermentation mixte ulves - lisier de bovins

#### III.331 Protocole expérimental

L'algue séchée à l'étuve est broyée à la grille de 8 mm. Le lisier récupéré au niveau des chaînes de raclage dans une étable de vaches laitières est conservé par congélation dans des emballages d'un volume correspondant à deux jours d'alimentation.

TABLEAU 13: BILAN DES PERFORMANCES

CARACTERISTIQUES	ESSAI			
	ALGUES N°1	ALGUES N°2	ALGUES+LISIER	LISIER
Temps de rétention (j)	20	15	15	15
Alimentation g MO/j	50,9	54,2	54,2+105,6	105,6
Taux de charge (g MO /l/j)	1,7	1,8	5,3	3,5
Production de gaz (l/l dig./j)				
rv. gaz	0,56	0,68	1,68	1,12
% CH4	55,3	54,0	55,0	56,6
rv CH4	0,31	0,37	0,93	0,63
Rendements l/kg introduit				
Y CH4/M.S0	97	120	130	160
Y CH4/M.D0	182	203	174	180
Rendement l/Kg détruit				
YCH4/M.Dd	364	350	440	534
Taux de conversion				
M.S. Y Sr/S0	42,9	45,7	32,0	30,3
M.D. Y Sr/S0	50,0	58,6	38,8	33,7
Poids de gaz g/j	21,3	26,3	64,3	42,2
Perte mesurée g/j				
M.S.	41,1	42,1	68,5	35,6
M.D.	25,5	31,5	62,0	37,0

Avant son introduction dans le digesteur, le lisier est dilué de moitié avec de l'eau.

La fermentation se déroule comme précédemment dans des fermenteurs de 30 litres. L'alimentation journalière se définit pour les 3 essais constitués de la façon suivante :

- Digesteur 1 : 100 g d'algues + 2 litres d'eau
- Digesteur 2 : 1 kg de lisier + 1 litre d'eau
- Digesteur 3 : 100 g d'algues + 1 kg de lisier +  
1 litre d'eau

Pour le mélange ulves-lisier, les algues sont introduites sans complémentation dans la dilution du lisier. Les teneurs en hémicellulose, la matière sèche, matière organique, la composition osidique et en acides uroniques obtenues après fractionnement sont déterminées pour les deux substrats ulves et lisier, ainsi que sur l'effluent à l'issue des 15 jours de temps de rétention. La caractérisation de l'effluent est complétée par d'autres analyses physico-chimiques (pH, alcalinité et azote ammoniacal). Le contrôle de la production de biogaz et de méthane au cours de l'expérimentation permet d'apprécier les performances des différents digesteurs. Un bilan matière (matière sèche et organique) est établi.

### III.332 Résultats et discussion

L'incorporation d'algues au lisier de bovin permet d'augmenter la valeur de productivité volumique en méthane, mais il n'y a pas additivité des performances obtenues avec chacun des substrats pris isolément (Figure 33a, b, c, d). La production de méthane pour le mélange algues-lisier est plus faible que la somme des productions observées pour les algues et le lisier

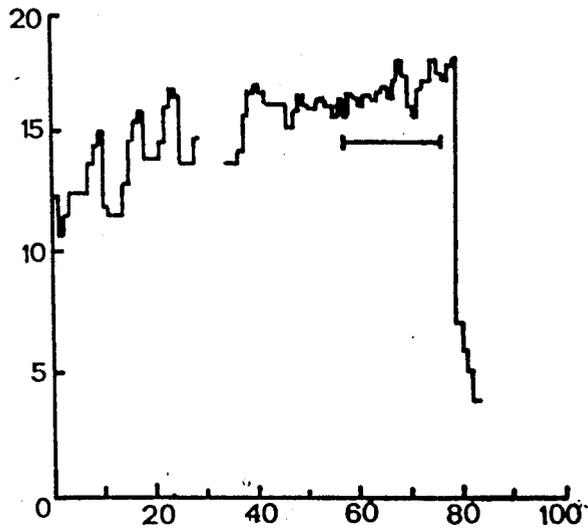


Figure 33a. : Substrat d'algues (TR. 20 j)

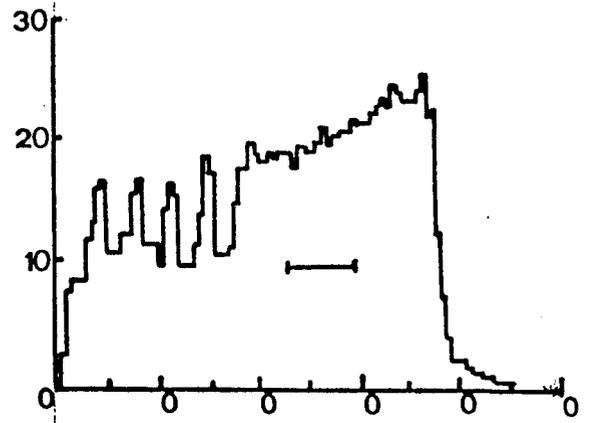


Figure 33b. : Substrat d'algues broyées  
(TR = 15 j)

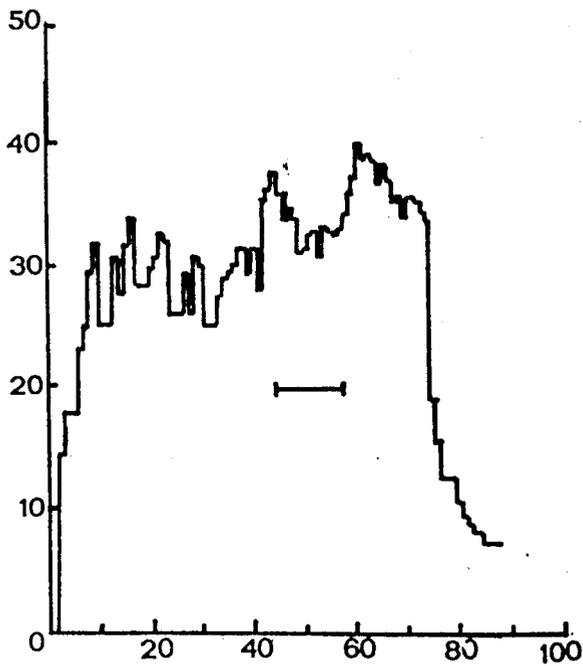


Figure 33c. : Substrat lisier de bovin (TR = 15 j)

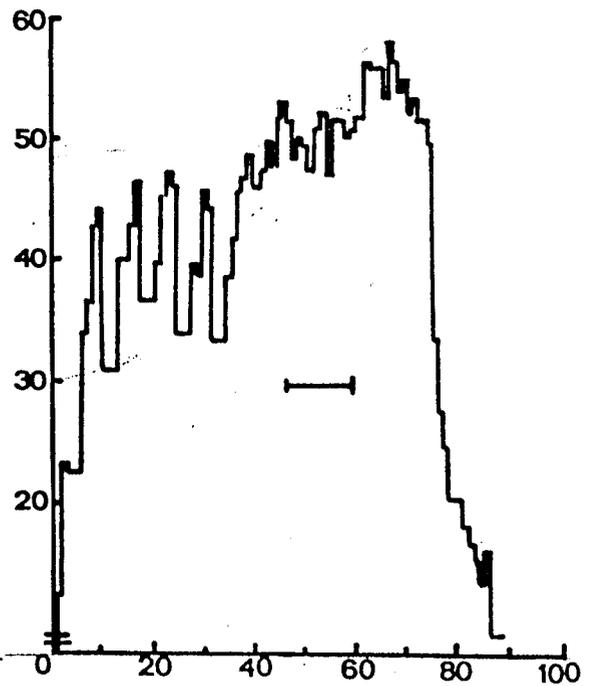


Figure 33d. : Substrat d'algues lisié  
(TR = 15 j)

Figure 33. : Débit journalier des réacteurs en biogaz

(Tableau 13).

Le lisier de bovin se comporte comme un substrat aussi facilement dégradable à 15 jours T.R. (même valeur de  $Y_{CH_4}/M_{O_i}$ ) mais au potentiel plus important ( $Y_{CH_4}/M_O$  détruite = 0.534 au lieu de 0.35). Par contre, l'incorporation d'algues se traduit par une augmentation importante de la teneur en  $H_2S$  du biogaz. Les valeurs observées pour les algues, le lisier et le mélange sont respectivement de 2, 0.1 et 1 %. Lors de l'utilisation du mélange algues-lisier, il semble que ce dernier composé se dégrade moins que lorsqu'il est utilisé seul, du moins si l'on considère les analyses présentées dans le tableau 14. La matière organique des algues broyées est dégradée plus rapidement que celle du lisier de bovin. La chute de production consécutive à l'arrêt de l'alimentation est aussi plus rapide dans le cas des algues.

#### III.4 METHANISATION BIPHASIQUE AVEC RECUPERATION NATURELLE DES JUS D'HYDROLYSE

Les procédés conventionnels tels que l'infiniment mélangé apparaissent limités dans leurs performances notamment en temps de séjour hydraulique et en charge volumique, en raison du faible taux de rétention des microorganismes (FRANK, 1980). De tels systèmes requièrent des volumes de fermentation importants et posent un certain nombre de problèmes technologiques. La double considération épuration-production d'énergie a amené ces dernières années le développement de fermenteurs dits de "seconde génération" comme le lit expansé (WANG *et al.*, 1986 ; LETTINGA *et al.*, 1983), le lit fluidisé (POHLAND, 1985), le lit fixé (BORIES

TABLEAU 14: COMPOSITION EN OSES DES SUBSTRATS AVANT ET APRES FERMENTATION

SUBSTRAT	COMPOSITION (% poids sec)					
	Cellulose	Acides uroniques	Rhamnose	Xylose	Galactose	Glucose
ALGUES	3,7	4,4	4,9	1,9	1,6	6,0
LISIER	13,6	1,2	0,8	11,9	1,2	21,8
EFFLUENTS 15 j T.R.						
Algues	1,8	0,7	0,11	0,5	1,2	2,1
Lisier	10,8	1,2	0,8	10,6	1	15,5
Algues+Lisier	8	1	0,5	6,7	1,1	10,9

TABLEAU 15 : CARACTERISTIQUES DES POINTS DE PRELEVEMENT

Profondeur	POINT DE PRELEVEMENT				
	M1	M2	M3	M4	M5
de carottage en cm	40	30	55	10-15	80

et al., 1982 ; DAHAB et YOUNG, 1982) et le filtre anaérobie. Ces configurations, par une meilleure rétention de la flore bactérienne, permettent d'utiliser des taux de charge plus élevés, des temps de rétention plus courts et d'améliorer ainsi la productivité du process (SCHWITZGUEBEL et PERINGER, 1986). La souplesse de fonctionnement constitue un atout supplémentaire pour les fermenteurs de type filtre anaérobie et lit fixé. Ces systèmes sont très peu sensibles aux surcharges et aux toxiques (BORIES et VERRIER, 1983 ; YOUNG et DAHAB, 1982).

L'utilisation de ces techniques nécessite cependant une alimentation fluide. Dans le cas de substrats solides, l'hydrolyse de la matière organique constitue donc un préalable à l'opération de fermentation méthanique. Les deux séquences réactionnelles acidogénèse et méthanogénèse seront ainsi traitées dans deux compartiments successifs. L'hydrolyse de la matière organique apparaît bien souvent comme l'étape limitante dans le processus de méthanisation. La séparation des phases est ainsi d'autant plus intéressante qu'elle permet de travailler en conditions favorables à chacune des phases, en évitant ainsi la concurrence entre populations bactériennes.

Cette configuration biétagée améliore considérablement le rendement global de la méthanisation (KHAN et al, 1983) et s'avère très efficace sur le plan des performances en épuration. BORIES (1980) obtient un rendement d'épuration de 98% sur une eau résiduaire de distillerie à très forte charge polluante.

En raison de ces performances cette nouvelle technologie se développe de plus en plus dans le domaine de la valorisation de la biomasse aquatique. Chez les algues microscopiques, LEGROS

et al. (1982) utilisent cette technique pour la fermentation en infiniment mélangé de HYDRODICTYON. FLOWERS et BIRD (1984) réalisent successivement la fermentation de MACROCYSTIS pyrifera dans un réacteur à solides type upflow puis dans un réacteur à lit fluidisé. ANNACHHATRE et KHANNA (1987) effectuent l'hydrolyse de la Jacinthe d'eau associée ou non à un prétraitement chimique dans un premier fermenteur ouvert. La digestion anaérobie de l'effluent produit est réalisée sur un lit fixé. Les performances obtenues pour ces différents substrats en séparation des phases nous amènent à envisager également cette technique pour le traitement d'ULVA sp.

### III.41 Hydrolyse d'Ulva sp. en décharge

#### III.411 Protocole expérimental

En 1983, les algues vertes échouées et récoltées en baie de LANNION étaient stockées sur deux sites. L'un deux, situé sur la commune de SAINT-MICHEL-EN-GREVE, est pris comme site de référence. L'évolution de la composition et de la dégradation du dépôt est suivi au cours du temps.

Au cours de la saison de stockage 1983-1984, des prélèvements ont été effectués dans différents points intitulés M1, M2, M3, M4 et M5 répartis sur l'ensemble de la décharge.

- sur l'algue fraîche (temps 0)
- en cours de stockage (une semaine, deux semaines et 3 mois)
- en fin de stockage (9 mois)

Pour effectuer les premiers prélèvements sur les algues fraîches (point M1), nous avons attendu la fin de la saison de ramassage fin septembre. Les prélèvements dans le dépôt sont

effectués par la suite à l'aide d'un carottier ( $\phi = 10$  cm). Le carottage est fait en cinq exemplaires pour chaque point de prélèvement. Les différentes carottes sont mélangées et sur le produit ainsi homogénéisé, il est prélevé un échantillon qui est analysé en triple exemplaire au laboratoire. Les carottages à une et deux semaines sont également effectués au point de prélèvement M1. Les points de prélèvements sont multipliés à 3 et 9 mois et étendus aux points M2, M3, M4 et M5 (Tableau 15).

Il est à noter qu'après 4 mois de stockage, les agriculteurs commencent à utiliser le résidu de stockage pour amender leur terre. Cette pratique, en modifiant le dépôt, perturbe la rigueur des prélèvements.

### III.412 Résultats et discussion

Lorsque les algues sont déposées, les écoulements récupérés pendant les deux-trois premiers jours sont d'une composition proche de celle de l'eau de mer. Puis, peu à peu, l'hydrolyse de la matière organique s'amorce. La dégradation des sucres est très efficace pendant les premiers mois. La charge d'acides gras volatils dans les jus extraits varie entre 5 et 15 g/l (Tableau 16). A trois mois, le taux de dégradation de la matière organique dans la matière sèche dépasse les 50 % ; puis les acides gras volatils disparaissent peu à peu. Une grande partie est utilisée pour le métabolisme de la flore bactérienne, l'autre est perdue par lessivage. Après neuf mois de stockage, les concentrations en acides gras volatils deviennent négligeables. La production d'ammoniaque est faible au cours de la première semaine, celle-ci augmente par la suite. A 3 mois, sa

TABLEAU 16 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ULVES AU COURS DU STOCKAGE

CARACTERISTIQUES	Temps 0		1 semaine					3 mois (Decembre 1983)					9 mois (Juin 1984)				
	M1	M1	M1	M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5				
<u>DEPOT(%)</u>																	
MS	12	23	25	55	55	58	47	43	68	54	59	51	43				
MM	57	61	59	89	88	91	89	79	90	88	88	86	75				
MO	44	39	41	11	12	9	11	21	10	12	12	14	25				
IC	14	17	324	47	53	46	40	23	45	45	46	41	21				
C	10.50	7.00	17.50	11.54	5.19	16.30	4.69	17.95	3.51	5.94	15.92	10.69	10.46				
NTK	1.90	1.80	1.30	1.00	1.07	1.01	1.48	1.70	0.40	0.76	0.63	0.69	0.91				
NH3	0.00	0.03	0.03	0.34	0.40	0.34	0.11	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
C/N	6	4	14	12	5	16	3	11	9	8	9	18	12				
P (P2O5)	0.26	0.21	0.23	0.19	0.20	0.21	0.25	0.26	0.13	0.16	0.15	0.20	0.26				
K (K2O)	1.50	1.30	1.20	0.32	0.49	0.58	0.42	0.75	0.42	0.42	0.39	0.30	0.61				
Na (Na2O)	7.20	5.80	5.30	1.64	2.09	1.15	1.17	1.63	0.60	0.59	0.56	0.50	1.18				
<u>JUS D'HYDROLYSE(g/l)</u>																	
ZAGV	-	3.00	13.50	1.64	0.29	0.10	4.93	3.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
C2	-	2.10	7.30	0.47	0.14	0.05	1.94	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
C3	-	0.90	5.20	0.01	0.10	0.03	2.24	1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
C4	-	0.00	0.90	0.11	0.01	0.01	0.65	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				



concentration est de l'ordre de 0,5 g/l. En fin de stockage, l'azote ammoniacal a été lessivé par les pluies, la teneur en azote résiduel est due à l'azote non biodégradable. Au cours du stockage, le lessivage des sels de sodium et de potassium est important ; les pertes s'élèvent entre 70-90 % de la matière sèche. L'effet est moins marqué pour l'élément phosphore. Au mois de Juin, la matière sèche restant se compose essentiellement du sable prélevé lors du ramassage, ce que corrobore l'augmentation du pourcentage d'insoluble chlorhydrique.

Lorsqu'on examine le détail des prélèvements : profondeur et emplacement du carottage, on note des différences pour un même site qui mettent en lumière les difficultés rencontrées pour obtenir un échantillonnage correct et la nécessité d'effectuer des prélèvements à des endroits bien caractérisés. D'une manière générale, plus on s'enfonce dans le dépôt, plus la minéralisation est avancée.

Les caractéristiques chimiques (matière sèche, matière organique, éléments fertilisants, sels, acides gras volatils) des différents dépôts et leur évolution au cours d'une année de stockage sont regroupés dans le tableau 16.

### III.42 Influence des conditions d'hydrolyse

#### III.421 Protocole expérimental

Lors de l'hydrolyse, la fermentation acidogène est réalisée à ciel ouvert pour se rapprocher le plus possible des conditions naturelles : l'hydrolyse débute donc en conditions d'aérobiose et se poursuit pendant 8 mois. L'incidence d'un certain nombre de facteurs est étudiée sur le déroulement de l'hydrolyse.

Quatre lots sont ainsi constitués F3 (50 Kg), F2 (100 Kg), F4 (110 Kg) et F1 (131 Kg) pour contrôler l'effet de masse. Les essais F2 ( $d=0,56$ ) et F3 ( $d=0,45$ ) permettent d'apprécier par ailleurs l'influence de la densité (Tableau 17). Un essai F5 semblable à F2, mais effectué sous abri, permet d'analyser l'incidence des précipitations sur les conditions d'hydrolyse. Pour maintenir le pH lors de l'acidogénèse, différents additifs sont utilisés, soude (F7), carbonate de calcium (F8), lisier (F6). L'utilisation de soude ou de carbonate de calcium peut être envisagée par ailleurs comme un prétraitement chimique. De tels procédés sont actuellement étudiés dans la prédigestion d'un certain nombre de matériaux cellulosiques. Le lisier, quant à lui, peut intervenir par son pouvoir tampon et par un meilleur ensemencement bactérien.

Les productions de jus, DCO et d'ammoniaque sont enregistrées quotidiennement, permettant ainsi d'évaluer les productivités des différents essais.

#### III.422 Résultats et discussion

Dans le cas des substrats cellulosiques ou hémicellulosiques, on peut rechercher par des prétraitements

TABLEAU 17 : RECAPITULATIF DES DIFFERENTES EXPERIMENTATIONS

! CARACTERISTIQUES !	! ESSAIS !							
	! F1 !	! F2 !	! F3 !	! F4 !	! F5 !	! F6 !	! F7 !	! F8 !
! Mise en place !	! 07.10.83 !	! 07.10.83 !	! 07.10.83 !	! 07.10.83 !	! 07.10.83 !	! 07.10.83 !	! 07.10.83 !	! 07.10.83 !
! Densité !	! 0.56 !	! 0.56 !	! 0.45 !	! 0.56 !	! 0.57 !	! 0.51 !	! 0.45 !	! 0.51 !
! Masse (T) !	! 0.131 !	! 0.1 !	! 0.05 !	! 0.10 !	! 0.10 !	! 0.1 !	! 0.10 !	! 0.10 !
! Volume (l) !	! 235 !	! 177 !	! 111 !	! 195 !	! 195 !	! 195 !	! 221 !	! 195 !
! Traitement !	! - !	! - !	! - !	! - !	! sous abri !	! soude !	! lisier !	! carbonate !
								! de calcium !
! Facteurs testés !		! Masse et densité !			! Précipi- !	! Maintien du pH !		
					! tation !			

adéquats une solubilisation et une conversion optimale des constituants cellulaires en métabolites intermédiaires, représentés par les acides gras volatils (BUNGAY, 1983). Ceux-ci seront directement méthanisés lors d'une seconde étape, réalisable dans un temps de séjour considérablement réduit. Ces techniques peuvent faire intervenir différents types de prétraitements : physiques (broyage), thermiques, par photodégradation (GOMA et al., 1981), chimiques (JAYME et LANG, 1961 ; PHILIPP et al., 1977 ; GRETHLING, 1978) et enzymatiques (FAN et al., 1980 ; YU et al., 1984). Cette partie de l'étude a pour objet de déterminer l'influence des conditions de traitement tels que la charge, la densité, les facteurs climatiques sur la production de DCO et d'azote ammoniacal dans les jus d'hydrolyse (Figures 34a, b, et 35a, b). Les prétraitements chimiques à la soude, au lisier et au carbonate de calcium ont été également envisagés initialement pour éviter des conditions d'acidification trop poussées (Figures 36a et b). L'accès à la totalité des dépôts en fin de stockage permet d'établir le bilan matière (Tableau 18).

Au cours de nos travaux, nous avons montré que pour nos conditions d'expérimentation, le rendement d'extraction augmente avec l'accroissement de la masse pondérale. Ainsi, l'essai F1, qui correspond à une augmentation de 31 % de la masse de l'essai F2, pour une même densité de 0,56, conduit à une amélioration du rendement d'extraction de près de 30 %. Les plus faibles densités correspondant à une macroporosité importante sont favorables aux échanges gazeux et permettent un meilleur écoulement des jus d'hydrolyse. Le degré de décomposition de la

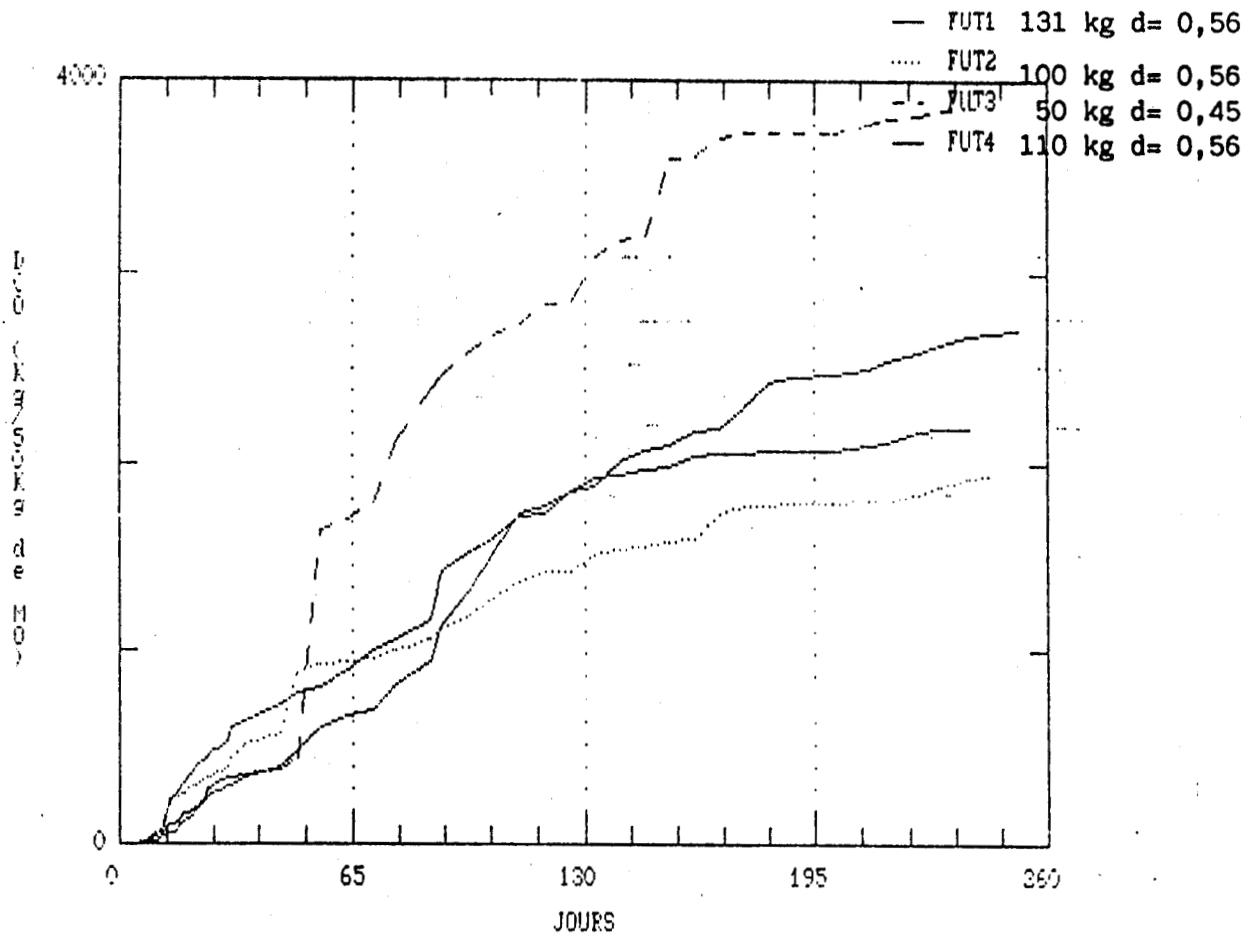


Figure 34a. : Demande chimique en oxygène

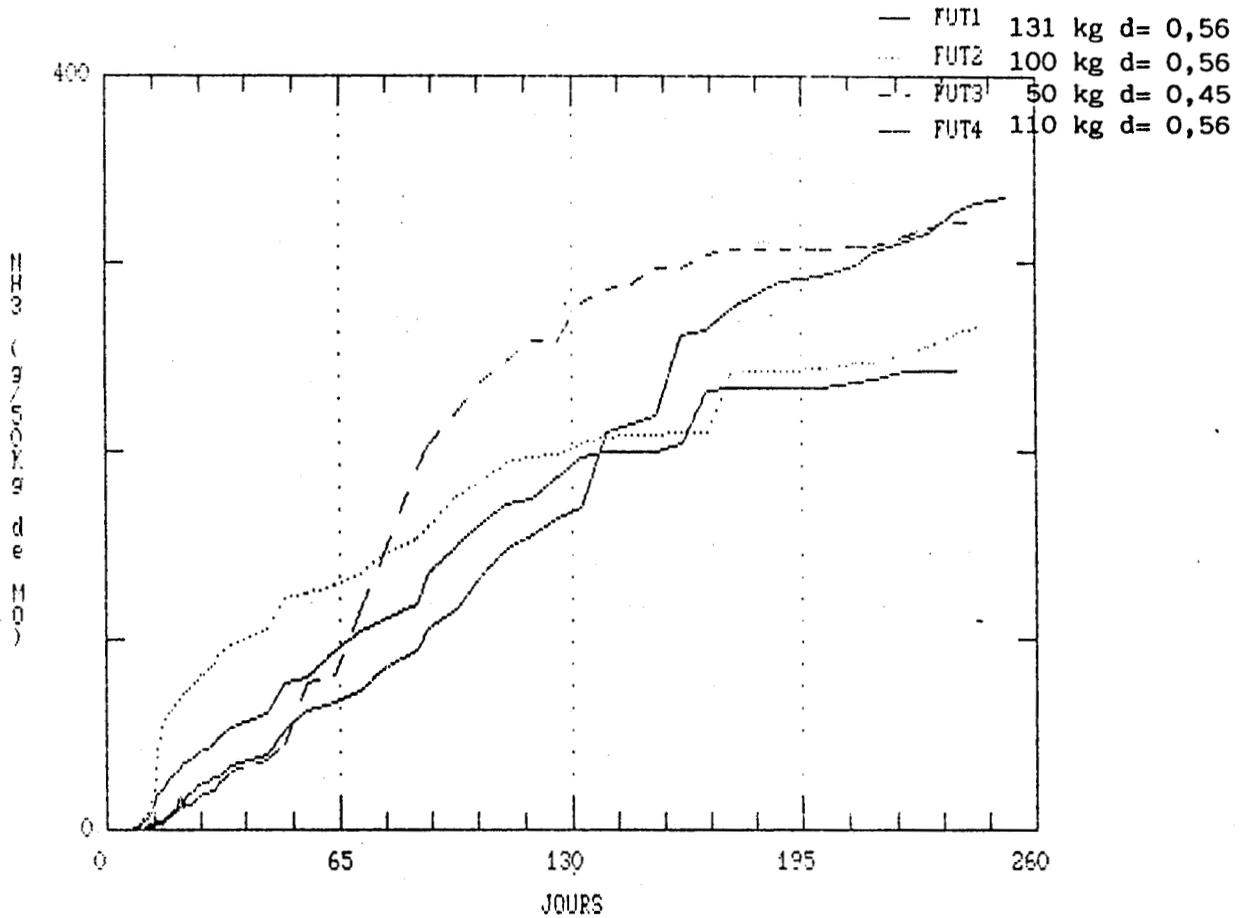


Figure 34b. : Azote ammoniacal

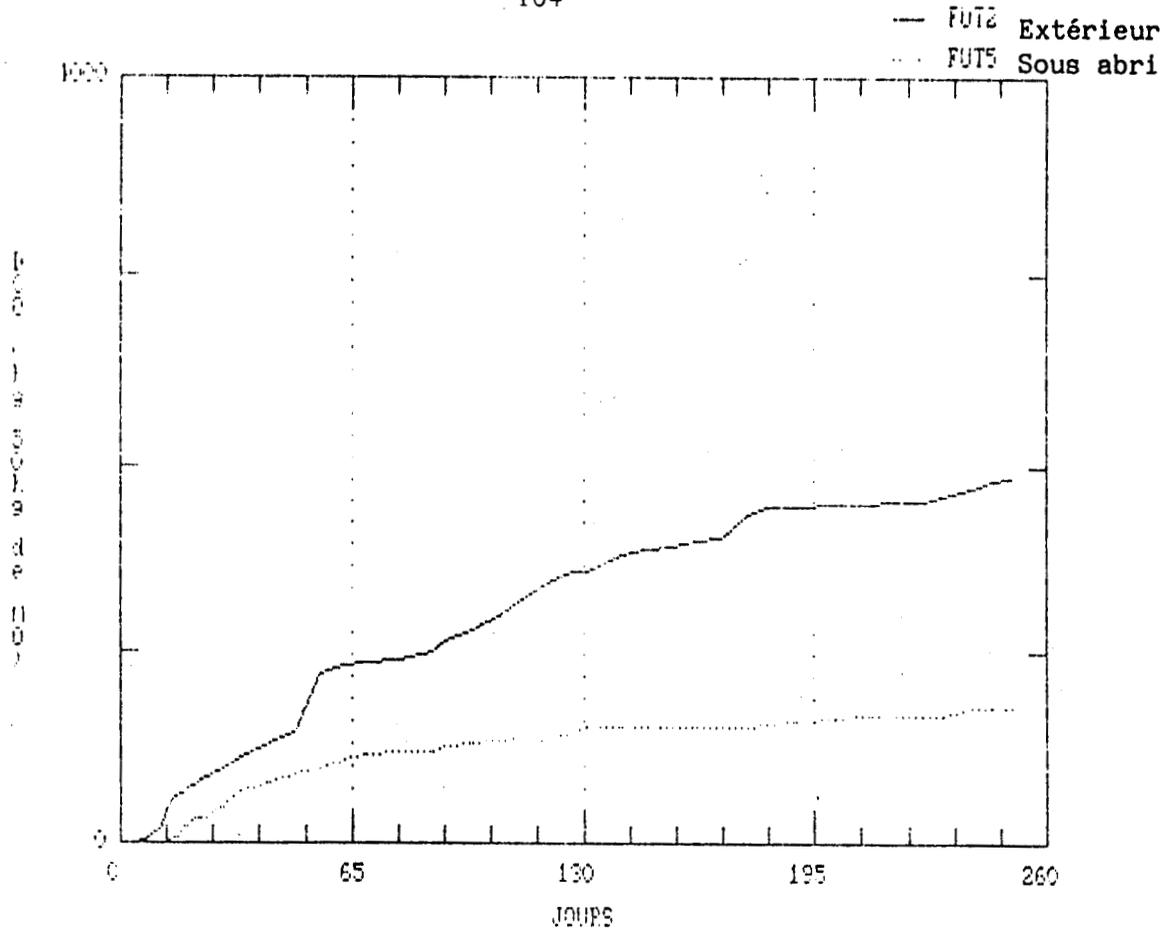


Figure 35a. : Demande chimique en oxygène

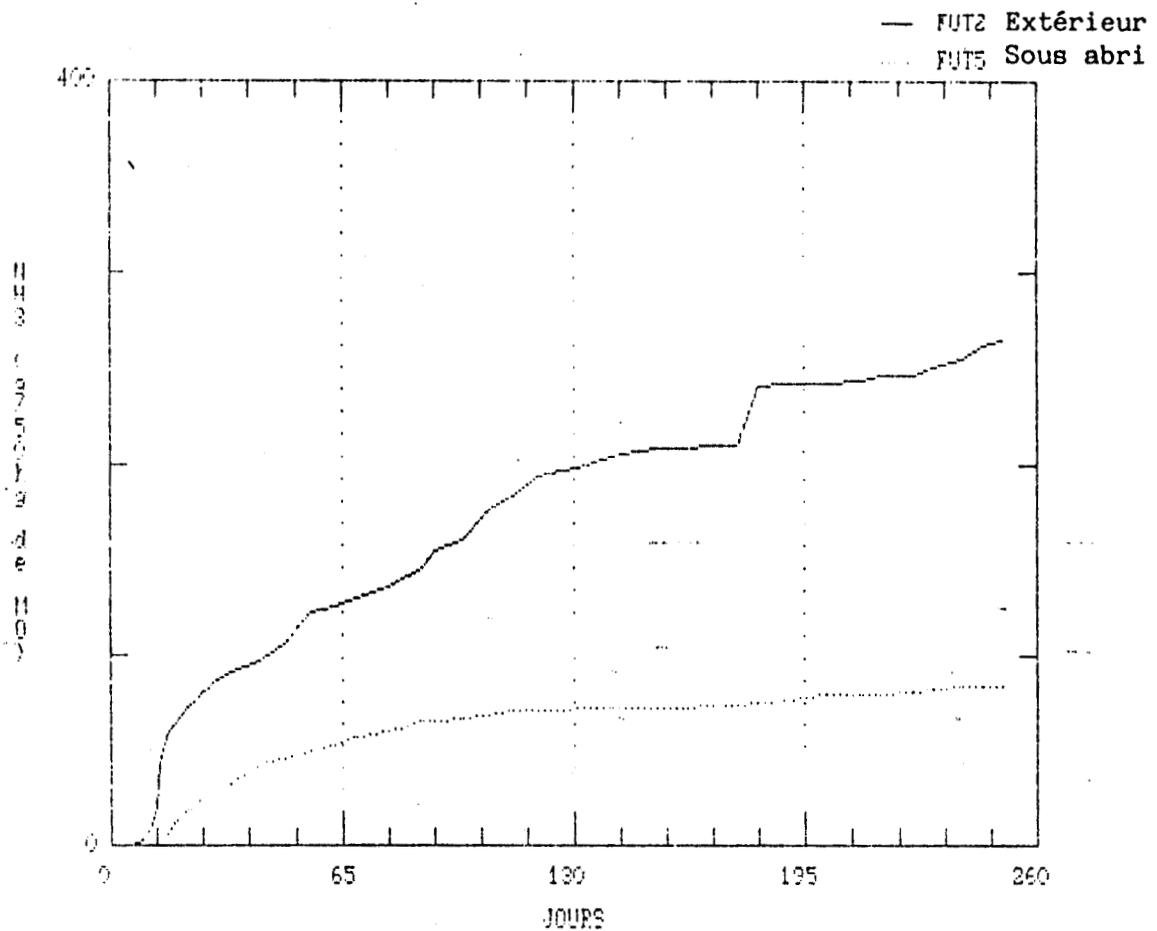


Figure 35b. : Azote ammoniacal

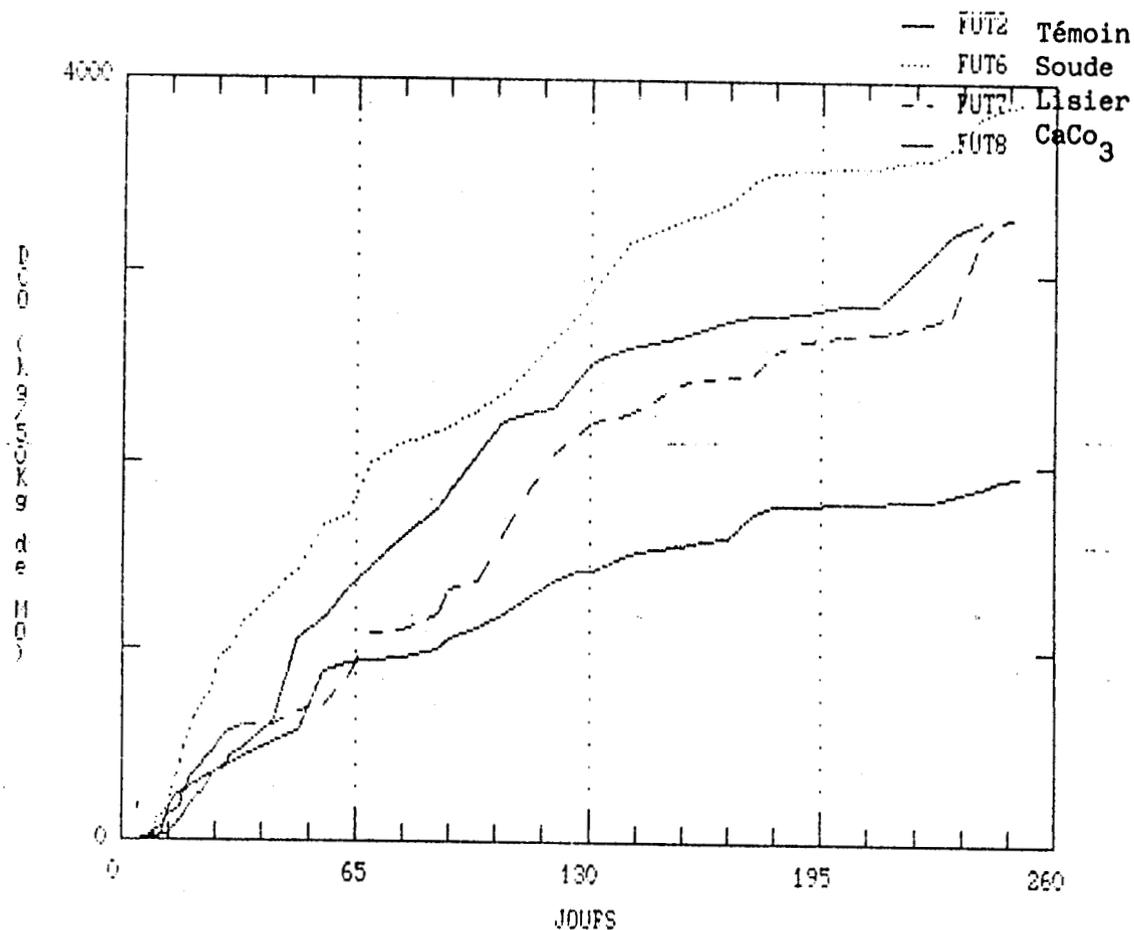


Figure 36a. : Demande chimique en oxygène

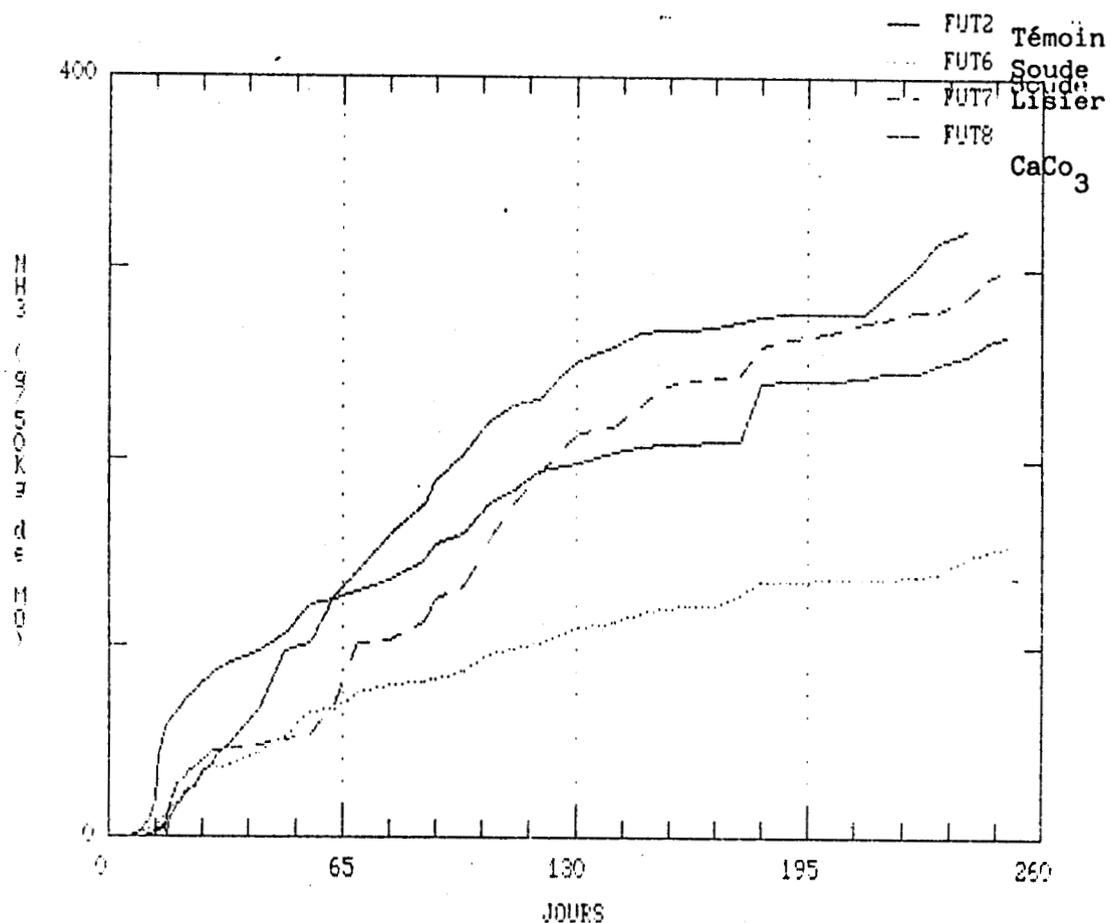


Figure 36b. : Azote ammoniacal

Figure 36. : Evolution des productivités en fonction du prétraitement chimique

TABLEAU 18 : BILAN MATIERE DES PRETRAITEMENTS

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
<b>CARACTERISTIQUES</b>	Charge		(Sous-abri)		NaOH	Lisier	CaCO3	
<b>avant stockage</b>								
densité	0,56	0,56	0,45	0,56	0,51	0,50	0,45	0,51
poids frais (Kg)	131	100	50	110	100	100	100	100
% MS	27,5	21,0	10,5	27,5	21,0	21,0	21,0	21,0
% MO	51	51	51	40	51	51	51	51
<b>après stockage</b>								
% MS	28	31	31	47	30	26	29	30
% MO	37	39	24	24	35	32	25	38
<b>PERFORMANCES</b>								
% MO dégradé	48	45	69	46	46	61	48	54
jus (l/50Kg MO)	359	336	801	364	82	403	379	424
NH4 (kg/50Kg MO)	0,17	0,13	0,16	0,12	0,04	0,08	0,15 *	0,16
DCO (kg/50Kg MO)	1,35	0,97	1,93	1,09	0,36	1,95	1,04 *	1,65
équivalent CH4 (l/kg MO)	0,47	0,34	0,68	0,38	0,13	0,68	0,58 *	0,56
TE (%)	2,4	1,7	3,4	1,9	0,6	3,4	1,8 *	2,9

(\*) valeur corrigée des apports de lisier

TE Taux de récupération de l'énergie

matière organique (69 %) ainsi que les productions de DCO (9,56 g DCO/50 kg MO/j) et d'azote ammoniacal (0,81 g NH<sub>4</sub>/50 kg MO/j) y sont maximales. Bien que ces différents essais ne permettent pas d'établir précisément l'action de la température sur la décomposition d'ULVA sp., nous pouvons admettre cependant aux vues d'observations réalisées sur l'ensemble des essais, que celle-ci joue un effet réel du moins sur la cinétique d'hydrolyse. L'élévation de la température d'incubation améliore la dégradation du substrat (ZADRAZIL et BRUNNERT, 1982). Si l'effet tampon du milieu s'est suffi à lui-même pour contrôler l'acidification, on constate cependant que les prétraitements chimiques, exception faite de celui du lisier, ont eu un effet bénéfique sur la solubilisation du matériel particulaire. A l'exemple des substrats terrestres de type cellulosique ou hémicellulosique, on peut rechercher en effet, par des traitements adéquats, une solubilisation et une conversion optimale des constituants cellulaires et pariétales en métabolites intermédiaires que sont les acides gras volatils.

Le traitement à la soude est l'une des techniques les plus performantes pour améliorer la digestibilité des matériaux lignocellulosiques (WISE et al., 1981). Les différentes études réalisées sur du lisier de porc, de la paille de riz ou autres résidus de récolte ont permis d'accroître la biodégradabilité de la fraction hémicellulosique (JACKSON, 1977 ; GINNIVAN, 1983 ; IBRAHIM et PEARCE, 1983a ; HILTON et al., 1984). Son utilisation, à raison de 10 % (p/p) dans le traitement d'ULVA sp. améliore considérablement la vitesse et le rendement de solubilisation des structures pariétales (NESSE et al., 1977 ; HAN et CALLIHAN,

1974). L'alcali, en réduisant les forces de liaisons esters intermoléculaires des acides uroniques qui lient les molécules entre elles, provoque un gonflement du matériel facilitant la pénétration des enzymes ou des microorganismes d'une part et d'autre part favorisant la dispersion des polymères dans l'eau (TARKOW et FEIST, 1969). L'alcali dégrade également l'amidon insoluble dans l'eau. Son hydrolyse donne du glucose. Bien que ce procédé de prétraitement soit connu depuis plus de 60 ans, il n'a été que très peu utilisé en raison de son coût trop élevé. De même, son utilisation, en dépit de l'amélioration de la biodégradabilité du substrat, présente de nombreux inconvénients. Sa manipulation est dangereuse et nécessite certaines précautions. L'ajout de soude provoque par ailleurs une variation brutale du pH qui peut être préjudiciable au bon développement des cultures microbiennes (IBRAHIM et PEARCE, 1983b). Elle présente cependant dans le cas d'effluent l'avantage d'améliorer sa qualité en réduisant notamment la quantité de coliformes et de streptocoques fécaux (GINNIVAN, 1983). En fin d'incubation, le degré de dégradation est amélioré de plus de 35 %. Le taux de production est de 8,27 g DCO et de 0,32 g NH<sub>4</sub> /50 kg MO/j.

En liquéfaction naturelle, les précipitations favorisent l'extraction de la DCO et de l'ammoniaque. On enregistre une corrélation positive ( $Y=0,073X + 0,182$ ) entre les deux paramètres pour l'essai traité à la soude (Figure 37) alors que ce n'est pas le cas. Les performances obtenues pour l'azote ammoniacal apparaissent bien trop modestes comparativement à celle de la DCO. Cette différence s'expliquerait en fait par une sous-estimation de l'azote ammoniacal produit, en raison des

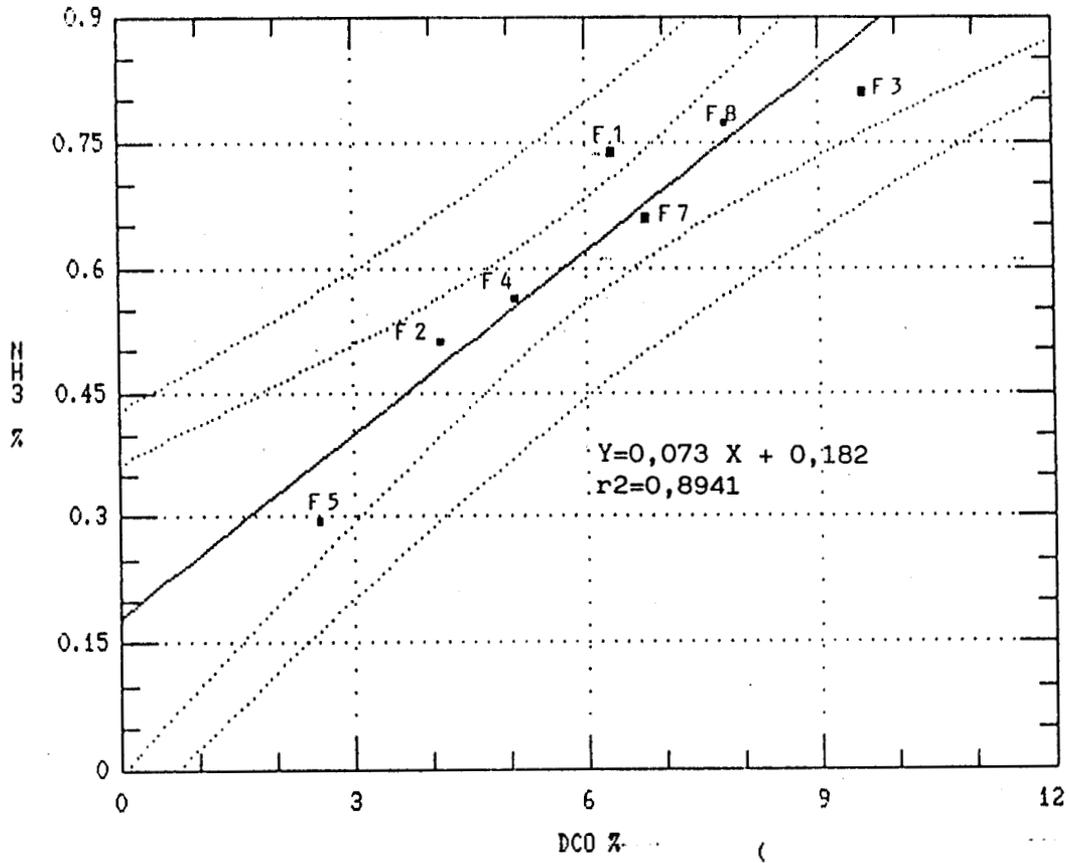


Figure 37. : Corrélation entre la production de DCO et de NH<sub>4</sub> dans les jus d'hydrolyse ( récupération par gravité ) pour les essais F1, F2, F3, F4, F5, F7 et F8.

r<sup>2</sup> = coefficient de corrélation.

pertes importantes par évaporation dues aux fortes valeurs de pH.

Le carbonate de calcium, quant à lui, a l'avantage de tamponner continuellement le système sans aucune autre complémentation. La production d'acides gras volatils est équilibrée par les ions calcium. Par l'eau chargée de CO<sub>2</sub> et par les acides, celui-ci se transforme en bicarbonate de calcium soluble qui peut se dissocier en ions Ca<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>. La présence de ce résidu fait que le pH s'élève moins vite que dans le cas d'une base forte. Par contre, lorsqu'il y a une alcalinisation du milieu, le CO<sub>2</sub> généré entraîne une précipitation du calcium. Dans ce cas, les cations calcium sont déplacés de la phase aqueuse, l'élévation du pH est faible. Le carbonate de calcium est utilisé efficacement dans les procédés de fermentation pour contrôler le pH (WISE et al., 1981). Dans nos conditions d'essai, cet effet tampon n'est pas vraiment ressenti du fait de l'effet tampon initial du milieu. On enregistre par contre une amélioration du taux et du degré de décomposition de la matière organique. JACKSON (1977) montre que le carbonate de calcium peut agir favorablement sur l'efficacité de l'hydrolyse. Des apports de calcium peuvent également contrebalancer des effets toxiques de l'excès de sodium sur la flore microbienne (DELAGRANGE, 1979).

En ce qui concerne le lisier, l'effet escompté au niveau de l'ensemencement bactérien a été de courte durée. Après un mois d'incubation, les bactéries apportées par le lisier ont quasiment toutes disparues. Après corrections des apports de DCO et d'azote ammoniacal dus au lisier, les performances de l'essai apparaissent sensiblement comparables à celles du témoin.

En conséquence, nous conviendrons que l'utilisation de tels

traitements ne se justifie pas à grande échelle. L'effet tampon du milieu suffit à contenir l'acidification du milieu. L'amélioration du rendement d'extraction est trop faible par rapport au surcoût engendré .

### III.43 Etude de la fermentation acidogène

#### III.431 Protocole expérimental

Le déroulement de la fermentation est suivi dans des réacteurs de conception différente cuve (essai C) et silo (essai S). Quatre essais sont effectués : C1 (24,9 T), C2 (24 T), S1 (2,5 T), S2 (4,3 T). Pour l'ensemble de ces essais, la production des jus de liquéfaction est suivie quotidiennement, à partir du troisième jour. A chaque relevé, une fraction de jus est prélevée en vue de la détermination de la DCO et de l'ammoniaque (exceptée pour l'essai S1). Pour l'essai C2 la composition en AGV de l'effluent est contrôlée périodiquement. L'analyse des composants de la matière organique (carbone, azote) et de la matière minérale (sodium, potassium, phosphore et insoluble chlorhydrique) en début et en fin de stockage permet d'établir le bilan matière.

Pour l'essai C1, il nous est apparu intéressant de caractériser plus précisément le dépôt en fin de stockage afin d'apprécier l'homogénéité de l'hydrolyse sur des gros volumes de fermentation d'une part et d'autre part, expliquer dans ce cas le blocage de l'activité hydrolytique. On a choisi 5 points de prélèvements nommés 1, 2, 3, 4, et 5. Pour chaque point, un échantillonnage a été fait au milieu (M) et au fond (F) du dépôt. Les analyses portent sur la détermination de la matière sèche, matière organique, azote total selon Kjeldahl (NTK), azote ammoniacal, DCO soluble, pH et acides gras volatils.

#### III.432 Résultats et discussion

##### ESSAI C1

La fermentation acidogène débute en automne 1983 et se

poursuit jusqu'au début de l'été 1984. Au cours de la première semaine, la DCO soluble des jus demeure inférieure à 5 g/l. La production de jus reste dans l'ensemble relativement bien répartie sur la phase de prétraitement, avec toutefois un accroissement de la production consécutivement aux périodes de plus fortes précipitations. La concentration en DCO ne dépasse guère les 20 g/l dans les jus d'hydrolyse, pour une production journalière comprise entre 100 et 2 000 g de DCO. La cinétique de production de DCO soluble est très lente, mais reste constante jusqu'au 5ème mois de stockage, s'infléchissant par la suite (Figure 38a, b, c). L'évolution du pH traduit cette faible productivité en AGV. Les valeurs de pH ne descendant guère au-dessous de 6,5.

Le bilan effectué à l'issue des 8 mois fait état d'une production pour 50 Kg de matière organique, de 248 l de jus, 1,95 Kg de DCO et 130 g de  $\text{NH}_4$ . La production théorique de méthane n'est que de 14 l/Kg de MO (Tableau 19). Devant ces mauvais résultats, un bilan analytique plus complet est effectué sur le dépôt en fin de stockage (Tableau 20).

Les teneurs en matière organique et en azote (NTK) dans la matière sèche sont respectivement de 42,6 % et 7 %, l'hydrolyse de la matière organique est incomplète. Par ailleurs, on note une accumulation de la DCO soluble dans le dépôt, atteignant plus de 36 g/Kg. En fait, cela veut dire que le dépôt contient 360 Kg de DCO soluble qu'il n'a pas été possible de récupérer, soit un manque équivalent à 47 l de  $\text{CH}_4$ /Kg MO. On retrouve pratiquement toute la DCO soluble sous forme d'AGV (81

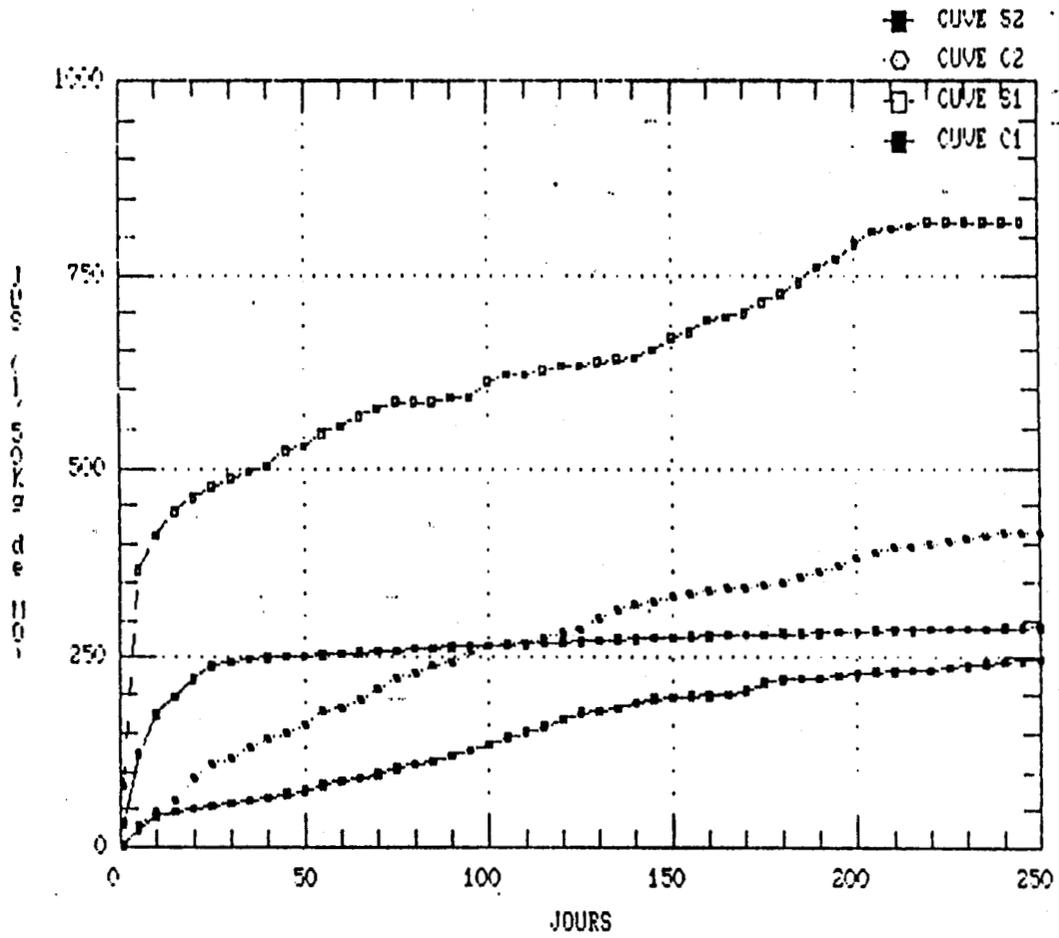


Figure 38a. : Jus d'hydrolyse

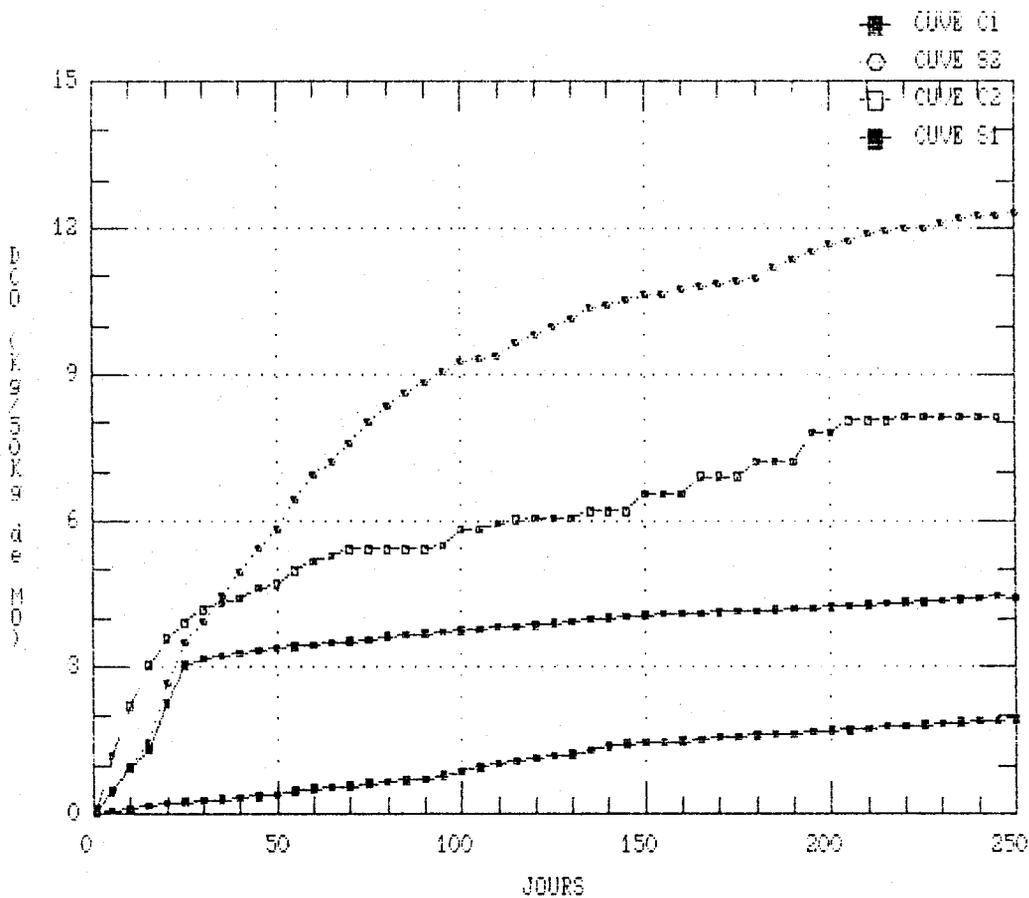


Figure 38b. : Demande chimique en oxygène

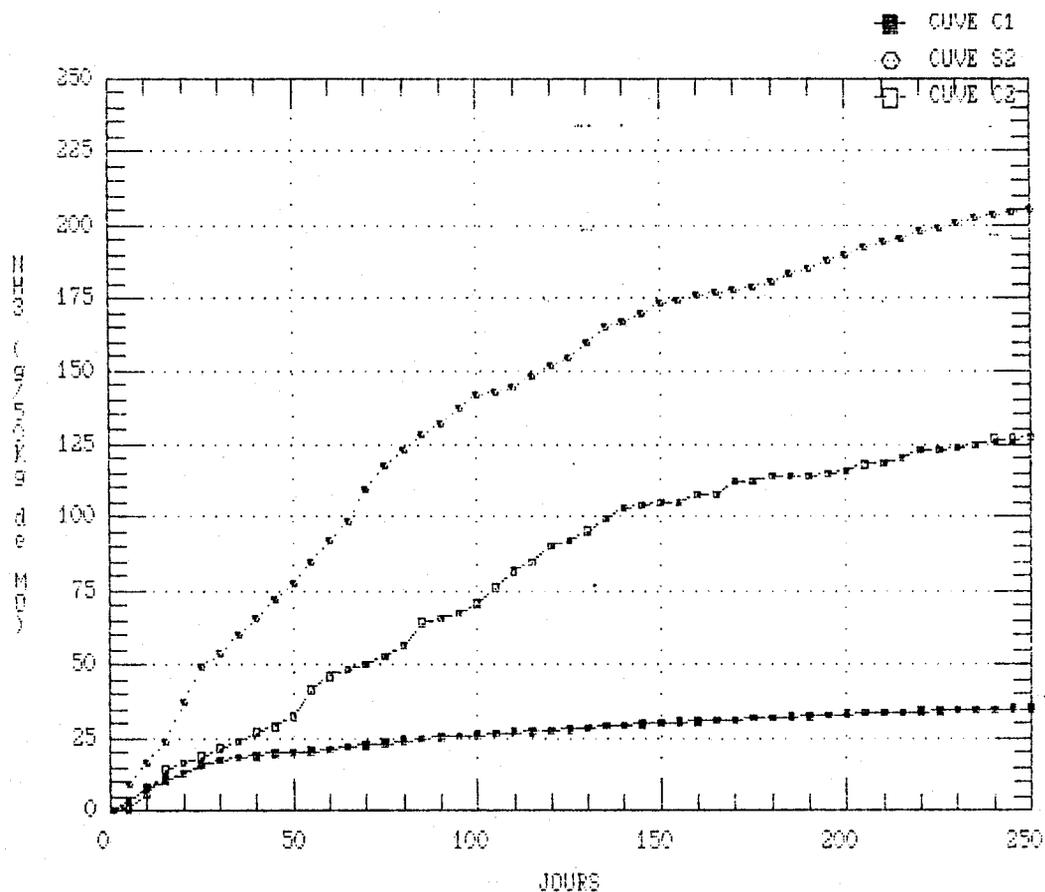


Figure 38c. : Azote ammoniacal

Figure 38. : Evolution des caractéristiques physiochimiques des jus d'hydrolyse (récupération naturelle, essais, C1, C2, S1 et S2).

TABLEAU 19 :Caracteristiques physico-chimiques et performances  
des différents essais en phase acidogène (liquéfaction naturelle)

CARACTERISTIQUES	FERMENTEUR "CUVE"		FERMENTEUR "SILO"	
	C1	C2	S1	S2
<b>avant stockage</b>				
densité	0,83	-	0,50	-
poids frais (Kg)	25000	24000	2500	4300
% MS	21	19	12	20
% MO	51	43	48	29
% C	-	21	-	10
%NTK	-	1,05	-	0,75
%P	-	0,31	-	0,29
%Na	-	3,54	-	8,24
%K	-	1,43	-	1,85
%IC	-	12,3	-	20,1
<b>après stockage</b>				
% MS	21	22	29	47
% MO	43	36	10	15
% C	-	14	-	4,6
%NTK	0,71	1,94	-	0,70
%P	-	0,56	-	0,28
%Na	-	2,13	-	1,60
%K	-	0,72	-	0,46
%IC	-	13,6	-	32,1
<b>PERFORMANCES</b>				
% MO dégradé	60	69	-	71
jus (l/50Kg MO)	248	416	819	289
NH3 (kg/50Kg MO)	0,13	0,21	-	0,04
DCO (kg/50Kg MO)	1,95	12,30	8,12	4,43
équivalent CH4 (l/Kg MO)	14	86	57	31
TE (%)	3	22	14	8

TABLEAU 20 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU DEPOT (Essai C2) A 7 MOIS DE STOCKAGE

POINT DE PRELEVEMENT	MS (% PF)	MO (% MS)	N-NTK g/Kg	N.NH4 g/Kg	DCO soluble g/Kg	ABV eq.DCO g/Kg	Cl mole/Kg	pH	Alcalinité !g/l CaCO3
1 M	18.45	48.82	7.64	0.72	32.26	25.40	0.099	6.70	13.60
1 F	17.41	45.39	6.20	0.78	31.44	24.50	0.112	6.45	13.60
2 M	19.00	47.93	7.37	1.01	34.88	26.60	0.163	6.40	14.80
2 F	17.77	41.35	6.52	1.12	45.96	37.60	0.204	6.05	18.40
3 M	22.81	41.32	8.34	1.34	37.50	29.70	0.278	6.75	17.20
3 F	33.79	21.99	5.67	1.06	36.28	29.60	0.182	6.50	16.00
4 M	16.69	51.79	7.33	1.15	37.50	28.50	0.170	6.15	15.40
4 F	19.51	36.53	6.12	1.03	35.48	28.70	0.150	6.55	19.00
5 M	22.61	36.76	7.28	1.12	37.10	31.30	0.164	6.25	19.00
5 F	22.76	33.90	6.72	0.92	35.08	32.60	0.136	6.50	18.60
MOYENNE	19.55 ±4.50	42.6±6.2	7.06±0.72	1.02±0.18	36.35±3.9	29.45±3.8	0.166±0.05		16.26±1.99

%). Cependant, le rapport acétate/propionate est faible. La distribution du mélange donne en moyenne 48 % pour l'acétate, 3 % pour le propionate et 11,5 % pour le butyrate. Cette accumulation provoque un blocage de l'activité hydrolytique. On constate, cependant, que la fermentation se déroule d'une manière relativement homogène sur l'ensemble du dépôt. On observe en règle générale une variation de 10 à 15 % entre les valeurs des différents paramètres. Dans le cas présent, il semble bien que la dénivellation ne soit pas suffisante pour assurer un bon drainage sur le fond de la cuve. Ce problème d'écoulement est confirmé par le fait que le dépôt est fortement chargé en azote ammoniacal (10,2 % du poids frais), DCO soluble et carbonate.

#### ESSAI S1

2,5 tonnes de matière, soit 144 Kg de matière organique ont subi un prétraitement pendant une période de 8 mois (Figure 38a et c). Après réessuyage de l'algue, les jus sont récupérés. La dégradation de l'algue s'amorçant, les jus se concentrent en DCO. Au cours de la première semaine, la production journalière de DCO évolue entre 300 et 1 600 g pour des concentrations de 1 à 18 g/l. La production de jus est importante ; les 5 m<sup>3</sup> de stockage produisent 1,1 m<sup>3</sup> de jus en 6 jours, ce qui représente 46 % de la production totale. Il faut attendre la deuxième semaine de stockage pour franchir le seuil des 20 g/l de DCO. La production d'AGV provoque une acidification rapide du milieu, le pH se maintient aux alentours de 6 au cours de l'expérimentation.

Le bilan matière (Tableau 19), en fin de stockage, montre que 83 % de la matière organique ont été dégradés. Le

matériel organique résiduel ne représente plus que 10 % de la matière sèche. Malgré ce bon résultat, le taux de récupération de l'énergie du substrat n'atteint quant à lui que 14 %. Cela s'explique par le faible rendement d'extraction puisque seulement 17 % de la matière dégradée extraite sous la forme de DCO ont été récupérés.

En définitive, la fermentation acidogène de la biomasse, produit pour 50 Kg de matière introduite : 813 l de jus et 8,12 Kg de DCO. La qualité des jus récupérés pendant les 8 mois de stockage nous permet d'espérer une production de 8 m<sup>3</sup> de méthane pour les 5 m<sup>3</sup> de dépôt.

### ESSAI C2

L'essai C2 constitue à ce jour le meilleur résultat obtenu en liquéfaction naturelle. Les modifications apportées à la fosse ont permis de récupérer une quantité importante de DCO soluble. L'acidification des jus est effective dès les premiers jours de stockage (pH = 6). La cinétique d'hydrolyse est rapide pendant le premier mois. Les concentrations en DCO soluble enregistrées pour les jus de liquéfaction sont très élevées, (moyenne de 40 à 50 g/l). Le taux de récupération de l'énergie du substrat présente déjà une valeur de 6,85 % à l'issue de cette période. Par la suite, la courbe de production en DCO soluble s'infléchit, tandis que celle d'ammoniaque se maintient. On observe dès lors une remontée progressive du pH à la neutralité. Les teneurs en DCO soluble demeurent au-dessus des 40 g/l

jusqu'au 2ème mois de stockage. Bien qu'elles amorcent par la suite un léger fléchissement, elles ne chutent pas au-delà des 15 g /l. Passé le 3ème mois de stockage, les productions de jus et d'ammoniaque diminuent.

Après 8 mois de stockage, la productivité du système est améliorée de moitié par rapport à l'essai S1, l'équivalence méthane passe ainsi de 56,8 à 86,2 l/Kg de MO, soit un gain de près de 30 l (Tableau 19). La fraction azote ammoniacal représente en moyenne 80 % de l'azote total. La charge carbonée polluante se présente essentiellement sous forme soluble. La DCO soluble constitue plus de 85 % de la DCO totale. Les AGV sont les principaux métabolites formés représentant plus de 80 % de la DCO soluble (Tableau 21).

### ESSAI S2

L'essai S2 diffère de l'essai S1 par une plus forte densité du dépôt et un plus faible volume de précipitation.

L'hydrolyse de la matière organique débute très rapidement. L'acidification des jus de liquéfaction coïncide avec une production assez élevée en DCO soluble. On assiste dès le deuxième mois à un ralentissement quasi général des différentes productions. On observe ainsi une corrélation positive entre la production de jus et de DCO soluble. Les concentrations en DCO soluble varient en moyenne de 20 à 40 g/l. Le taux de récupération de l'énergie du substrat obtenu à l'issue des 8 mois de stockage atteint 7,75 %, soit une production en méthane correspondant à 31 l/Kg de MO. Ce résultat est nettement inférieur à celui enregistré pour l'essai C2, malgré un taux de

TABLEAU 21 : COMPOSITION DES JUS D'HYDROLYSE LORS DE LA FERMENTATION ACIDOGÈNE  
(Essai C2)

JOURS	CARACTERISTIQUES										
	AZOTE			D.C.O.			A.G.V.				
	NTK	NH <sub>4</sub>	%	Totale	Soluble	% (**)	C2	C3	C4	Σ	% (***)
3	0.34	0.26	76.5	12.5	10.80	86.4	4.90	3.36	0.73	9.0	83.3
							(54.5%)	(37.3%)	(8.1%)		
20	0.75	0.59	78.7	51.7	45.36	87.7	20.97	10.37	3.56	34.9	76.9
							(60.1%)	(29.7%)	(10.2%)		
60	0.84	0.69	82.1	52.3	44.75	85.6	21.17	14.14	2.70	38.0	84.9
							(55.71%)	(37.2%)	(7.1%)		
80	0.78	0.63	80.8	36.0	31.86	88.5	17.23	7.43	11.4	25.8	81.0
							(66.8%)	(28.6%)	(4.4%)		
120	0.62	0.49	79.0	32.2	27.83	86.4	12.10	8.80	2.19	23.1	83.0
							(52.4%)	(38.1%)	(9.5%)		
180	0.64	0.53	82.8	31.1	26.29	84.5	11.63	7.97	1.21	20.8	79.1
							(55.9%)	(38.3%)	(5.8%)		
250	0.87	0.71	81.6	21.0	18.43	87.8	10.31	4.88	0.49	15.7	85.2
							(65.7 %)	(3.1 %)	(3.1%)		
			80.2			86.7					81.9

\* % Azote ammoniacal exprimé par rapport à l'azote NTK

\*\* % DCO soluble exprimée par rapport à la DCO totale

\*\*\* % AGV exprimée par rapport à la DCO soluble

conversion en carbone identique (Tableau 19). L'essai S1, réalisé avec le même matériel, avait permis d'obtenir un taux de récupération de l'énergie du substrat de 14,2 %, la faible densité de charge ayant facilité l'extraction des jus d'hydrolyse. La conception du silo en elle-même n'est donc pas à remettre en cause.

En fait, il est indéniable que les facteurs climatiques (température et précipitations) jouent un rôle prépondérant dans le déroulement de l'opération : la température favorise des cinétiques d'hydrolyse rapides, les précipitations assurent l'extraction de la phase solubilisée. Les productions sont fortement dépendantes des conditions climatiques. Ce problème constitue certainement un frein pour le développement de ce système de prétraitement.

### III.44 Digestion anaérobie des jus d'hydrolyse

#### III.441 Conditions expérimentales

L'essai de méthanisation est effectué sur un réacteur de 20 litres de type bactérien. Le volume utile du digesteur est de 10 litres. Le lit bactérien est constitué de morceaux de flexibles électriques (longueur 20 mm,  $\phi = 12\text{mm}$ ). Deux temps de rétention hydraulique sont envisagés à 2,5 et 5 jours, soit un volume d'alimentation journalier en jus de 4 et 2 litres. L'effluent est caractérisé en entrée et en sortie de digesteur. La production et la qualité du biogaz sont suivies quotidiennement.

#### III.442 Résultats et discussion

Les jus de liquéfaction récupérés naturellement au

cours de stockage se caractérisent par une faible charge organique. L'essai de méthanisation porte sur un influent à 15 g/l de DCO.

La production de méthane est respectivement de 287,5 et 350 l de méthane par kilo de DCO détruite, pour des temps de rétention de 2,5 et 5 jours (Tableau 22 et 23). A 2,5 jours de temps de rétention, la réduction de la DCO soluble dans les jus est de 87,7 %, pour une concentration initiale en DCO de 13 g/l/l (Tableau 22). La production journalière de biogaz est en moyenne de 18,2 litres, soit 14,92 litres de méthane (Figure 39). Le méthane représente globalement 82 % du mélange gazeux. En sortie de réacteur, l'excès de carbonate engendre une erreur sur la matière sèche et explique la variation du rapport DCO/matière organique, qui passe de 1,27 en entrée à 0,182 en sortie.

### III.45 Faisabilité technique d'un prétraitement grande échelle

#### III.451 Conditions expérimentales

L'aire de stockage est réalisée suivant le modèle de la cuve de stockage (Figure 6a). Sa capacité de chargement est de 400 m<sup>3</sup>. Au cours des 7 mois de fermentation acidogène, la production de jus, les caractéristiques physicochimiques des effluents (DCO, NH<sub>4</sub>, pH) et du dépôt (MS, MM, C, N, P, K, Na) sont déterminées tous les 15 jours.

#### III.452 Résultats et discussion

Le bilan de l'opération soulève deux types de problème :

- La cinétique d'hydrolyse est très lente. Les conditions climatiques (congélation des algues sur 60 cm de dépôt en

TABLEAU 22 : CARACTERISTIQUES DE LA DIGESTION ANAEROBIE D'UN JUS D'HYDROLYSE D'ULVA<sub>50</sub>.  
(jus provenant essai C1)

: CARACTERISTIQUES :	CONDITIONS :	INFLUENT :	EFFLUENT :	TAUX :
:	D'EXPERIMENTATION:	:	:	D'EPURATION :
: TR (jours) :	5 :	- :	- :	- :
: Cv (Kg DCO/m <sup>3</sup> /j):	:	:	- :	- :
: DCOt (g/l) :	- :	12,64 :	0,74 :	94 :
: DCOs (g/l) :	- :	10,90 :	0,73 :	93 :
: MES (g/l) :	- :	1,7 :	0,2 :	88 :
: CH4/biogaz (%) :	83 :	- :	- :	- :
:Y(m <sup>3</sup> CH4//Kg CODi):	:	- :	- :	- :
:Y(m <sup>3</sup> CH4/Kg DCOd) :	0,322 :	- :	- :	- :
:rv(m <sup>3</sup> CH4/m <sup>3</sup> dig/j):	:	- :	- :	- :

TABLEAU 23 : CARACTERISTIQUES DE LA DIGESTION ANAEROBIE D'UN JUS D'HYDROLYSE D'ULVA<sub>50</sub>.  
(jus provenant essai C1)

: CARACTERISTIQUES :	CONDITIONS :	INFLUENT :	EFFLUENT :	TAUX :
:	D'EXPERIMENTATION:	:	:	D'EPURATION :
: TR (jours) :	2,5 :	:	:	:
: Cv (Kg DCO/m <sup>3</sup> /j):	:	:	:	:
: DCOs (g/l) :	:	11,2 :	1,3 :	88 :
: CH4/biogaz (%) :	82 :	:	:	:
:Y(m <sup>3</sup> CH4//Kg CODi):	:	:	:	:
:Y(m <sup>3</sup> CH4/Kg DCOd) :	0,288 :	:	:	:
:rv(m <sup>3</sup> CH4/m <sup>3</sup> dig/j):	:	:	:	:

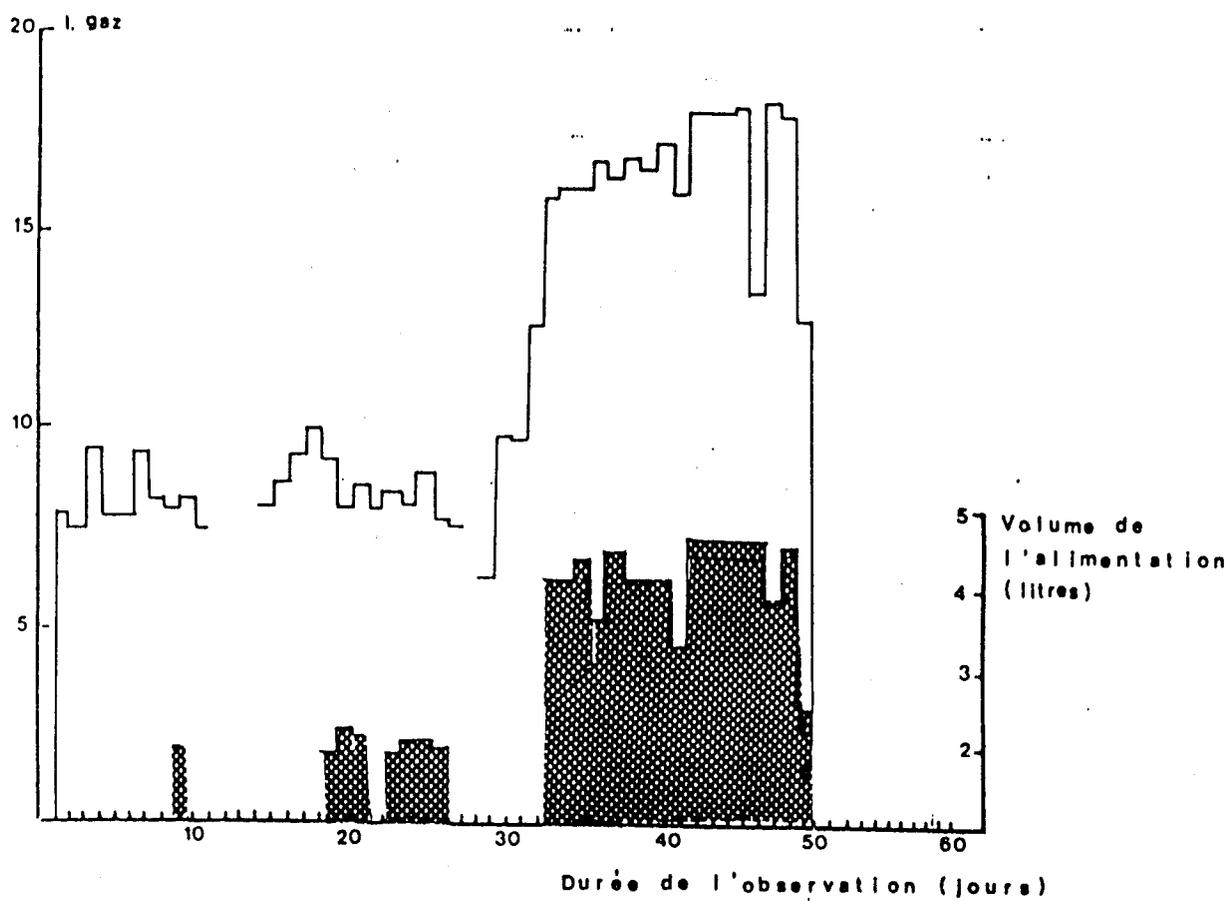


Figure 39. : Débit journalier en biogaz du filtre fonctionnant sur les jus de liquéfaction.

Janvier 1985) qui ont prévalu pendant les quatre premiers mois de stockage ont ralenti considérablement l'activité de la flore bactérienne. La forte productivité volumique en jus s'explique par les fortes précipitations enregistrées au cours de la période (Figure 40a, b, c et d).

- L'utilisation d'une simple bâche agricole pour tapisser le fond de la fosse de stockage des algues s'est révélée être une erreur. Malgré les précautions prises au cours du chargement, la bâche a dû être abimée par les camions, le glissement des dépôts, le gel.... Dès lors, la bâche n'étant plus uniformément répartie, on a assisté à la formation de poches et de passages préférentiels. Cependant, l'évacuation des jus se faisant en partie au niveau des endroits déchirés, il n'a pas été possible d'observer un redémarrage de la phase hydrolytique dès le retour à des conditions climatiques plus clémentes. A l'issue du stockage, le taux de récupération de l'énergie du substrat enregistré n'est que de 1,56 %. Cet essai, pour aboutir à des résultats significatifs, aurait nécessité de débiter pendant la période estivale, c'est-à-dire la période de ramassage effectif par les communes et de travailler sur une aire de stockage stabilisée et réellement "imperméabilisée". Toutefois, la démonstration de la nécessité de s'orienter vers un système de traitement plus rapide (pressage) est faite. En effet, la liquéfaction naturelle avec récupération des jus d'hydrolyse est un système trop dépendant des conditions climatiques et de la densité de la charge.

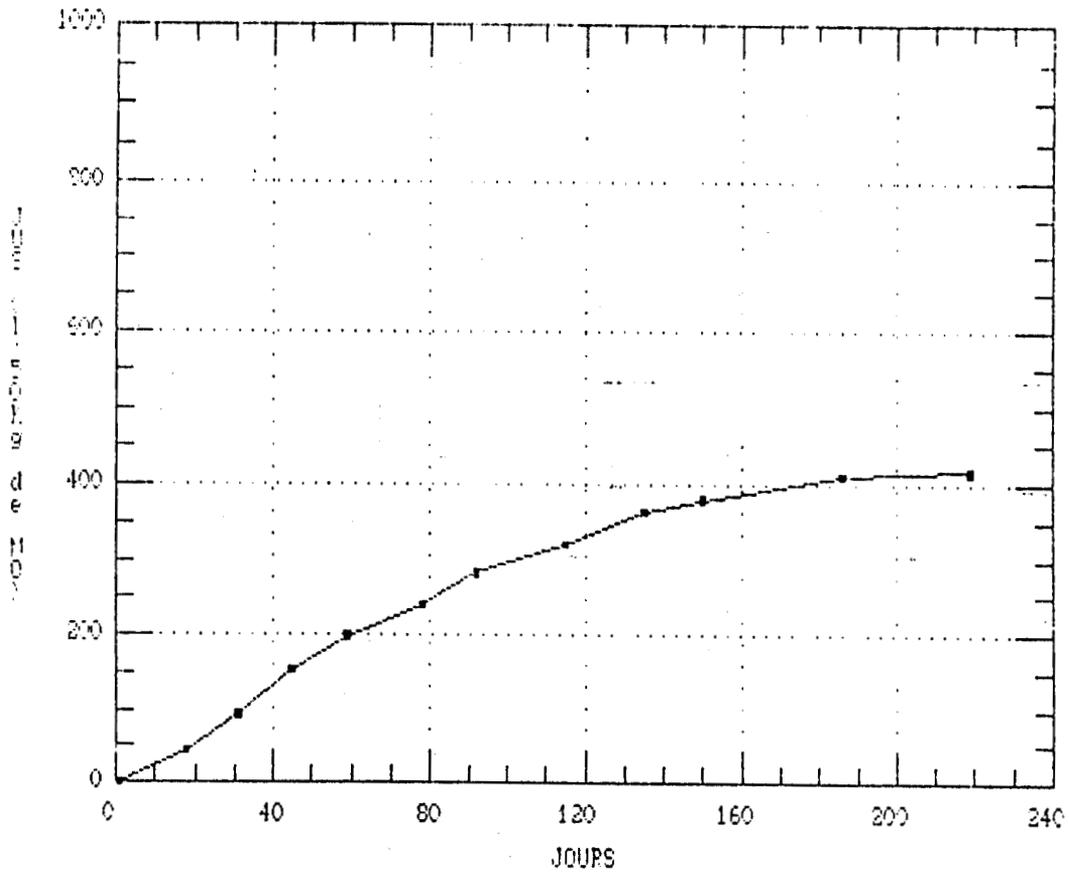


Figure 40a. : Jus d'hydrolyse.

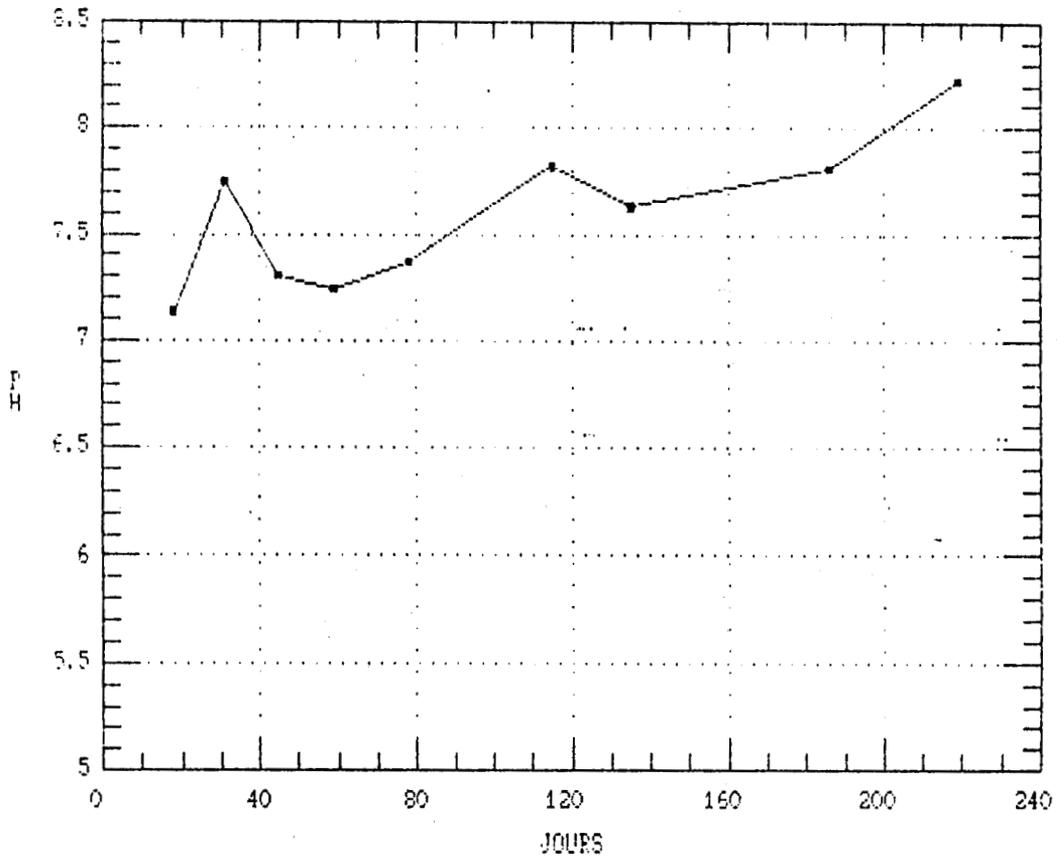


Figure 40b.. : pH.

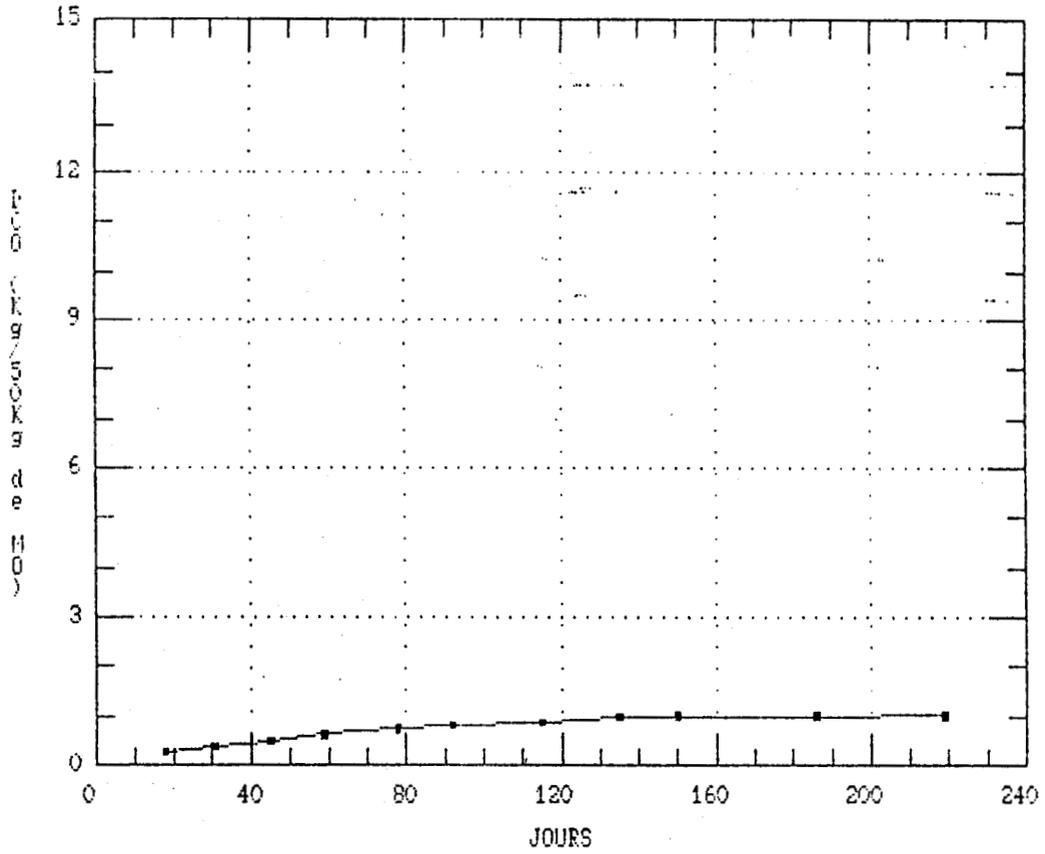


Figure 40 c. : Demande chimique en oxygène.

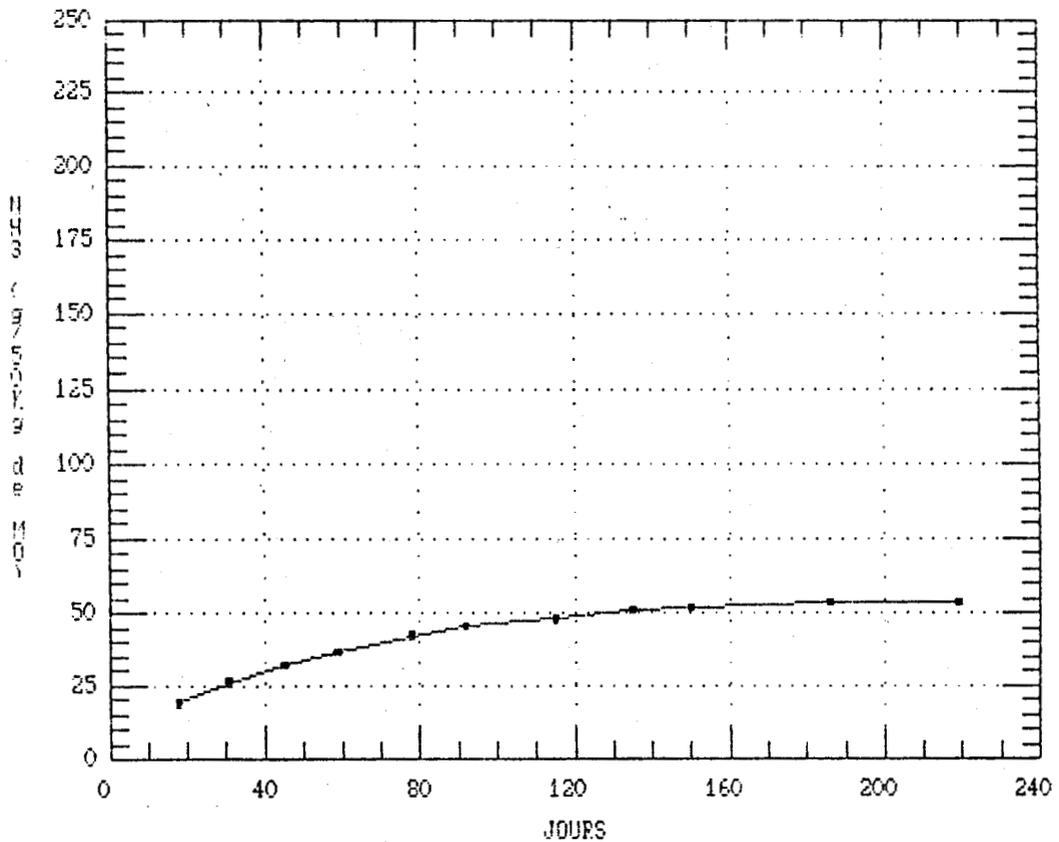


Figure 40d. : Azote ammoniacal.

### III.5 METHANISATION BIPHASIQUE AVEC RECUPERATION FORCEE JUS D'HYDROLYSE

#### III.51 Détermination des potentialités d'extraction des jus d'hydrolyse

La déshydratation est bien souvent un passage obligé pour la valorisation des végétaux aquatiques du fait de leur faible siccité ( $MS < 25\%$ ). L'humidité se répartissant généralement pour moitié entre la surface et le contenu cellulaire (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1976). Lors du traitement d'ULVA sp. par fermentation, la séparation solide/liquide intervient comme une étape intermédiaire entre les deux phases acidogène et méthanogène devant assurer l'extraction de la charge organique polluante. De ses performances vont dépendre le bilan en matière de dépollution et de production d'énergie. Ce traitement doit donc permettre de satisfaire les contraintes imposées par les deux fermentations. La conception du matériel d'extraction sera issue de quatre groupes de contraintes :

- qualité du filtrat,
- adaptation du filtrat aux paramètres régissant la fermentation méthanique,
- qualité du résidu final,
- facilité d'exploitation.

#### III.511 Pressage

Une approche de la cinétique d'extraction en fonction des conditions de pression et de masse des boues d'Ulves a été réalisée au moyen d'une cellule de laboratoire de filtration-compression (presse à plateau).

#### III.5111 Conditions expérimentales

##### Influence de l'épaisseur du gâteau

En vue d'apprécier l'influence de l'épaisseur de gâteau, deux essais ont été effectués dans les mêmes conditions de vitesse de pressage et de pression (0,35 mm/s, 5b). L'un avec une charge initiale de 0,610 g MS/cm<sup>2</sup> correspond à une épaisseur de gâteau de 12 mm en fin de pressage. L'autre avec une charge initiale de 1,282 g MS/cm<sup>2</sup> correspond à une épaisseur de gâteau de 32 mm en fin de pressage.

#### Influence de la pression

Pour déterminer l'influence du paramètre pression, des essais ont été réalisés sous des pressions respectives de 5 et 25 bars.

Pour les deux séries d'expérimentation, une même quantité d'algues (1 000 g) est introduite dans la presse après homogénéisation. Parallèlement, un échantillon est prélevé pour une mesure de la matière sèche initiale. Les essais sont réalisés sur une durée de 5 mn, temps au bout duquel on remonte le piston. Le temps  $t=0$  correspond à l'écoulement de la première goutte de liquide lors de la phase de pressage. On prélève un échantillon de jus ainsi qu'un échantillon de gâteau pour réaliser le bilan matière et déterminer les rendements d'extraction.

### III.5112 Résultats et discussion

#### Influence de l'épaisseur des couches

Les conditions de l'expérience et les résultats peuvent être résumés par le tableau 25.

Ces essais ont été réalisés à 5 b et 0,30 mm/s. Les courbes d'évolution de la siccité pendant le pressage sont données figure 41. On peut remarquer l'influence bénéfique d'une

TABLEAU 24 : SICCITE DES ALGUES ET DES JUS

CARACTERISTIQUES	NUMERO ESSAI	
	1	2
Masse initiale (%)	1 006	2 001
Siccité initiale (%)	19,4	20,5
Siccité après filtration (%)	20,07	21,35
Siccité à t=5 mn de pressage (%)	35,89	30,65
Masse de jus finale après égouttage (g)	558,5	857,5
Siccité finale (%)	38,5	32,72
Siccité des jus (%)	4,11	4,20

TABLEAU 25 : RECAPITULATIF DES SICCITES

CARACTERISTIQUES	NUMERO ESSAI	
	1	3
Pression initiale (b)	5	25
Siccité initiale (%)	19,4	17,7
Siccité après filtration (%)	20,07	19,32
Siccité à t=5 mn de pressage (%)	35,89	53,64
Masse de jus finale après égouttage (g)	558,5	767,0
Siccité finale (%)	38,5	61,7
Siccité des jus (%)	4,11	4,13

faible épaisseur de gâteau sur les résultats de pressage. Pour une épaisseur de couche de 12 mm, le gain en siccité atteint plus de 18 points, soit une amélioration de presque du double de la siccité initiale (Tableau 24). Le gain en siccité n'est que de 11 points dans l'autre cas. Ces faits se confirment au niveau du lessivage des sels de sodium et de potassium, nettement moins important pour l'épaisseur de couche de 32 mm. L'examen du gâteau après pressage traduit encore plus clairement ce phénomène. On constate que celui-ci est constitué d'une couche très compacte (donc de résistance spécifique très importante) au contact de l'élément filtrant et d'une couche quasi saturée en liquide. Ce liquide ne peut traverser la couche inférieure. Pour de bonnes performances du pressage, il paraît donc indispensable de travailler avec de très faibles épaisseurs de gâteau. En ce qui concerne la composition des jus, on n'observe pas de différences significatives : la matière en suspension et la matière sèche sont respectivement de l'ordre de 15 g/l et 42 g/l.

#### Influence de la pression

Compte tenu des constatations précédentes, l'influence de la pression a été étudiée sur une épaisseur de couche de 12 mm (poids matière : 1 000 g).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 25.

Les courbes d'évolution de la siccité correspondantes sont données figure 42.

On peut remarquer une amélioration de la siccité du

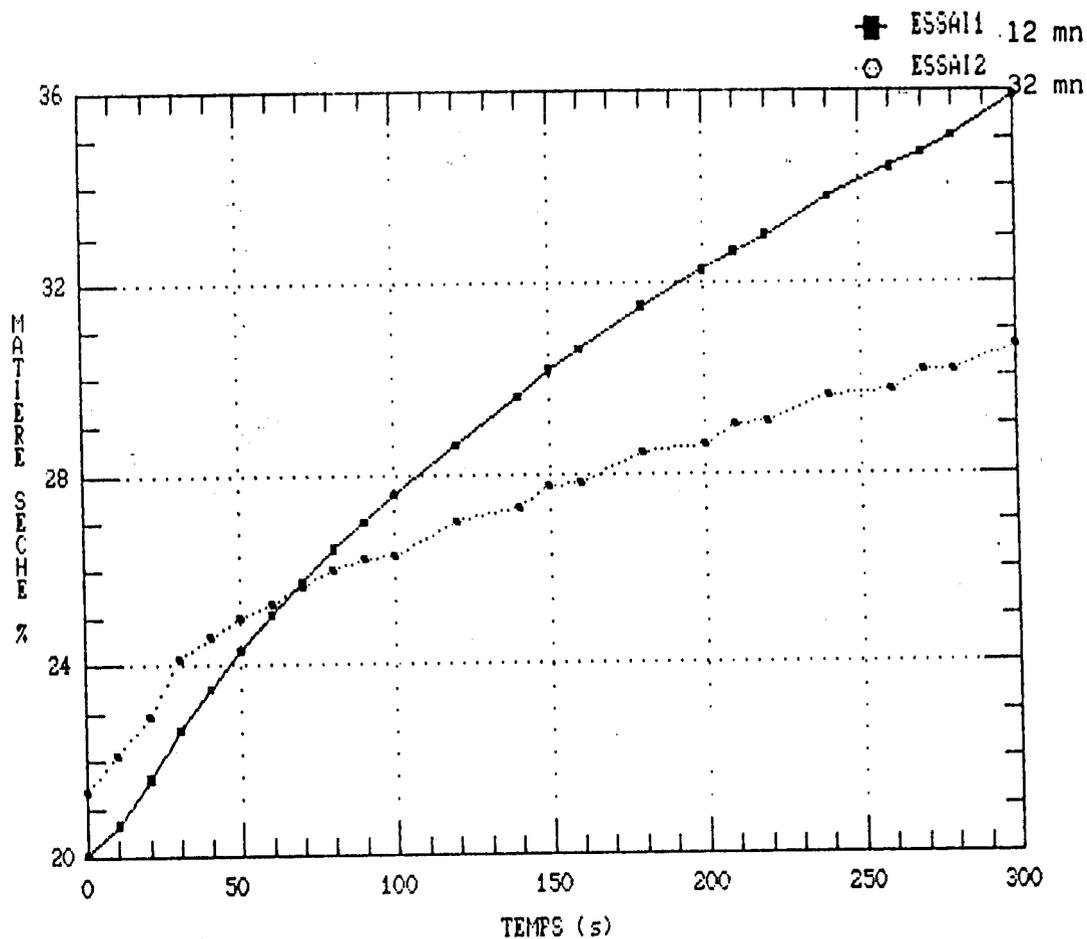


Figure 41. : Influence de l'épaisseur de couches sur l'évolution de la siccité du gateau.(pression appliquée 5b)

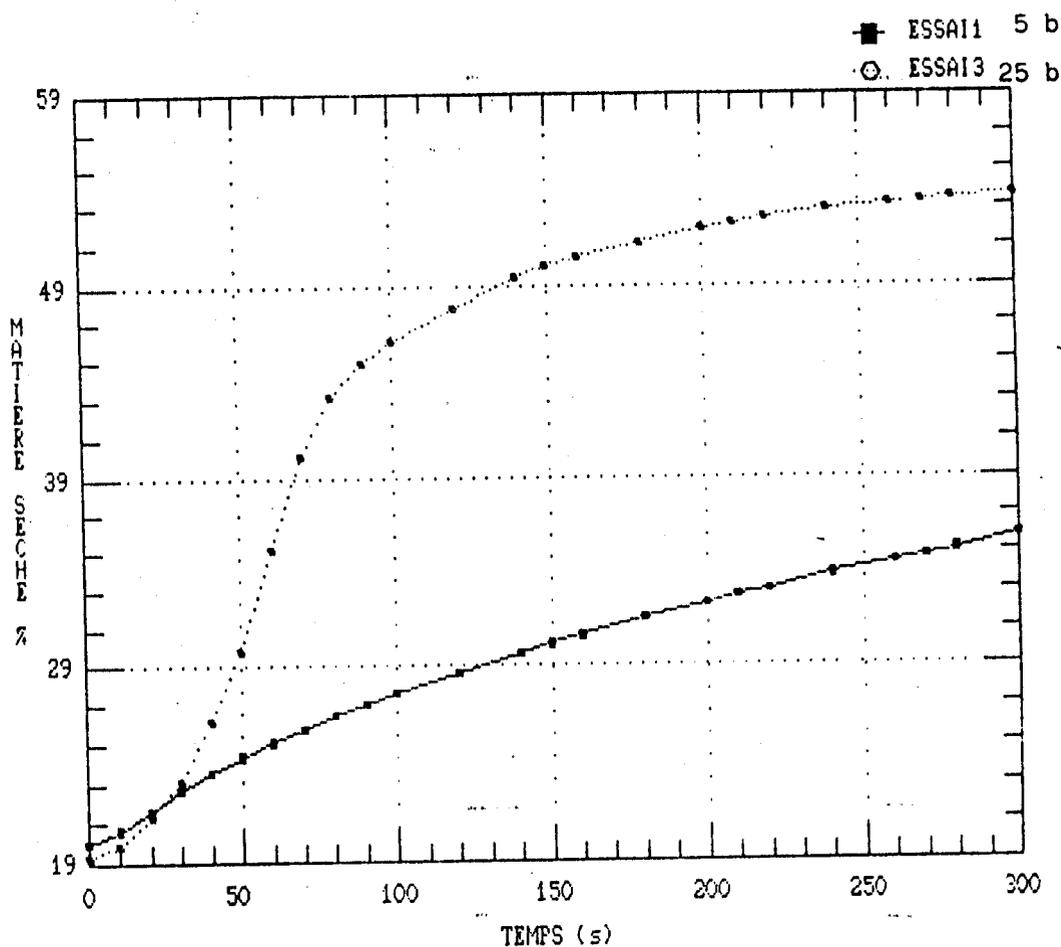


Figure 42. : Influence de la pression sur l'évolution de la siccité du gateau.(épaisseur du substrat 12 mm)

gâteau beaucoup plus importante lorsque le pressage est réalisé sous forte pression (Tableau 25). Le résultat (essai 3) obtenu sous pression importante et épaisseur de gâteau relativement faible traduit a priori l'ordre de grandeur optimal de siccité pouvant être obtenu sur ce type de matériau. En ce qui concerne le temps de pressage, on peut remarquer l'allure asymptotique de la courbe de siccité en fonction du temps (sous forte pression). En d'autres termes, le gain en siccité apporté après 4 mn de pressage est très faible. Un pressage au delà de cette limite est donc peu intéressant dès lors que se posent des contraintes de débit. Il est à noter qu'à cette vitesse de pressage (0,35 mm/s), le temps pendant lequel la vitesse de descente du piston reste sensiblement constante est de l'ordre de 30s. A vitesse de pressage trois fois plus importante, la siccité correspondant à 5 mn de pressage pourrait être obtenue au bout de 4 mn 40 s, ce qui n'entraîne qu'un très faible gain.

La figure 43 exprime le débit massique de jus en fonction du temps pour les essais 1 et 3. On peut remarquer que ce débit passe par un maximum puis décroît rapidement pour tendre vers une valeur négligeable. Cette amélioration de la siccité se traduit également dans les faits par une augmentation des rendements d'extraction en sels solubles (notamment en sodium, potassium, qui passent respectivement de 52 et 54 % à 73 et 69 %. De même, l'extraction de la DCO soluble tend vers son optimum (100%) alors qu'il n'atteint que 80 % dans l'essai 1.

En ce qui concerne les jus, leur composition est encore sensiblement comparable. La matière en suspension et la siccité restent respectivement de l'ordre de 14 g/l et 40 g/l.

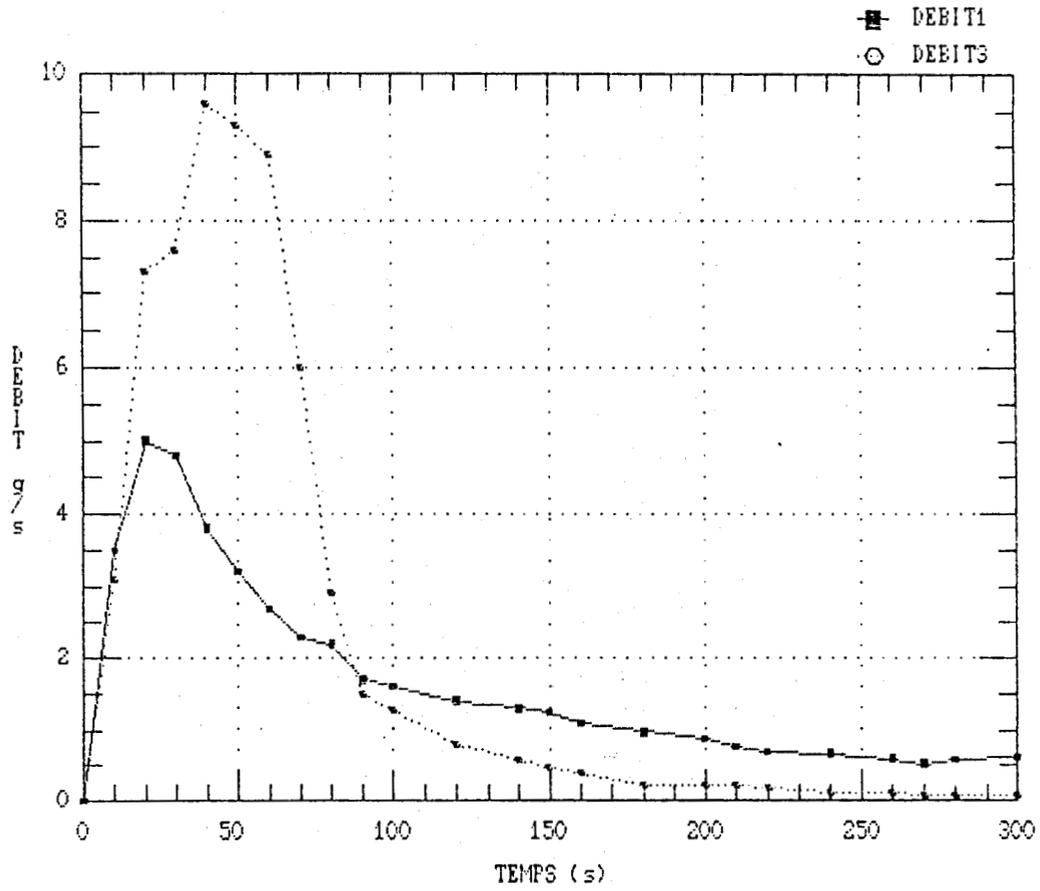


Figure 43. : Influence de la pression sur le débit massique au cours du cycle de pressage.

Les concentrations en DCO totale et en DCO soluble sont respectivement de l'ordre de 25 et 15 g/l.

En résumé, les meilleurs résultats de pressabilité sont obtenus sous des pressions importantes (25 bars) et de faibles épaisseurs de gâteau. Dans ces conditions, la siccité peut atteindre plus de 50 %.

### III.512 Centrifugation

#### III.5121 Conditions expérimentales

Les capacités d'extraction par centrifugation sont évaluées à partir d'une centrifugeuse de laboratoire (Kontron H 401). On dépose dans chacun des six tubes de centrifugation (500 ml), environ 225.230 g d'algues dégradées. Les essais sont réalisés dans différentes conditions de vitesse de rotation (1 000 à 9 000 tours/mn) et de temps de centrifugation (2, 5, 15, 30 et 60 mn). On évalue dans chacun des cas le rendement d'extraction et la densité des culots de centrifugation.

#### III.5122 Résultats et discussion

Nous avons ainsi opéré sur plusieurs cycles de filtration centrifuge en faisant varier les vitesses de rotation et les temps de centrifugation (figure 44). Sous l'effet de la force centrifuge, les matières en suspension subissent une décantation accélérée et sont compactées sur la paroi du bol. La sédimentation est relativement rapide, mais une bonne déshydratation exige des vitesses de rotation élevées. Le taux d'assèchement est maximal à 9 000 tours (ie x 10 200 g), atteignant 63,2 %.

### III.52 Etude des performances de différents matériels en

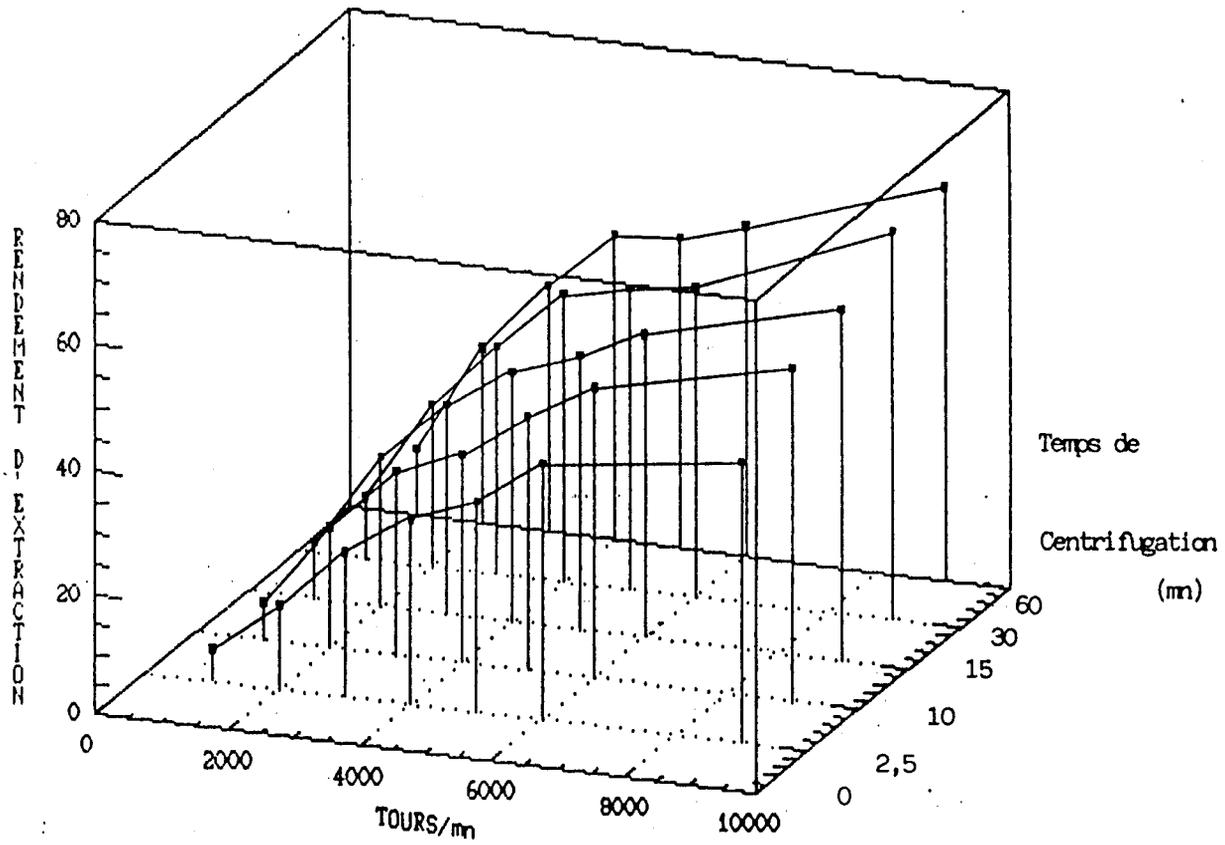


Figure 44. : Evolution du taux d'assèchement du culot de centrifugation en fonction des paramètres : vitesses et durée du cycle.

### technique séparative liquide - solide

Les techniques d'élimination par voie mécanique répondent aux exigences concernant la récupération des jus de liquéfaction, mais aussi celles d'économies d'énergie, car elles ne mettent en oeuvre que des transferts de quantités de mouvements. Différents procédés tels que la presse à vis, le filtre à bande presseuse, le filtre presse, le filtre rotatif, la presse à membrane et la centrifugeuse ont été envisagés. Sur le plan technologique, ces dispositifs, à l'exclusion de la centrifugeuse, associent généralement la filtration à la compression mécanique. Les résultats obtenus dépendent en partie de la résistance du matériel à la filtration et des paramètres opératoires (GALE et AMI, 1967 ; BASKERVILLE et al., 1971). Des travaux préliminaires ont permis également d'écarter les matériels du type filtre rotatif, filtre presse, pressoir à plateaux.

#### III.521 Conditions expérimentales

Pour chacun des matériels et en fonction des différentes conditions expérimentales, le bilan matière est établi d'après les caractéristiques du produit avant et après traitement, permettant d'apprécier les performances de l'assèchement et de l'extraction de la DCO d'une part et d'évaluer d'autre part les pertes dans les différents composants. La qualité de l'extraction est contrôlée par des analyses sur les filtrats de presse.

#### Centrifugeuse

Compte tenu des contraintes imposées par le matériel végétal industriel, les essais sont réalisés à une vitesse de centrifugation de 4 000 tours/mn, soit l'équivalent d'une

accélération d'environ 2 000 g pendant 2,5 mn.

Presse à vis

Les essais sont effectués avec la presse TASSTER (ALSTHOM NEYRTEC) en fonction de différentes conditions de vitesse de pressage et de pression (Tableau 26). Le traitement est réalisé une première fois sur de l'algue stockée 7 mois, puis une seconde fois sur de l'algue stockée 3 mois.

TABLEAU 26 : CONDITIONS EXPERIMENTALES DES ESSAIS DE PRESSE A VIS

QUANTITE DE SUBSTRAT (Kg)	TRh (mois)	VITESSE DE ROTATION (trs/mn)	PRESSION (bars)
500	3	3	2,2 ; 3 ; 4 ; 10
355		5	2,2 ; 3 ; 5,8
235		8	3 ; 5,8
460		10	2,2 ; 3 ; 5,8
-----			
2000	7	3	1 ; 2
1000		6	1
2000		8	1 ; 1,5
1000		10	1

Filtre à bande presseuse

Après huit mois d'hydrolyse, 80 Kg d'algues sont traités par un filtre à bande presseuse EXOFORT (GUINARD) dans les conditions suivantes :

- vitesse de défilement des toiles : 1 m/mn,
- pression de fonctionnement : 10 bars,
- épaisseur de couche : 0,03 m,
- largeur de toile : 0,30 m,

- débit horaire : 0,55 T/h.

#### Filtre à membrane

L'essai machine est réalisé après 7 mois de stockage sur 260 Kg d'algues dégradées. Le comportement de l'algue (cinétique d'extraction et quantité de jus extrait) est étudié selon une cinétique de montée en pression établie au préalable. La pression finale de 50 bars est obtenue après 23mn d'expérimentation et maintenue jusqu'à la quarantième minute.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- quantité de substrat : 260 Kg
- largeur de toile : 30 cm
- densité globale produit humide/m<sup>2</sup> : 8,813 Kg/m<sup>2</sup>
- densité globale produit sec/m<sup>2</sup> : 2,707 Kg/m<sup>2</sup>

### III.522 Résultats et discussion

#### Centrifugeuse

L'expérimentation est réalisée dans les conditions suivantes : accélération 2 200 g pendant 2 mn. La concentration en MES du produit initial s'élève à 143 g/l. Après centrifugation, la siccité finale du culot atteint 25 %, soit un gain de 10 points. Le rendement d'extraction de 47 % apparaît insuffisant pour justifier l'emploi de cette technique au niveau industriel (Tableau 27). Par ailleurs, la présence relativement importante de sable oblige à écarter la centrifugation comme technique de séparation en raison des risques importants liés à l'usure des pièces tournant à grande vitesse.

TABLEAU 27 : BILAN DES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ESSAIS DE  
RECUPERATION DES JUS D'HYDROLYSE (Filtrat)

MATERIEL	TEMPS DE RETENTION (mois)	VITESSE DE ROTATION (trs/mn)	PRESSION (bars)	CARACTERISTIQUES									
				Depot AVP		Depot APP		Filtrat					
				Masse (Kg)	Masse (Kg)	MS (%)	Volume (l)	RE (%)	MS (g/l)	MES (g/l)	DCO (g/l)	tDCO (g/l)	s
PRESSE A	7	3	1	1000	458	40	542	72	125	118	50	11	
			2	1000	547	34	453	60	146	148	33	9	
		6	1	1000	487	37	513	69	140	111	51	12	
		8	1	1000	486	30	514	64	102	85	48	7	
			1,5	1000	366	34	634	79	122	121	38	6	
		10	1	1000	462	32	538	67	89	87	32	9	
	VIS	3	2,2		140	37	35	103	89	93	40	23	15
			3		110	20	36	90	99	95	64	44	33
			4		125	29	39	96	93	78	66	56	25
			10		125	26			96				
2,2				125	30	34	95	92	86	56	65	34	
5			105	27	38	78	90	74	61	33	15		
3			5,8	125	25	42	100	97	79	68	48	22	
8			3	115	21	38	94	99	108	74	47	34	
			5,8	120	22	41	98	99	118	81	49	31	
10			2,2	120	43	33	78	78	115	61	33	25	
		3	115	23	38	97	97	103	97	60	38		
		5,8	115	21	40	94	99	146		48	25		
			110	21	38	89	98	91	61	52	22		
FILTRE BANDE	7	-	-	80	27	43	53	80	39	18	35	21	
CENTRIFUGEUSE	4	4000 (2000 x G)	-	5	-	-	-	30	-	-	-	-	
FILTRE A MEMBRANE	7	-	-	264	161	43	103	57	-	-	-	-	

RE: Rendement d'extraction (exprimée par rapport à l'humidité initiale)

AVP : Avant pressage

APP : Après pressage

### Presse à vis

Différentes conditions de pression et de vitesse de rotation de la vis ont été réalisées pour améliorer le rendement d'extraction (Tableau 27). Un certain nombre de remarques peut être dégagé :

- L'accroissement du temps de séjour de 3 à 7 mois entraîne une chute de rendement d'extraction ainsi qu'une augmentation des pertes en matière en suspension dans les filtrats. Le rendement d'extraction passe de 90-99 % à 60-80 % tandis que le taux de MES augmente de 40-60g/l à 85-150g/l. Les pertes en acides gras volatils par évaporation au cours de la fermentation acidogène affectent la qualité du filtrat : la concentration en DCO soluble est faible (DCOs=6-12 g/l).

- La vitesse de rotation de la vis n'influe pas sur le résultat de l'extraction. Ainsi à 3 bars (TRh=3mois) le rendement d'extraction en jus d'hydrolyse se situe entre 90-99 %. On observe par contre une augmentation de la teneur en MES consécutive à l'accélération de la vitesse de rotation de la vis. Le taux de MES passe ainsi de 64g/l à 97g/l entre 3 et 10 trs/mn.

- L'augmentation de la pression intervient peu sur le rendement d'extraction mais entraîne généralement des pertes plus importantes en matière particulaire. La plus forte concentration en MES dans le filtrat est due à l'effet broyage joué par la presse.

- L'essai réalisé sous une pression de 3 bars avec une vitesse de rotation de 10 trs/mn permet d'obtenir, malgré un taux de MES relativement élevé (MES = 97g/l), un bon compromis entre le rendement d'extraction (RE = 99%) et le débit. Les

concentrations en DCOt et DCOs sont respectivement de 60 et 38 g/l et constituent les meilleurs résultats.

- L'accroissement du temps de séjour de 3 à 7 mois entraîne une chute de rendement d'extraction ainsi qu'une augmentation des pertes en matière en suspension dans les filtrats. Le rendement d'extraction passe de 90-99 % à 60-80 % tandis que le taux de MES augmente de 40-60 g/l à 85-150 g/l.

#### Filtre à bande presseuse

Les performances du filtre à bande presseuse se rapprochent sensiblement de celles obtenues lors des essais de laboratoire sur la presse à plaques (Tableau 27). En effet, à la fois elle présente l'avantage de travailler sous forte pression et sur de faibles épaisseurs de couches. Le gain de siccité au cours du pressage atteint 26 % pour une matière sèche finale de 43 %. Cet élément est particulièrement déterminant pour la valorisation du gâteau en agriculture. Malgré un temps de rétention long, le rendement d'extraction en jus (80 %) apparaît particulièrement intéressant, augmentant considérablement la productivité du système tout en maintenant dans le filtrat un taux de matières en suspension faible (18,2 g/l). La DCO totale dans l'effluent atteint 35 g/l, la DCO soluble représente 60 % de cette valeur soit 21 g/l.

#### Presse à membrane

La presse à membrane (Tableau 27) a donné d'excellents résultats en assèchement (MS du résidu = 54 %). Les problèmes rencontrés lors de l'essai, notamment au niveau de la difficulté à réaliser une couche homogène et mince, de la

tendance au fluage de la boue et du colmatage des tamis à partir de 15 et 30 bars, n'ont pas permis d'aller au-delà de ces premières données. Ces difficultés toutefois, étant liées à l'équipement actuel de la machine, ne mettent pas en cause cette technologie compte tenu de la qualité de son assèchement. Ce dispositif nécessiterait certainement des expérimentations complémentaires.

La cinétique d'extraction des jus d'hydrolyse est illustrée figure 45.

Malgré ces difficultés, les résultats au niveau du rendement d'extraction sont relativement satisfaisants. La siccité passe de 31 à 43 % au cours du pressage. La technique est cependant plus difficile à maîtriser que celle de la presse à vis. Le problème des cailloux se pose également au niveau des toiles.

Au cours de la phase acidogène, on observe une solubilisation d'environ 60 % du stock initial en carbone après 3 mois d'hydrolyse. La récupération de la totalité de cette phase solubilisée permettrait d'approcher les 250 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. Le choix d'un matériel approprié et l'optimisation des conditions de traitement doivent nous amener ainsi à améliorer fortement la productivité du système biphasique.

L'efficacité des performances des différents matériels (presse à plateaux, centrifugeuse, presse à vis, presse à membrane et filtre à bande presseuse) se définit en fonction des critères suivants :

- rendement d'extraction des jus,
- taux de MES dans le filtrat.

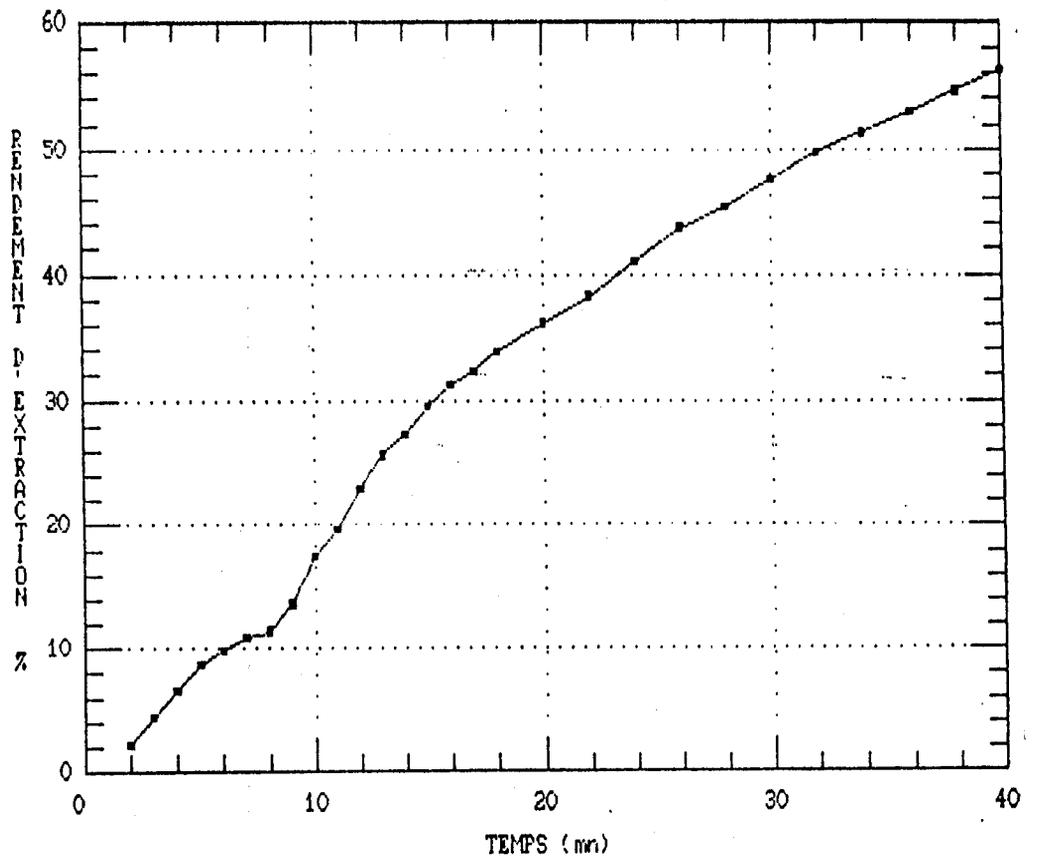


Figure 45 , Cinétique d'extraction des jus d'hydrolyse pour la presse à membrane.

Ainsi, en ce qui concerne le rendement d'extraction des jus, les performances du filtre à bande presseuse et de la presse à vis dépassent les 80 %. La technique de séparation par centrifugation présentant quant à elle un taux d'assèchement de l'ordre de 50 % est donc définitivement écartée dans le traitement d'ULVA sp. Pour une même texture de produit, si le filtre à bande presseuse et la presse à vis présentent des rendements d'extraction en jus d'hydrolyse semblables, ils présentent par contre des différences essentielles pour ce qui concerne le taux de matière en suspension du filtrat. On observe pour la presse à vis conjointement à la compression un effet mécanique de broyage, se traduisant par des pertes importantes de matière organique particulaire. Le taux de MES dépasse les 100 g/l alors qu'il n'était environ que de 20 g/l pour le filtrat de la presse à bande presseuse. Ces pertes sont cependant moins importantes lorsque l'on presse l'algue avant 3 mois.

La recherche d'un effluent à faible siccité est dictée par le souci d'éviter lors de son traitement dans un réacteur à cellules fixées (filtre bactérien) un dépôt des M.E.S à l'intérieur du réacteur. Cependant, la réduction de ces particules rend plus accessible le substrat à l'attaque des micro organismes. Il s'en suit une amélioration de la solubilisation des polymères en métabolites et de ce fait du taux d'épuration.

### III.53 Fermentation acidogène avec récupération des jus selon la technologie de la presse à vis et du filtre à bande presseuse : essais pilotes

#### III.531 Conditions expérimentales

Un apport de 16 tonnes d'ulves est réalisé dans le fermenteur acidogène de 30 m<sup>3</sup>. Au cours du traitement, une partie

des jus produits est récupérée par percolation. La production de jus, de DCO soluble et d'ammoniaque est déterminée journallement. L'évolution des caractéristiques physicochimiques du dépôt est suivie périodiquement au cours de l'hydrolyse. Ce dépôt sera utilisé pour les essais de pressage.

Les essais de pressage avec la presse à vis (Tasster) et le filtre à bande presseuse sont réalisés simultanément à l'issue des 3 mois de fermentation acidogène (Tableau 28). Le bilan matière (MS, MO, N, P, K, Na) de la fermentation acidogène couplée à l'opération de pressage est déterminé en fonction des deux technologies mises en oeuvre. Les caractéristiques des filtrats (MES, DCOT, DCOs, NH<sub>4</sub>, granulométrie) sont également déterminées.

### III.532 Résultats et discussion

Les caractéristiques physico-chimiques des ulves au cours de la phase d'hydrolyse sont présentées dans le tableau 29. Tout comme dans les expérimentations précédentes, le lessivage des sels de sodium et de potassium est rapide et important atteignant environ 70 % du matériel originel. Les pertes en phosphore par contre restent faibles (18% du phosphore initial) malgré un taux de dégradation du carbone et de l'azote de 40 %. On ne récupère à l'issue de la fermentation que 168 l de jus d'hydrolyse, 38 kg de DCO et 1,1 kg d'azote ammoniacal rapportés à 50 kg de matière organique.

Les cinétiques de production de jus de DCO et d'azote ammoniacal évoluent d'une manière tout à fait similaire à celles observées précédemment en liquéfaction naturelle (figures 46a,

TABLEAU 28 : CONDITIONS EXPERIMENTALES

CONDITIONS EXPERIMENTALES	PRESSE A VIS	FILTRE A BANDE PRESSEUSE
Quantité de substrat introduit (Kg)	125	1050
Pression (bars)	3	10
Vitesse de rotation de la vis (trs/mn)	5	-
Vitesse de défilement de la toile (m/mn)	-	1
Épaisseur de couches (m)	-	0,03
Largeur de toiles (m)	-	0,3

TABLEAU 29 : BILAN DES CARACTERISTIQUES DES ULVES AU COURS DE LA FERMENTATION ACIDOGENE ET APRES PRESSAGE

CARACTERISTIQUES	FERMENTATION ACIDOGENE							PRESSE A VIS	FILTRE A BANDE		
	ULVES FRAICHES	1 S	2 S	M 4 S	6 S	8 S	12 S	Gateau de pressage	Filtrat	Gateau de pressage	Filtrat
Densité	0,60	0,42	0,60	0,60	1,03	1,06	1,10	0,67	-	-	-
Poids frais (Kg)	14000	-	-	-	-	-	5650				
							125 PV	26	99		
							1050 FPB			430	620
DCDt*	-	-	-	-	-	-	-	-	52	-	21
DCOs*	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	19
Matière sèche*	12,1	17,1	19,1	19,1	23,5	21,4	17,3	42	108	48	6
	(1,4)	(4,9)	(4,2)	(1,9)	(1,6)	(6,3)	(0,52)				
Matière organique*	64,8	42,5	37,4	43,3	40,4	39,9	40,4	43	41	40	1,9
	(4,8)	(11,0)	(8,7)	(4,8)	(1,1)	(11,0)	(8,9)				
Carbone*	20,9	20,8	14,4	20,8	20,4	24,4	21,7	22,8	22	22,6	-
	(3,9)	(4,5)	(5,9)	(2,5)	(3,4)	(2,2)	(2,1)				
Azote total (NTK)*	1,87	1,33	1,02	1,58	1,44	1,93	1,95	2,00	2,00	1,55	0,18
	(0,14)	(0,27)	(0,29)	(1,05)	(0,17)	(0,34)	(0,17)				
Phosphore*	0,21	0,19	0,23	0,21	0,27	0,33	0,30	0,09	0,51	0,18	0,06
	(0,06)	(0,06)	(0,07)	(0,08)	(0,06)	(0,09)	(0,05)				
Sodium*	4,12	2,95	2,48	3,33	2,34	3,05	1,82	0,77	3,13	0,98	0,36
	(1,42)	(0,67)	(0,82)	(1,05)	(0,23)	(0,75)	(0,82)				
Potassium*	1,65	1,11	1,22	1,70	1,31	1,41	0,92	0,55	1,41	0,49	0,19
	(0,59)	(0,35)	(0,33)	(0,26)	(0,32)	(0,37)	(0,25)				
IC*	7,81	19,85	22,30	19,92	26,2	16,63	-	16,4	13,6	-	-
	(1,35)	(1,94)	(4,9)	(2,5)	(1,1)	(1,8)					

\* Données exprimées en % sauf données "Filtrat" exprimées en g/l

TABLEAU 30 : BILAN DES CARACTERISTIQUES DES ULVES AU COURS DE LA FERMENTATION ACIDOGENE ET APRES PRESSAGE

CARACTERISTIQUES	FERMENTATION ACIDOGENE	PRESSE A VIS		FILTRE A BANDE	
		(3b,5trs/mn)		PRESSEUSE	
		PRESSAGE	Σ	PRESSAGE	Σ
% MO dégradé	65	-	-	-	-
Jus (1/50 Kg MO)	168	204	372	166	334
DCO (Kg/50 Kg MO)	1,9	11,6	13,5	3,5	5,4
NH4 (Kg/50 Kg MO)	0,05	0,18	0,23	-	-
Equivalent CH4 (1/ Kg MO)	13,4	77,4	90,8	24,6	38,0
TE	3,4	19,4	22,8	6,1	9,5

b, c et d).

Les jus d'hydrolyse titrent en moyenne 11g/l en DCot. La fraction soluble représentant 89% du total. L'effet tampon du milieu suffit à contrôler la production d'AGV. Le pH demeure ainsi au dessus de la neutralité. A ce stade, le taux de récupération de l'énergie du substrat n'est que de 3,4% correspondant à une production de 13,4 l CH<sub>4</sub>/kg de MO.

Les boues obtenues à 3 mois de temps de rétention sont traitées simultanément sur une presse à vis et sur un filtre à bande presseuse. L'étude comparative des performances confirme les différences essentielles observées précédemment au niveau de la DCO et des pertes de matière dans les filtrats.

La presse à vis (PV) extrait 10,4 T de DCot (dont 76 % DCOs) contre 3,3 T de DCot (dont 91 % DCOs) pour le filtre à bande presseuse (FPB). Le rendement en méthane équivalent à la production de DCot est évalué respectivement à 77,4 l CH<sub>4</sub>/kg et de 24,6 l CH<sub>4</sub>/kg MO pour la PV et le FPB (Tableau 30). On obtient une chute de près de 60 % du taux de récupération de l'énergie du substrat pour le FBP. Ainsi, malgré un taux d'assèchement légèrement plus important (48% contre 42% pour la PV), la technologie du FBP doit être écartée en faveur de la presse à vis. Cet essai met bien en évidence l'importance de l'effet mécanique de la presse à vis sur les rendements d'extraction et du potentiel méthane de la phase solubilisée. Ce rôle mécanique joué par la vis sur la cage de filtration provoque un effet broyage sur les algues. La réduction des particules et l'éclatement des cellules augmentent considérablement les pertes de matière dans le filtrat. L'analyse granulométrique indique

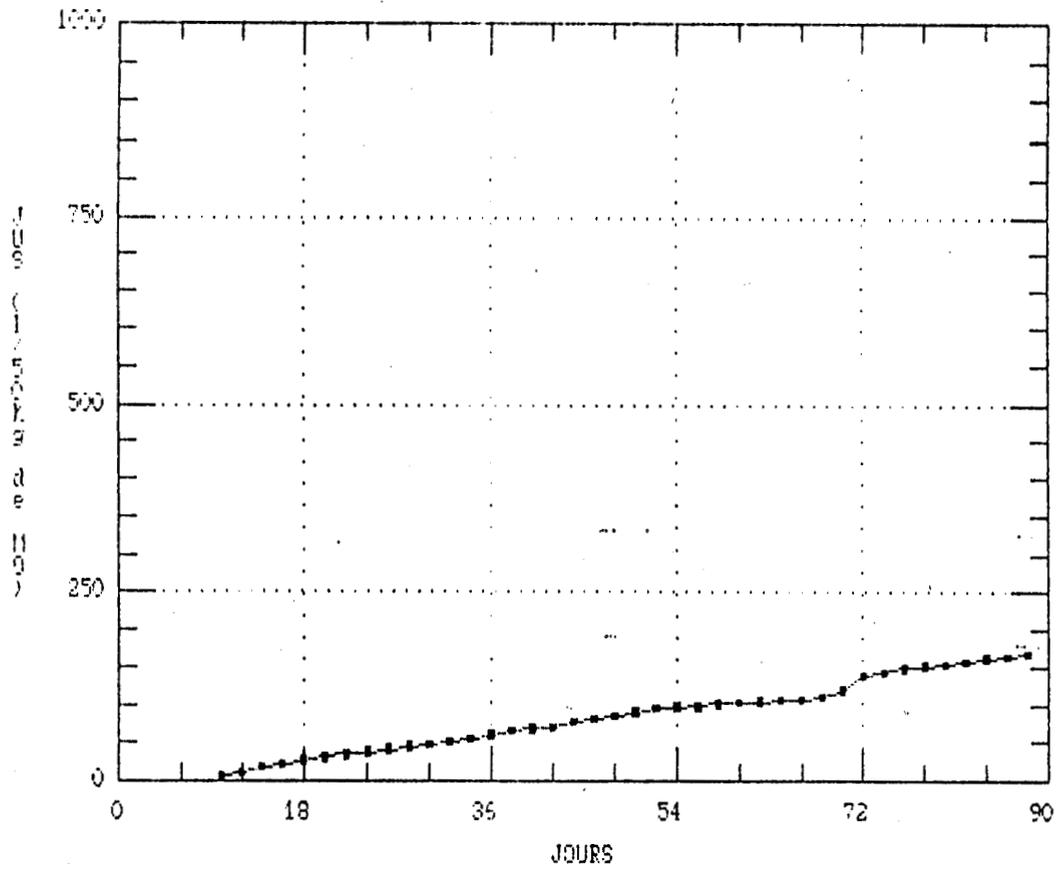


Figure 46 a. ; Jus d'hydrolyse.

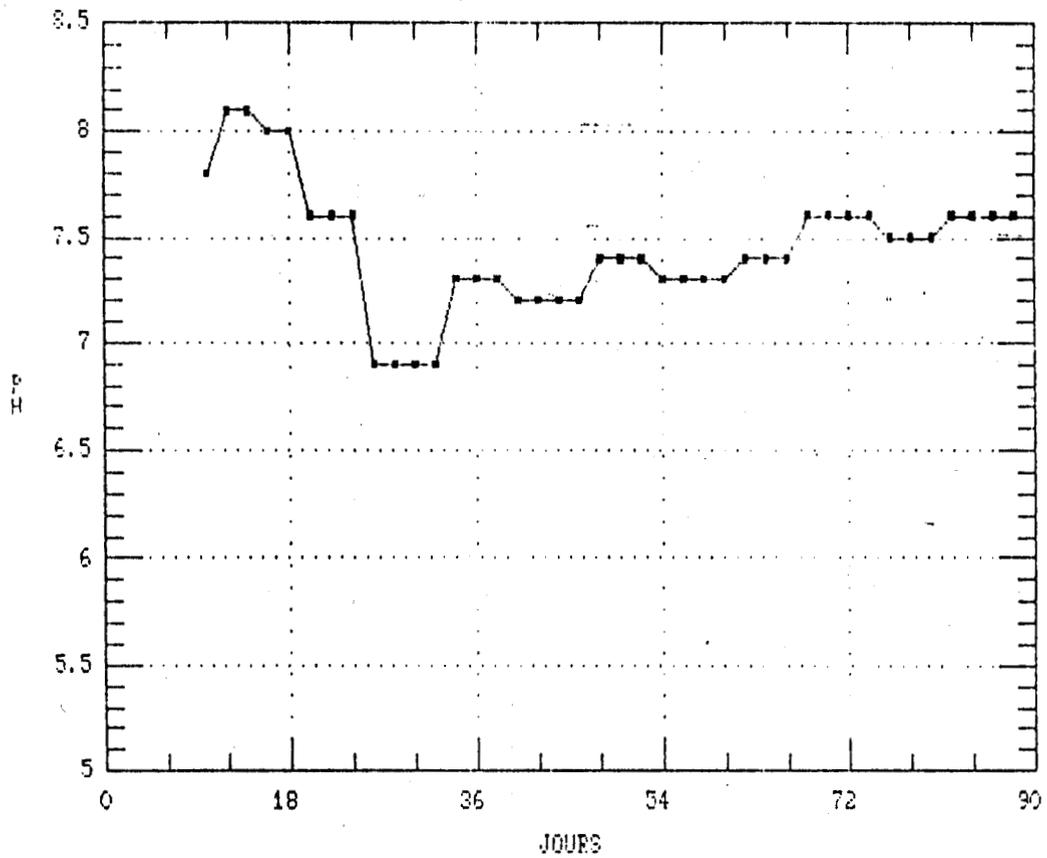


Figure 46b. : pH.

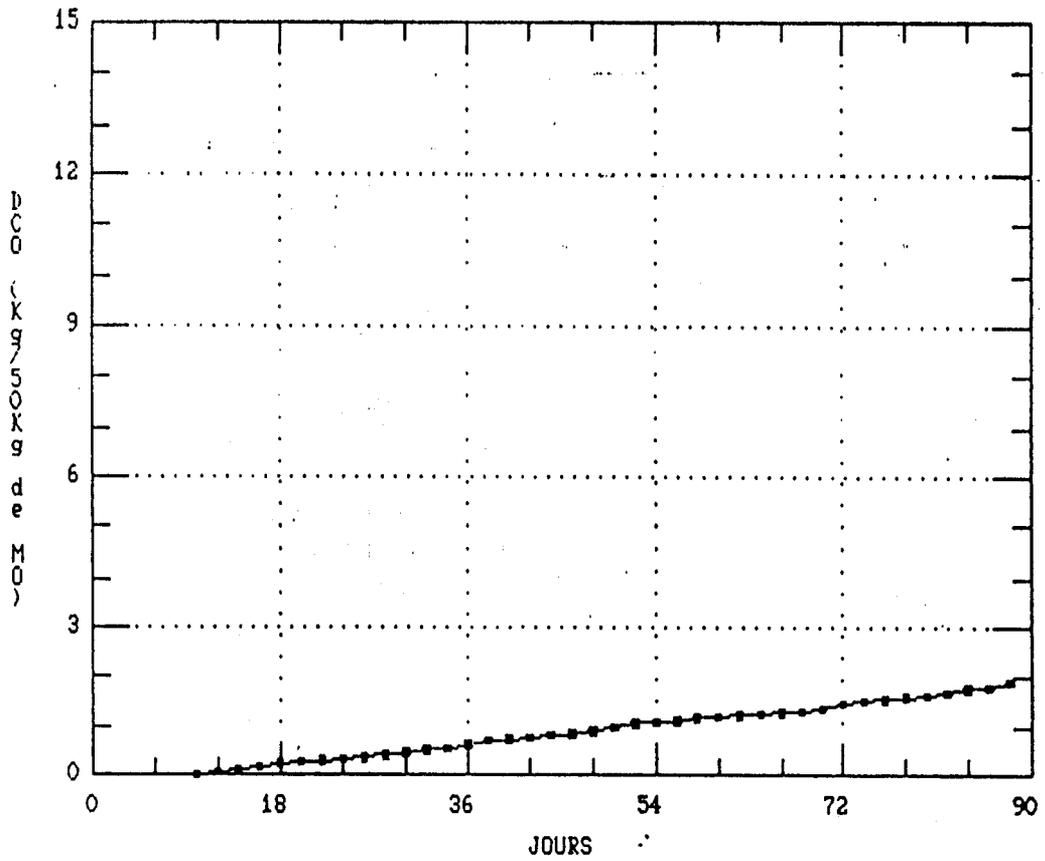


Figure 46c. : Demande chimique en oxygène.

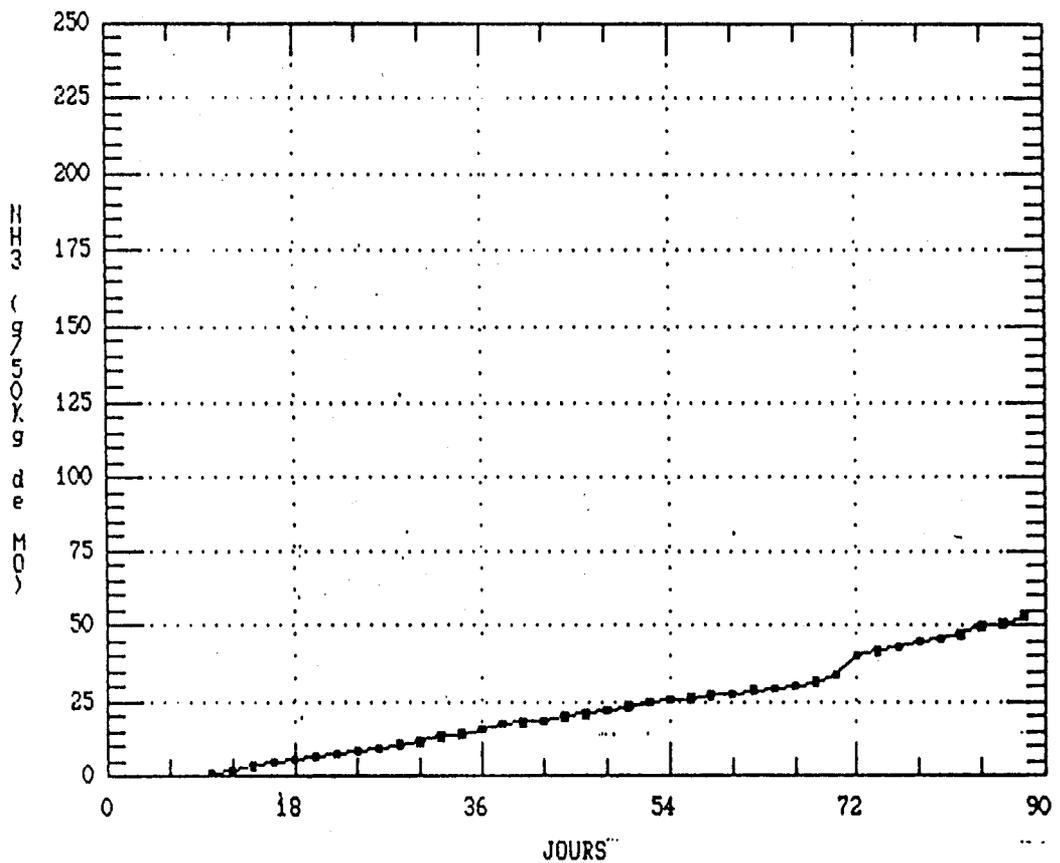


Figure 46d. : Azote ammoniacal.

Figure 46 : Evolution des caractéristiques physicochimiques des jus d'hydrolyse au cours de la fermentation acidogène

cependant que la taille des particules est relativement faible. La totalité de la matière particulaire passe à travers le tamis de 128  $\mu\text{m}$ . Le tamis à 16  $\mu\text{m}$  ne récupère quant à lui que 50 % des particules (Figure 47). Dans ces conditions, les risques de colmatage du filtre bactérien en phase méthanogène apparaissent limité.

Les techniques du filtre à bande presseuse et la presse à vis figurent donc parmi les techniques les plus prometteuses. Dans le premier cas, la déshydratation des boues obtenues par application d'une pression progressive sur un lit de boues défilant en continu sous un système presseur permet de réaliser des siccités supérieures à 40 %. A dix bars, on n'observe pas de phénomène de fluage. Ce système présente cependant un inconvénient majeur : ses toiles sont très sensibles à la présence de cailloux et de graviers. Son utilisation nécessiterait un dépierrage initial.

La presse à vis fait partie des procédés mécaniques les plus simples de la séparation solide-liquide. Ses performances apparaissent toutefois légèrement plus faibles que celles du filtre à bande presseuse, puisque la meilleure siccité du résidu final obtenue est de 36 %. Si le rendement d'extraction des jus de liquéfaction est caractérisé par l'expression de la siccité du résidu final, il apparaît que ce critère est très insuffisant pour rendre compte de la qualité de la déshydratation. En effet, si 60 % environ de l'eau correspondant à l'eau libre et chargée en AGV sont éliminés au cours du traitement, on observe simultanément des pertes en matière soluble et particulaire. L'état physique de la boue subit les

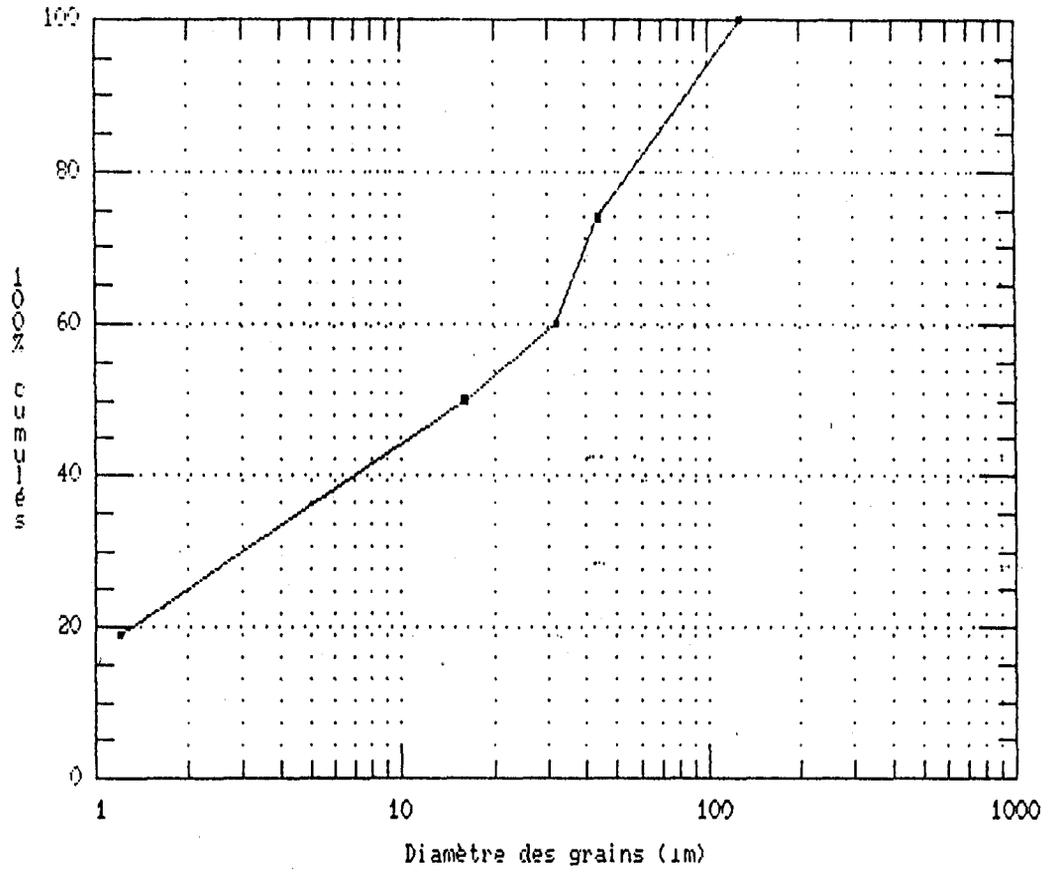


Figure 47 : Granulométrie d'un filtrat de presse à vis.

variations des conditions de stockage et climatiques (intempéries, ensoleillement). Dans le fermenteur acidogène, on observe une croûte parfaitement déshydratée en surface, alors que la siccité du dépôt reste faible. La variabilité toutefois est importante (15 à 30 %). Ce digestat se trouve à l'état pâteux correspondant à un pseudo solide au repos, mais redevenant plus ou moins liquide sous l'effet des contraintes mécaniques. La géométrie de la vis doit être adaptée au produit (IMESON et al., 1985). Dans notre exemple, le profil de la vis est conique. On enregistre d'abord un lessivage important des sels minéraux sodium et potassium. Le filtre à bande presseuse et la presse à vis déplacent respectivement 70 et 45-50 % de ces sels. REID et JACKSON (1956) obtiennent des données analogues sur ASCOPHYLLUM nodosum. Le sodium atteint une concentration importante de 4,62 g/l dans le filtrat du filtre à bande presseuse. La compression et l'effet mécanique de broyage provoquent dans le cas de la presse à vis l'évacuation à travers la cage de filtration d'une quantité importante de matière organique particulaire. Le taux de MES dépasse les 100 g/l alors qu'il n'était environ que de 20 g/l pour le filtre précédent. La qualité de ces filtrats présente ainsi des différences essentielles liées à la technologie de déshydratation entraînant des différences de comportement au niveau de la fermentation méthanogène. Il conviendra donc de déterminer les types de contraintes imposées selon la nature du filtrat.

### III.54 Evolution de la DCO du filtrat au cours du stockage

Compte tenu des irrégularités d'approvisionnement, le stockage des jus pourrait apparaître intéressant en tant qu'opération de transition entre la fermentation acidogène et méthanogène. Cette étape, jouant un rôle de tampon en amont du fermenteur, permettrait de répartir et d'assurer une alimentation correcte du fermenteur. Le problème qui se pose est de savoir si la conservation des métabolites directement méthanisables est suffisante pour envisager ce stockage. Le présent essai a été réalisé de telle manière que les différences d'évolution des DCO et des cinétiques entre les conditions de stockage en période estivale et hivernale soient mises en évidence.

#### III.541 Conditions expérimentales

L'expérimentation porte sur un filtrat obtenu lors des essais réalisés avec la presse à vis. Les jus sont incubés en chambres thermostatées à 12°C et à 20°C. On suit l'évolution de la DCO totale et soluble. La périodicité des prélèvements (6 échantillons/prélèvement) est de 15 jours. Après 60 jours à 20° C, le filtrat devient trop épais pour permettre une homogénéisation correcte. Aussi, à partir de cette période, les prélèvements seront réalisés après avoir réajusté le niveau à son état initial avec de l'eau distillée.

#### III.542 Résultats et discussion

A 20° C, le titre en DCO soluble double après 45 jours de stockage du fait de l'évaporation et d'une solubilisation d'environ 50 % du matériel particulaire (Tableau 31). La concentration en DCO soluble passe ainsi de 18 g/l à 36 g/l

TABLEAU 31 : EVOLUTION DE LA DCO LORS DU STOCKAGE DES  
FILTRATS A 20°C

CARACTERISTIQUES	TEMPS DE STOCKAGE (jours)								
	0	15	30	45	60	75	90	105	
DCDt (g/l)	E	-	44,16	49,55	60,37	62,38	-	-	-
	ES	44,63	37,54	34,68	33,20	24,95	22,85	17,32	9,19
DCOp (g/l)	E	26,79	22,09	22,89	24,22	26,85	-	-	-
	ES	26,79	18,78	16,02	13,32	10,74	10,66	8,34	6,01
DCOs (g/l)	E	17,84	22,07	26,66	36,15	35,53	-	-	-
	ES	17,84	18,76	18,66	19,88	14,21	12,19	8,98	1,18
DCOp solubilisée (g/l)		0,00	8,01	10,77	13,47	16,05	16,13	18,45	18,78
DCOs volatilisée (g/l)		0,00	7,09	9,91	11,43	19,68	21,78	27,31	35,44
DCOs cumulée (g/l)		17,84	25,85	28,61	31,31	33,89	33,97	36,29	36,62
Taux de solubilisation (%)		0,0	29,9	40,2	50,3	59,9	60,2	68,8	70,1
% DCO volatilisée/DCDt		0,0	15,9	22,3	25,6	44,1	48,8	61,2	79,4

E: Valeurs non corrigées; ES: Valeurs corrigées en tenant compte du phénomène d'évaporation.

TABLEAU 32 : EVOLUTION DE LA DCO LORS DU STOCKAGE DES FILTRATS  
A 12°C

CARACTERISTIQUES	TEMPS DE STOCKAGE (jours)								
	0	15	30	45	60	75	90	105	
DCDt (g/l)	E	47,26	35,56	40,67	42,48	35,61	44,73	44,73	66,55
	ES	47,26	31,40	31,16	27,57	18,95	18,56	13,33	12,71
DCOp (g/l)	E	26,28	23,79	22,63	22,50	26,91	33,66	43,99	65,76
	ES	26,28	21,01	17,34	14,60	14,32	13,97	13,11	12,56
DCOs (g/l)	E	20,98	11,77	18,04	19,15	8,70	11,07	0,74	0,79
	ES	20,98	10,39	13,82	12,97	4,63	4,59	0,22	0,15
DCOp solubilisée (g/l)		0,00	5,27	8,94	11,68	11,96	12,31	13,17	13,72
DCOs volatilisée (g/l)		0,00	15,66	16,10	19,69	28,31	28,70	33,93	34,55
DCOs cumulée (g/l)		20,98	26,25	29,92	32,66	32,94	33,29	34,15	34,70
Taux de solubilisation (%)		0,0	20,1	34,0	44,4	46,8	46,8	50,1	52,2
% DCO volatilisée/DCDt		0,0	33,6	34,1	41,7	59,9	60,7	71,8	73,1

E: Valeurs non corrigées; ES: Valeurs corrigées en tenant compte du phénomène d'évaporation.

environ. Cependant, en valeur corrigée, c'est-à-dire à volume constant, on note un maintien de la concentration en DCO soluble autour de 18 - 20 g/l.

L'évolution à 12° C diffère sensiblement des résultats précédents, en ce sens qu'elle bénéficie d'un rendement et d'une cinétique de solubilisation plus faible (Tableau 32). Aussi, si on observe une stabilisation de la concentration en DCO soluble toujours jusqu'au 45ème jour autour de la valeur initiale de 21 g/l, on constate cependant qu'en valeur corrigée le titre chute considérablement.

Le suivi analytique réalisé sur un filtrat de presse montre que l'évolution de la DCO soluble, au cours du stockage, est fonction de trois facteurs : l'évaporation, la solubilisation du carbone particulaire et des pertes en AGV par volatilisation.

**L'évaporation** concentre la charge organique dans le filtrat.

**La solubilisation du carbone particulaire** enrichit la fraction soluble. La cinétique d'hydrolyse est rapide durant les 45 premiers jours, celle-ci s'infléchit par la suite. La solubilisation du matériel est plus efficace aux températures élevées, ainsi le pourcentage de matériel solubilisé en fin d'expérience atteint 70 % à 20° C contre 52 % à 12° C. La cinétique de dégradation du matériel particulaire décrit une fonction exponentielle. A 12° C et à 20° C le taux exponentiel de la dégradation de la DCO particulaire est respectivement de 3,45% ( $r^2=0,9685$ ) et 3,71% ( $r^2=0,8862$ ).

**Les pertes en AGV par évaporation** affectent le

rendement et la productivité du système biphasique. A 12° C, les pertes en DCO soluble rapportée à la DCO totale apparaissent plus importantes qu'à 20° C compte tenu du plus faible taux de solubilisation. En effet, à 20° C au cours des 45 premiers jours, la quantité importante de matière solubilisée compense les pertes en AGV alors que sur cette même période la production de DCO soluble ne couvre que 60 % des pertes pour le filtrat maintenu à 12° C.

En définitive, l'augmentation de la concentration en DCO totale et en DCO soluble dans les filtrats due au phénomène d'évaporation, dissimule en fait des pertes réelles et importantes de matière. En fin d'expérimentation, on accuse des pertes qui avoisinent 70 - 80 % du stock initial en DCO. A 20° C toutefois, la solubilisation du matériel particulaire permet de maintenir pendant 1,5 mois la quantité de DCO soluble initiale. La charge en DCO soluble double du fait de l'évaporation. Le filtrat titre alors environ 35 g/l en DCO soluble. Passé ce délai, on observe une perte en métabolites, entraînant une réduction du rendement énergétique et de la productivité de l'ensemble du système. En été, on peut se permettre une période de stockage maximale de deux mois.

### III.55 Fermentation méthanogène des filtrats

#### III.551 Conditions expérimentales

Les performances méthanogènes d'un filtrat provenant de la presse à vis sont analysées sur le réacteur à lit bactérien fixé. La fermentation méthanogène est conduite en anaérobiose stricte et à 35° C. Elle démarre avec un inoculum de lisier de

porc.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- matière sèche : 44 g/l
- matière organique : 25 g/l
- ammoniacque : 5 g/l

Compte tenu des concentrations importantes en ammoniacque, le lisier est dilué par 3 avec le filtrat. Pendant les trois premiers jours, la charge volumique est fixée à 1,5 g de MO/l/j (TR = 20 jours), passant par la suite à 3 g de MO/l/j (TR = 10 jours). Dès le dixième jour, l'alimentation se fait uniquement en jus de liquéfaction. Pendant la durée de l'expérimentation, on suit quotidiennement le pH, la DCO en entrée et en sortie du digesteur. On contrôle dans le même temps le volume et la qualité du biogaz produit (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Une fois la production stabilisée, on réalise un bilan matière sur deux temps de rétention.

### III.552 Résultats et discussion

La transition lisier et filtrat d'algues s'est déroulée dans de bonnes conditions. La production de méthane s'est accrue dès l'introduction du filtrat "pur". Le taux de matière en suspension est relativement important ; il se situe aux environs de 45 g/l (Tableau 33). La siccité quant à elle atteint 108 g/l. Cela se traduit par une forte concentration en DCO totale (52 g/l). La concentration en DCO soluble représente 77 % de cette valeur, soit 40 g/l. La charge volumique est fixée à 5,2kg/m<sup>3</sup>/j. Le pH en entrée est légèrement acide (pH = 6,2). En sortie le pH du digestat stabilisé à 7,3 témoigne du bon déroulement du processus de fermentation. La concentration en

TABLEAU 33 : CARACTERISTIQUES DE LA DIGESTION ANAEROBIQUE D'UN FILTRAT D'ULVA<sub>sp.</sub>

: CARACTERISTIQUES :	: CONDITIONS :	: INFLUENT :	: EFFLUENT :	: TAUX :
: D'EXPERIMENTATION :	: :	: :	: :	: D'EPURATION :
: TR (jours) :	10 :	- :	- :	- :
: Cv (Kg DCO/m <sup>3</sup> /j) :	5,2 :	- :	- :	- :
: pH :	- :	6,2 :	7,3 :	- :
: DCOt (g/l) :	- :	52 :	11 :	79 :
: DCOs (g/l) :	- :	40 :	2 :	95 :
: MES (g/l) :	- :	45 :	21 :	53 :
: CH <sub>4</sub> /biogaz (%) :	81 :	- :	- :	- :
: Y(m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg CODi) :	0,29 :	- :	- :	- :
: Y(m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /Kg DCOd) :	0,34 :	- :	- :	- :
: r <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> dig/j) :	1,15 :	- :	- :	- :

TABLEAU 34 : COMPOSITION DE L'INFLUENT DE METHANISATION (CARPENTIER,19  
METHANISATION

: ELEMENT :	: TENEUR (g/l) :	: sauf * mg/l :
: Azote total sous :	1,00 :	:
: forme ammoniacale :	:	:
: Phosphore :	0,10 :	:
: Potassium :	1,14 :	:
: Calcium :	1,80 :	:
: Chlorures :	5,88 :	:
: Sodium :	3,75 :	:
: Soufre :	0,22 - 2,3 :	:
: Cuivre :	0,15 :	:
: Zinc* :	0,14 :	:
: Magnésium* :	9,34 :	:
: Manganèse* :	1,05 :	:
: Fer* :	10 :	:

sodium ne perturbe pas l'activité de la flore méthanogène. Après digestion, la DCOT et la DCOs atteignent respectivement 11 et 2 g/l. On constate donc une solubilisation importante de la matière organique particulaire à 10 jours de temps de rétention, ce que confirme d'ailleurs l'évolution du taux de MES, subissant une réduction de plus de 53 %. Le rapport C/N ( $C/N = 10$ ) est favorable à la production d'un biogaz de bonne qualité, le méthane représentant 80 % du mélange gazeux (Figures 48 et 49). Le rendement biologique s'élève à 290 l CH<sub>4</sub>/kg MO introduite, soit une productivité volumique de 1,50 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup> digesteur/jour .

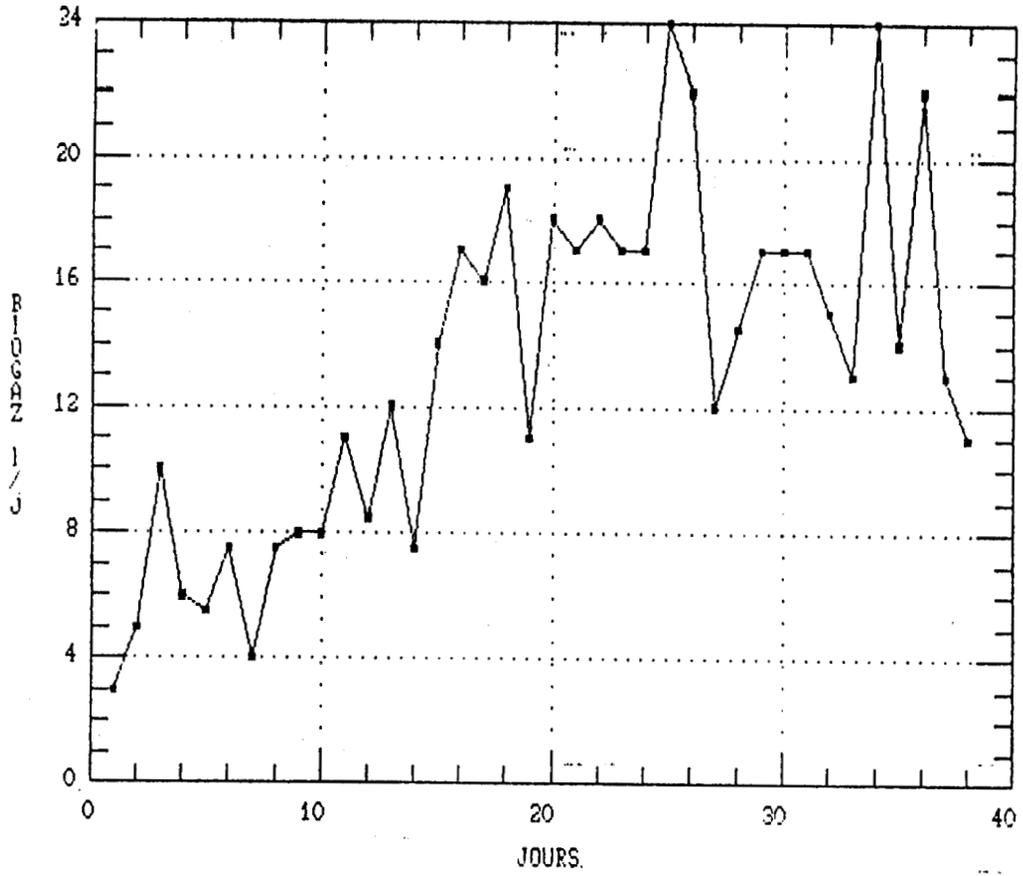


Figure 48 : Evolution journalière de la production en biogaz .

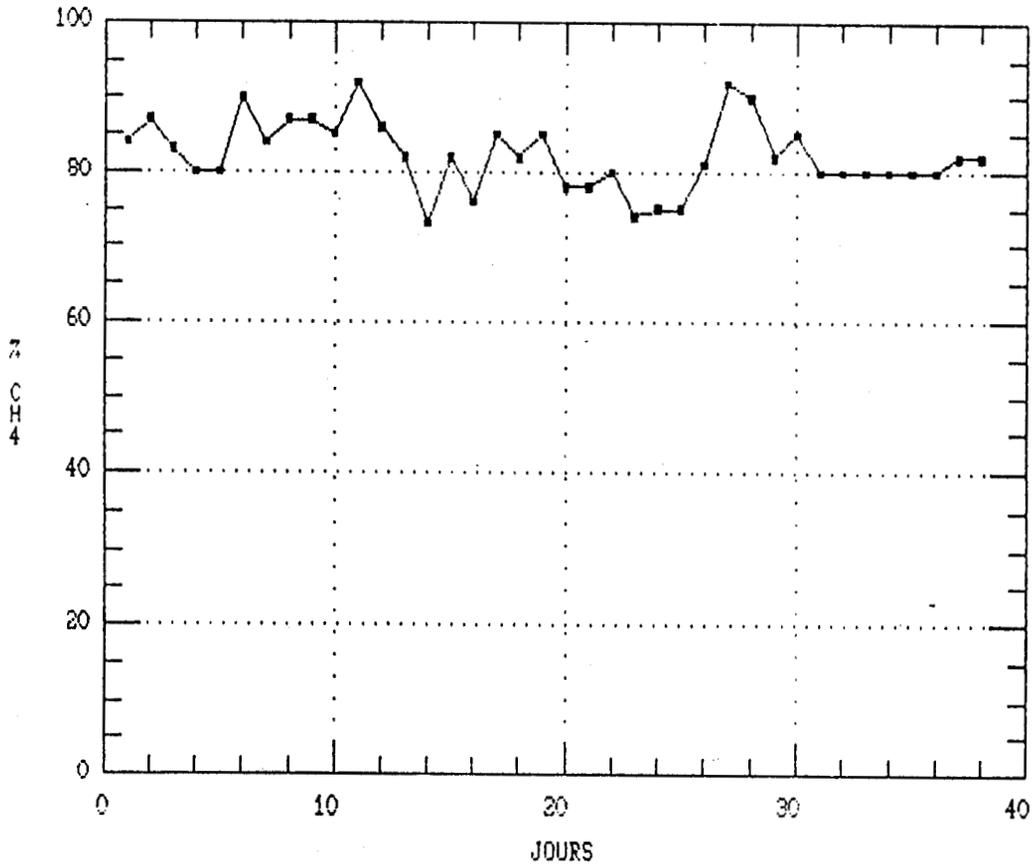


Figure 49 : Evolution journalière de la composition du biogaz en méthane

CHAPITRE 4

**DISCUSSION & CONCLUSION**

#### IV - DISCUSSION ET CONCLUSION

##### IV.1 BILAN DU PROCÉDE DE TRAITEMENT EN SEPARATION DES PHASES

La fermentation méthanique d'ULVA sp. en séparation des phases liquéfaction-gazéification se définit de la façon suivante : l'algue est hydrolysée dans une fosse de stockage que l'on assimilera à un réacteur acidogène. Les jus d'hydrolyse produits sont récupérés par gravité puis par pressage du dépôt. La production de méthane se fait ultérieurement à partir de la phase solubilisée sur un filtre anaérobie. Le schéma synoptique (Figure 50) reprend les différentes composantes du procédé proposées par les sociétés Alsthom Neyrtec (Module de Fermentation acidogène et de pressage) et Biomagaz (module de fermentation méthanogène).

La fermentation acidogène est réalisée à température ambiante et avec un temps de rétention optimal de 20 à 30 jours. Les performances restent sensiblement identiques jusqu'au troisième mois de stockage. Même si l'hydrolyse est effectuée à ciel ouvert, il se crée très vite tout comme dans les cordons d'échouages des conditions d'anaérobioses. A l'issue de cette première phase, 55 à 60 % du matériel carboné sont transformés en molécules à chaînes courtes avec relargage de CO<sub>2</sub>. Le lessivage des sels de sodium et de potassium important dans les premiers jus de liquéfaction touche 70-75 % du matériel initial. Les pertes en phosphore dans les jus sont beaucoup moins sensibles 20-30 % seulement, l'élément phosphore étant assimilé par la microflore. Les performances en phase acidogène apparaissent très variables dépendant notamment des conditions climatiques. Sur 8 mois, les productions varient entre 250 et 800 l de jus, 0,04 -

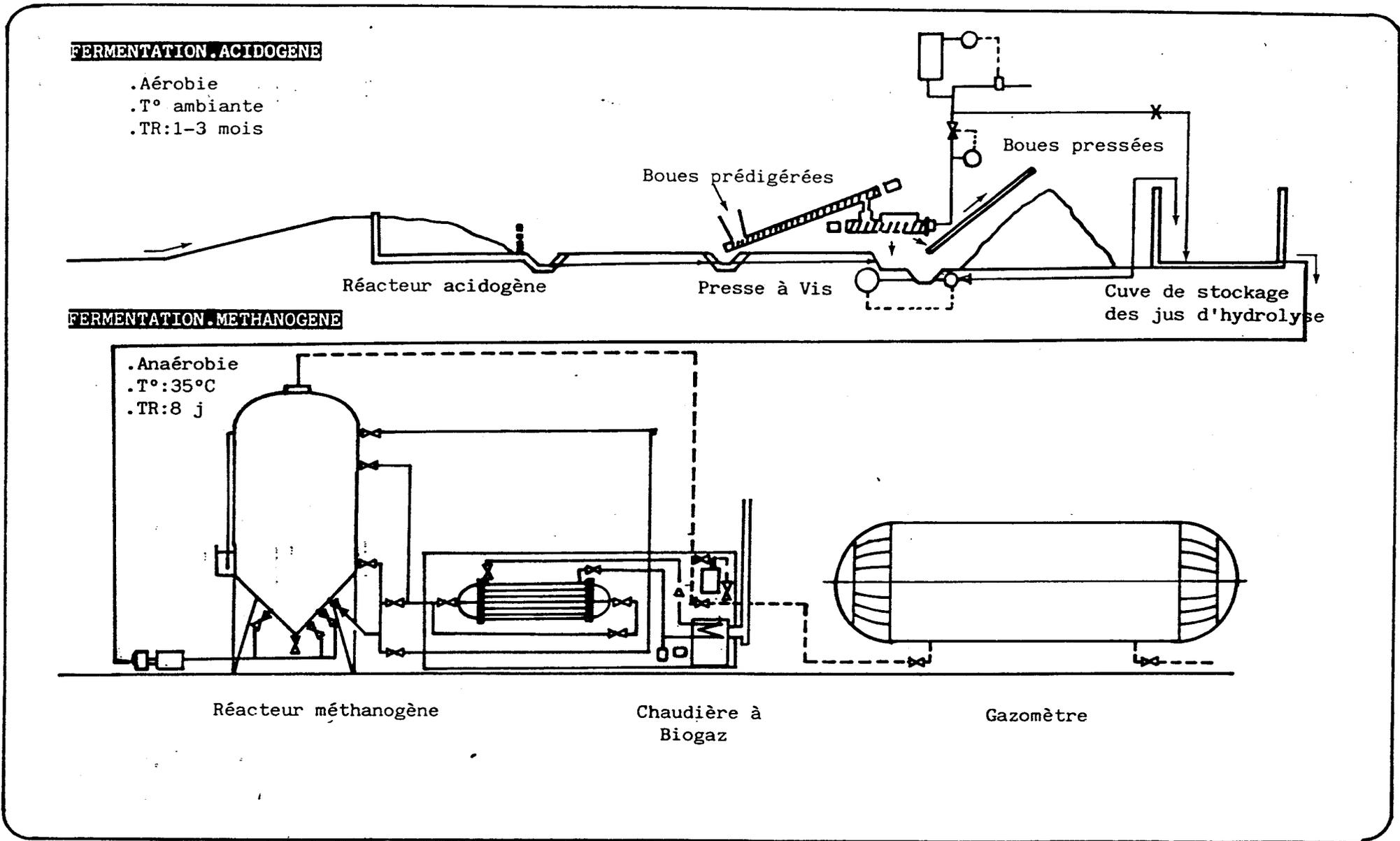


Figure 50 : Schéma synoptique du traitement d'*ULVA sp.* par séparation des phases acidogène et méthanogène .

0,21 Kg NH<sub>3</sub> et 1,9 - 12,3 Kg DCO rapportés à 50 Kg de matière organique. La concentration en DCO soluble varie entre 5 et 50 g/l mais se situe plus généralement autour de 10 g/l. Le spectre d'AGV révèle une dominance de l'acétate (50 - 70 %) par rapport au propionate (5 - 40 %) et au butyrate (3 - 10 %). La concentration en azote ammoniacal varie également de façon importante dans les jus d'hydrolyse (0,1 à 1,2 g/l). Cette fraction représente en moyenne 80 % du matériel azoté présent dans l'effluent. Lors de l'hydrolyse acide on recueille dans les jus certains macroéléments et micronutriments (Tableau 34) en quantités relativement importantes, c'est le cas notamment du calcium (1,8 g/l), du Fer (10 g/l) et du Magnésium (934 mg/l) (CARPENTIER, 1986). Pour un temps de rétention de 3 mois en phase acidogène, ces productions sont ramenées à 168 l de jus, 1,9 Kg DCO et 0,05 Kg NH<sub>4</sub>/ 50 Kg MO. A ce stade, la récupération forcée des jus d'hydrolyse par la presse à vis permet d'augmenter la production de DCO de 11,6 Kg pour un volume de 204 l de jus .

L'extrapolation de ces données au traitement de 1 000 m<sup>3</sup> d'ulves est présentée figure 51. La fermentation en phase acidogène (TR = 3 mois) produirait 158 m<sup>3</sup> de jus d'hydrolyse et 1,8 T de DCOT, récupérés naturellement à l'issue des 3 mois de stockage. Le volume de dépôt est réduit dans un rapport de 4,5. Les 220 m<sup>3</sup> de boues prédigérées fourniraient après pressage 192 m<sup>3</sup> de filtrat contenant 10,4 T de DCOT (i.e 7,9 T DCOs) et 75 m<sup>3</sup> de gâteau à 42 % de matière sèche. La production de méthane à partir du filtrat s'élèverait à 3 016 m<sup>3</sup> de méthane (TR = 10 jours) pour un taux d'épuration en DCOs de 95 %. L'opération de pressage permet une réduction notable de la masse (facteur 30)

et du volume (facteur 13,3) des dépôts en résidus solides .

La qualité du résidu obtenu après pressage peut être assimilé à un produit du type amendement organique. Ce produit apporte également des quantités non négligeables d'éléments fertilisants qu'il faut intégrer dans le bilan de fertilisation. Les apports par tonne de produit sont évalués à :

- 182 Kg en matière organique dont 64 Kg en matière organique humifiable (Hypothèse : coefficient isohumique sensiblement identique à celui du compost d'ordures ménagères),
- 8,4 Kg en azote,
- 0,4 Kg en phosphore,
- 2,4 Kg en potasse.

L'incorporation de matière organique à faible teneur en azote ( $N\text{-NTK} < 2 \text{ \%}/\text{MS}$ ) peut provoquer une immobilisation prolongée de l'azote du sol. Le faible rapport C/N ( $C/N = 11,4$ ) du produit, réduit les risques de blocage de l'azote suite à l'épandage. La salinité limite très souvent l'utilisation des produits à base d'algues dans l'agriculture. Dans notre exemple, le rapport MO/Na est égal à 77. L'épandage des résidus peut paraître intéressant sous certaines conditions. Les apports limites en azote et en sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) se situent respectivement aux environs de 260 Kg/ha et 110 Kg/ha (PELE, 1982). En ce qui concerne le bilan humique, il est établi que la quantité d'humus détruite est d'environ 1,2 tonnes à l'hectare et par an. En se basant sur un coefficient isohumique de 0,35, le bilan serait équilibré par un apport de 4 tonnes de matière organique (non comptabilisé le retour de matière organique par les cultures elles-mêmes). Dans ce cas de figure, le maintien du stock humique des sols nécessiterait de l'ordre de 20 T de gâteau. La dose

BOUES PRESSEES			
CAR.	MAT.	CONC.	BILAN
0	0,67	-	-
V	75 m3	-	-
NF	50 T	-	-
MS	21,1 T	42%	29%
MO	9,1 T	43%	39%
C	4,8 T	23%	32%
NTK	10,42 T	1,99%	31%
P205	10,02 T	0,09%	13%
Na20	10,16 T	0,76%	5%
K20	10,12 T	0,57%	10%

BOUES PREDIGEREES			
CAR.	MAT.	CONC.	BILAN
0	1,1	-	-
V	220 m3	-	-
NF	242 T	-	-
MS	41,9 T	17%	58%
MO	16,9 T	40%	36%
C	9,1 T	22%	60%
NTK	0,82 T	1,96%	60%
P205	0,13 T	0,31%	87%
Na20	0,76 T	1,81%	25%
K20	0,39 T	0,93%	32%

ULVES			
CAR.	MAT.	CONC.	BILAN
0	0,5	-	-
V	1000m3	-	-
NF	600 T	-	-
MS	72,6 T	12%	100%
MO	47,0 T	65%	100%
C	15,2 T	25%	100%
NTK	1,36 T	1,87%	100%
P205	0,15 T	0,21%	100%
Na20	2,99 T	4,12%	100%
K20	1,20 T	1,65%	100%

PRESSAGE

JUS D'HYDROLYSE (PRESSAGE)			
CAR.	MAT.	CONC.	BILAN
V	192 m3	-	-
NF	192 T	-	-
MS	20,5 T	108	29%
MO	7,8 T	41	17%
C	4,3 T	22	28%
NTK	0,4 T	2,1	29%
P205	0,11 T	0,57	74%
Na20	0,60 T	3,13	20%
K20	0,27 T	1,41	22%
DC0t	10,4 T	54	-
DC0s	7,9 T	41	-
NH4	0,17 T	0,86	-

JUS D'HYDROLYSE (gravité)			
CAR.	MAT.	CONC.	BILAN
V	158 m3	-	-
NF	158 T	-	-
MS	30,7 T	-	42%
MO	30,1 T	-	64%
C	6,1 T	-	40%
NTK	0,54 T	-	40%
P205	0,02 T	0,13%	13%
Na20	2,23 T	14,1%	75%
K20	0,81 T	5,1%	68%
DC0t	1,8 T	11,4%	-
DC0s	1,6 T	10,1%	-
NH4	0,05 T	0,32%	-

BIOGAZ	
V	BIOGAZ: 3723 m3
V	CH4 : 3016 m3
%	CH4 : 81%
	ENERGIE: 2,9 TEP
	TX D'EPURATION
	79% DC0t
	95% DC0s
	RENDMENT CH4
	290 l/Kg DC0t
	340 l/Kg DC0s
	rv CH4 :
	1,50 m3/m3 a./j

BIOGAZ	
V	BIOGAZ: 495 m3
V	CH4 : 405 m3
%	CH4 : 82%
	ENERGIE: 0,4 TEP
	TX D'EPURATION
	88 %DC0s
	RENDMENT CH4
	288 l/Kg DC0s
	rv CH4 : 1,13
	m3/m3 aig./j

CAR : Caractéristiques

MAT : Bilan matière

CONC. : Concentration en % ou g/l

\* : Le % tient également compte des pertes par les gaz de la fermentation

FIGURE 5-1: BILAN MATIERE DU TRAITEMENT D'ULVA 59. EN SEPARATION DES PHASES COUPLEE AVEC UNE OPERATION DE PRESSAGE (PRESSE A VIS) (Extrapolations des données au traitement d'un decot de 1000 m3)

maximale d'épendage liée à la teneur en sodium est de 35 T gâteau/ha. Le sodium n'intervient donc plus comme facteur limitant de l'utilisation du produit en amendement organique comme c'était le cas pour les algues fraîches (8T/ha, données non publiées).

#### IV.2 BILAN DES PROCÉDES DE FERMENTATION MÉTHANIQUE D'ULVA sp

Plusieurs types de réacteurs et de procédés ont été utilisés pour réaliser la fermentation méthanique d'ULVA sp.. A ce stade de la recherche, il semble donc opportun de faire le point sur les performances en matière de production de méthane d'ULVA sp. et des technologies de fermentation mises en oeuvre.

En discontinu, la production de biogaz est rapide mais nécessite pour être complète 40 à 60 jours de fermentation en températures mésophiles. Les expérimentations ont été réalisées sur des volumes de fermentation de 1 à 30 l. Les rendements et l'efficacité de la bioconversion varient considérablement entre les différents essais selon la nature de l'innoculum, le prétraitement et l'état nutritionnel du substrat (Tableau 35). Le potentiel méthane se situe entre 330 et 450 l CH<sub>4</sub> / Kg MO. Les rendements en méthane varient quant à eux entre 94 l CH<sub>4</sub>/kg MO (TR = 44 j) et 330 l CH<sub>4</sub>/kg MO (TR = 58 j), (HABIG et al., 1984). Le rendement observé pour les ulves séchées et broyées présente une valeur moyenne de 177 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. HANSSON (1983) obtient un rendement très élevé (480 l CH<sub>4</sub>/Kg MO) sur un mélange d'ULVA sp., ENTEROMORPHA sp. et CHAETOMORPHA sp.. La composition du biogaz en méthane varie entre 50 et 80 %. Après la digestion, on obtient un taux de réduction de la matière organique entre 40 et 60 %. Ainsi, à 60 jours de temps de rétention, on récupère entre 40 et 70 % de l'énergie du substrat. Cependant lorsqu'on réduit le temps de rétention à 20 jours, le taux de récupération de l'énergie du substrat chute à 30 %. Dans nos conditions un taux de récupération de l'énergie du substrat de 27,5 % correspond à un temps de rétention de 23 jours, soit un biogaz à 59 % de

TABLEAU 35 : FERMENTATION METHANIQUE MONOPHASIQUE D'ULVA sp. EN SYSTEME DISCONTINU

PROCEDE DE FERMENTATION	PRETRAITEMENT	VOLUME (l)	T° (° C)	TR (j)	Y CH <sub>4</sub> (l/KgMO)	% CH <sub>4</sub>	R <sub>v</sub> CH <sub>4</sub> (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> /j)	PM (l CH <sub>4</sub> )	TE (%)	REDUCTION (%)	REFERENCES
		2	32	8	20	17,4	0,05	421	4,5	32,7	
		2	32	18	140	69,0	0,16	421	130,7	38,5	
	Broyées	2	32	28	200	71,6	0,14	421	145,3	64,2	
	Fraîches	2	32	38	270	78,4	0,14	421	151,0	78,0	HABIG et al
		2	32	48	310	68,5	0,13	421	169,8	84,3	1984b
		2	32	58	330	59,5	0,12	421	174,0	86,7	
		2	32	8	20	23,9	0,05	442	4,3	23,9	
		2	32	18	88	58,6	0,10	442	118,9	58,6	
DISCONTINU	Broyées	2	32	28	130	57,8	0,10	442	128,2	57,8	HABIG et al
	Fraîches	2	32	38	190	73,3	0,10	442	141,4	73,3	1984b
		2	32	48	220	58,7	0,09	442	147,5	58,7	
		2	32	58	230	39,9	0,08	442	149,4	39,9	
	Broyées	0,7	35	15	480	60	-	-	-	-	HANSSON, 1983
	Fraîches										
	Broyées	30	35	64	177	51,6	0,52	-	144,0	-	Notre étude
	Entières	30	35	42	145	49,2	0,25	-	136,0	-	Notre étude
	Lavées	30	35	23	110	59,0	-	-	127,5	-	Notre étude
	Non lavées	30	35	44	94	55,3	-	-	123,5	-	Notre étude

méthane et un rendement de 110 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. Ces résultats démontrent donc bien l'aptitude à la fermentation mésophile d'ULVA sp. et mettent en évidence par ailleurs, l'action des prétraitements sur le déroulement de la fermentation méthanique. On n'observe pas de phénomène d'inhibition lié aux méthanogènes. Par contre, lors du lavage des algues à l'eau douce, le changement de pression osmotique occasionne des pertes en métabolites solubles rapidement fermentiscibles provoquant par la suite un démarrage plus lent de la fermentation. Le broyage quant à lui, permet d'améliorer la productivité volumique en méthane sans pour autant modifier le rendement d'extraction. Ce broyage favorise une hydrolyse rapide, entraînant une accumulation des AGV en début du cycle de fermentation. Les températures de fermentation ayant été à un certain moment un sujet de controverse, il est également intéressant de signaler les travaux de RANDRIAMAHEFA (com. pers.) en fermentation psychrophile et ceux de HANSSON (1983) en fermentation thermophile qui concluent tous deux en faveur de la fermentation mésophile.

En système monophasique continu (Tableau 36), le digesteur de type piston constitue l'une des technologies les plus simples. Le réacteur utilisé par l'ORSTROM au Sénégal pour des expérimentations sur l'Ulve s'inspire de cette technique (JACK et LECLERCQ, 1985). Ce matériel convient particulièrement pour la digestion des substrats solides pour lesquels l'homogénéisation par brassage est difficile. Un dispositif mécanique de type vis sans fin assure le cheminement du produit dans le fermenteur ainsi que son évacuation. Le rendement obtenu est de 112,5 l/Kg MO (biogaz à 75 % de méthane). Ce système

TABLEAU 34 : FERMENTATION METHANIQUE MONOPHASIQUE D'ULVA<sub>sp.</sub> EN SYSTEME CONTINU

PROCEDE DE FERMENTATION	PRETRAITEMENT	VOLUME (l)	T° (° C)	TR (j)	B VMD (g/l/j)	Y CH4 (l/KgMD)	% CH4	Rv CH4 (m3/m3/j)	PM (l CH4)	TE (%)	REDUCTION (%)	REFERENCES	
INFINIMENT MELANGE	Broyées	2	28	30	1,12	140	50,3	-	453	130,4	41,3	HABIG et	
	Fraîches	2	28	40	0,85	200	59,0	-	453	141,7	50,4	RYTHER, 1983	
		2	28	50	0,68	230	60,6	-	453	148,1	56,1		
	Broyées	1,5	35	11	2,6	250	60,0	10,30-0,37	-	-	50	HANSSON, 1983	
		1,5	35	16	1,9	350	60,0	10,20-0,25	-	-	55		
	Melange U+V+G	200	35	20		15	55-65	-	-	-	-	CROATTO, 1982	
	Broyées	10	38	20	0,74	196	-	0,15	331	159,2	62 MO 53 DCO	BROUARD, 1983	
		1	37	20	0,94	43	55,0	0,04	-	-	-	FAUCHILLE, 1984	
	Broyées	1	35	20	2,65	50	39	0,13	-	-	75	CARPENTIER, 1986	
	Broyées	1	35	25	1,85	80	43	0,15	-	-	64		
	Broyées	6	35	25	1,60	110	46	0,17	-	-	63		
	Broyées	6	35	30	1,25	169	53	-	-	-	-		
	Broyées	1	30	20		198	65	-	-	-	-	DEWAART, 1987	
	Broyées	1	30	20		116	54	-	-	-	-		
	Fraîches	6	35		1,10	190	52	-	-	-	52		
			30	35	15	1,80	182	54	0,37	-	-	58,6	NOTRE ETUDE
			30	35	20	1,70	203	55	0,31	-	-	50,0	
	PISTON	Filtrat (Broyage - Centrifugation)	5000	35	20	1,85	149	48	0,28	-	-	-	ORLANDINI et
		5000	35	12	2,66	280	56	0,74	-	-	-	FRAVETTO, 1983	
		5000	35	12	4,10	202	56	0,83	-	-	-		
		5000	35	8	4,81	207	69	1,00	-	-	-		
					112	75	-	-	-	-	JACK et LECLERCQ, 1985		

U+V+G : Mélange de ULVA, VALONIA et de GRACILARIA

présente peu d'intérêt compte tenu des volumes de fermentation à mettre en oeuvre, des temps de rétention trop longs ainsi que de la faible productivité volumique.

Dans les différentes expérimentations en infiniment mélangé (Tableau 36), les algues sont généralement séchées et broyées. La charge volumique appliquée est comprise entre 0,7 à 2,7 g MO/l/j et le taux de réduction de la matière organique entre 40 et 75 %. BROUARD (1983) montre que les hémicelluloses et les polysaccharides hydrosolubles sont presque totalement hydrolysés au cours de la fermentation méthanique, tandis que la cellulose et les composés de type "lignine" le sont relativement peu. Il signale également dans les fractions hydrosolubles une bonne digestibilité du glucose par rapport au xylose et au rhamnose. Les rendements de gazéification présentés dans la littérature sont là encore très variables. Ainsi FAUCHILLE (1984) obtient 40 l CH<sub>4</sub>/Kg MO tandis que HANSSON (1983) récupère 350 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. FAUCHILLE explique la médiocrité de ses rendements par un effet inhibiteur du magnésium (1,7 g/l) ou du plomb. CARPENTIER (1986) enregistre quant à elle une inhibition par les sulfures.

D'autres auteurs signalent également de mauvaises performances. CROATTO (1982) obtient pour un fermenteur de 200 l un rendement de 15 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. Pour notre part nous n'avons jamais relevé de tels phénomènes d'inhibition au cours de nos expérimentations. Nos performances sont similaires à celles obtenues par DEWAART (1987). La légère différence observée résulte de la température plus élevée utilisée pour nos essais, 35° C contre 30° C. Une charge volumique de 1,7 g MO/l/j nous

permet de maintenir un temps de rétention de 20 jours. Le rendement en méthane atteint 203 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. (Biogaz à 55,3 %). La productivité reste faible cependant : 0,31 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> / m<sup>3</sup> dig./j. Le rendement d'épuration exprimé par rapport à la matière organique atteint alors 50 %. L'augmentation de la productivité volumique des digesteurs reste liée à la possibilité d'accroître leur taux de charge, ce qui n'est pas réalisable avec la plupart des digesteurs actuels. La viscosité élevée des suspensions d'algues limite leur incorporation dans une alimentation "fluide". Dans ce contexte, un prétraitement mécanique a été envisagé dans le but d'éclater les membranes algales (ORLANDINI et FAVRETTO, 1987). A l'issue de ce broyage, une opération de centrifugation permet d'isoler 2 phases, l'une solide, l'autre liquide. La fraction organique transférée dans cette phase liquide représente 50 % du matériel originel. Cette phase semble rapidement dégradée. Le rendement en méthane atteint 207 l CH<sub>4</sub>/Kg MOi pour un temps de rétention de 8 jours. Cet essai confirme la possibilité avec un prétraitement préalable de travailler à des taux de charge élevés (4,8 g MO/l/j) permettant d'approcher ainsi une productivité volumique de 1 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup> dig/j.. Il convient de noter toutefois que le broyage extrait un certain nombre de métabolites organiques complexes qui n'a pas le temps d'être hydrolysé au cours de la méthanisation. Le taux d'abattement de la DCO ne serait que de 27 % ce qui poserait un problème en regard du potentiel méthane d'ULVA sp. et des rendements obtenus.

Par ailleurs, le système infiniment mélangé nécessitant une alimentation régulière, il pouvait paraître intéressant afin de pallier à l'irrégularité de la récolte d'algues vertes,

d'envisager la fermentation mixte Ulves lisier. Lors de l'utilisation du mélange algues-lisier, il semble que ce dernier composé se dégrade moins que lorsqu'il est utilisé seul. On ne retrouve pas dans notre étude l'effet de synergie signalé par RAO et al., (1980). La matière organique des algues broyées est dégradée plus rapidement que celle du lisier de bovin, du moins lorsque les deux se trouvent en compétition. La chute de production consécutive à l'arrêt de l'alimentation est aussi plus rapide dans le cas des algues. L'incorporation des ulves comme co-substrat permet de récupérer une partie de leur potentiel méthane. Cependant, cette procédure présente divers inconvénients. Une augmentation tout d'abord de la viscosité du milieu qui limite la quantité d'algues incorporable et entraîne une difficulté supplémentaire pour l'homogénéisation du contenu des réacteurs. Puis une augmentation de la teneur en H<sub>2</sub>S du gaz produit. Et enfin, le risque de déséquilibrer le milieu par une augmentation de la teneur en ammoniac ou en chlore. En définitive, la fermentation mixte crée plus de problèmes qu'elle n'apporte de solutions. HILTON et al., (1981) qui avaient également envisagé la fermentation mixte Lisier Vinasse de distillerie montre que le procédé n'est pas viable, ni techniquement, ni économiquement. En effet si les pailles augmentent la stabilité du process, il observe une réduction tout comme dans notre exemple de la production de biogaz ainsi qu'une tendance à la flottation d'un dépôt occasionnant un problème de maintenance au niveau du fermenteur.

En système continu biphasique (Tableau 37), le procédé le plus simple consiste à envisager une prédigestion de l'algue

TABLEAU 37 : FERMENTATION METHANIQUE BIPHASIQUE D'ULVA sp.

PROCEDE DE FERMENTATION	PRETRAITEMENT	VOLUME (l)	T° (° C)	TR (j)	B VMO (g/l/j)	Y CH4 (l/KgMO)	% CH4	Rv CH4 (m3/m3/j)	REDUCTION (%)	REFERENCES
INFINIMENT MELANGE		30	35	10,89	34 DCO	54-59	-	-	40-50	CAMILLE et al 1985
	Algues prédigérées	1	35	20	1,51	60	47	0,09	61	CARPENTIER, 1986
		1	35	25	1,07	50	49	0,05	50	
		1	35	25	1,02	100	59	0,11	45	
		10	37	15	3,0 DCO	230	75	0,71	61	
	Algues prédigérées (6j)	10	37	15	1,7 DCO	240	78	0,37	56	BROUARD, 1983
		10	37	20	1,0 DCO	267	75	0,31	61	
LIT FIXE BACTERIEN	Jus d'hydrolyse		35	11,4	11,0 DCO	330 DCO	80	-	90 DCO	CARPENTIER, 1986
					10,3 DCO	360 DCO				
	Jus d'hydrolyse	20	35	12,5	15,2 DCO	218 DCO	82	1,31	88 DCO	NOTRE ETUDE
						253 DCO				
	Jus d'hydrolyse	20	35	5	12,18 DCO	259 DCO	83	0,65	93 DCO	NOTRE ETUDE
						300 DCO				
	Jus d'hydrolyse (pressage)	20	35	10	6 DCO	190	80	1,12	56 DCO	NOTRE ETUDE
					11,76 DCO				67 DCO	
	Hydrolyse enzymatique	25	35	11	11,03 DCO		-	-	-	PETITRON, 1985
		25	35	11	10,66 DCO	260-300	-	0,75-0,80	73 DCO	

DCO:DCO totale ; DCO:DCO soluble

avant de réaliser sa digestion anaérobie. CARPENTIER (1986) fait ainsi subir au substrat une prédégradation (15-30 jours) qui a lieu naturellement au cours du stockage sous forme hydratée. Cette hydrolyse permet au cours de la fermentation anaérobie (charge volumique : 1,04 g MOi/l/j) de la fermentation anaérobie dans le réacteur de type infiniment mélangé (Volume 6l) une acétogénèse et une méthanogénèse immédiate évitant ainsi une accumulation des AGV. Ce prétraitement améliore nettement les performances méthanogènes. Le rendement biologique atteint 291 l (CH<sub>4</sub>/Kg MOi/biogaz à 60,4 % de Méthane) soit une augmentation de 45 % par rapport à l'essai sans prétraitement. CARPENTIER observe également une diminution du taux d'H<sub>2</sub>S de 2,2 à 1,8 % ainsi qu'une inversion des proportions entre l'acétate et le propionate. Le pourcentage d'acétate passe ainsi de 4 à 37 % du mélange alors que celui du propionate tombe de 53 % à 23 %. Il y a donc une amélioration des conditions de fermentation. BROUARD (1983) réalise en système infiniment mélangé la fermentation acidogène (TR = 6 jours) puis la fermentation méthanogène (TR = 15-20 jours) d'une suspension d'ulves. La productivité volumique atteint 0,71 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup> dig./j. pour un taux de charge de 3g DCO/l/j.. Cette séparation des phases offre l'avantage de produire un biogaz particulièrement riche en méthane (75 % CH<sub>4</sub>). Le procédé que nous avons développé dans cette étude met à profit cette phase de prédigestion. Nous utilisons par contre comme substrat de méthanisation uniquement le jus provenant de l'hydrolyse de la matière organique recueilli par pressage après 3 mois de fermentation acidogène. La production d'un substrat liquide permet d'envisager l'utilisation des digesteurs dits de

seconde génération. Dans notre exemple, la technologie du lit bactérien donne de bonnes performances malgré une charge organique ( $DCO_t = 47,6 \text{ g/l}$ ) et du taux de MES ( $53 \text{ g/l}$ ). Les fortes charges ( $5,2 \text{ g DCO/l/j}$ ) appliquées sur le système nécessitent un temps de rétention de 10 jours. Ces paramètres aboutissent à des productivités élevées en méthane ( $1,50 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{m}^3 \text{ dig}$ ) et à un taux d'épuration de la DCOs de 95 %. Le rendement biologique est alors de  $290 \text{ l CH}_4/\text{Kg DCO}_i$ . Le biogaz est particulièrement riche en méthane (81 %). Un meilleur choix du support permet à CARPENTIER de réduire nettement le temps de rétention (1,4 jours) et de doubler le taux de charge ( $10 \text{ g DCOS/l/j}$ ). La forte productivité volumique en méthane ( $3,64 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{m}^3 \text{ dig/j}$ ) ouvre des perspectives tout à fait intéressantes. Elle démontre par ailleurs l'aptitude du filtre à supporter des surcharges et à s'adapter à des concentrations en sulfures élevées. PETITBON (1985) met en oeuvre une acidogénèse associée à une hydrolyse enzymatique en lit fluidisé et une méthanogénèse en lit fixé. Le taux de solubilisation atteint 80-90 % en 12 jours. Le rendement global de la fermentation obtenu est de  $250 \text{ lCH}_4/\text{Kg MO}$ . Malgré ces performances, le développement de cette technique ne peut pas être envisagé aujourd'hui en raison du coût du traitement enzymatique. Le procédé que nous avons donc développé dans cette étude constitue sans doute, à ce jour, la technique offrant le meilleur compromis entre le rendement en méthane, la productivité du système et le coût du traitement (Figure 52). Ce procédé se veut également simple au niveau de la mise en oeuvre et souple au niveau du fonctionnement. Ces conditions sont nécessaires à la réalisation de telles stations



en zone littorale.

#### IV.3 CONCLUSION GENERALE

La croissance excessive de certaines algues marines opportunistes en réponse aux perturbations du milieu est observée de plus en plus communément dans les écosystèmes côtiers proches de zones agricoles ou fortement urbanisées et industrialisées. Les mécanismes de ces proliférations restent encore mal maîtrisés même si différentes études montrent l'implication directe des éléments azote et phosphore. Les conséquences de ces développements importants et notamment de ces échouages sont également mal appréciées sur l'environnement .

La première phase de notre étude nous a donc permis de faire le point des connaissances actuelles en réalisant une compilation des données présentées dans la littérature. Nous avons pu ainsi montrer la mondialisation du phénomène, présenter un certain nombre de caractéristiques communes au niveau notamment du biotope et des algues incriminées et dégager quelques conséquences de la décomposition des dépôts sur les différents compartiments de l'écosystème.

Nous avons traité et développé dans une seconde phase le cas de la baie de Lannion qui constitue un modèle typique, de par sa configuration et de par son volume d'ULVA sp. récolté chaque saison (25 000 m<sup>3</sup>).

L'analyse de l'ulve témoigne de certaines particularités de l'ulve des "Marées Vertes" par rapport aux données présentées dans la littérature. On enregistre ainsi de fortes teneurs en molybdène et en bore, éléments favorables à la production et à la reproduction de la biomasse. La composition

également riche en calcium, magnésium, fer et zinc va également dans le sens d'un matériel physiologique et biochimique performant. Les faibles rapports N/P et C/P constituent la seconde originalité et tendent à confirmer explicitement l'implication du phosphore et de l'influence des rejets urbains dans le mécanisme de prolifération.

L'impact de cette nuisance sur l'environnement peut être apprécié en termes de pollution : en charge organique, azote, phosphore et d'hydrogène sulfureux. La plupart des relargages d'azote et de phosphore se fait sous des formes minérales dissoutes et donc potentiellement utilisables pour maintenir le niveau de production de biomasse existant. Supposons ainsi que les 17 500 T d'Ulves échouées en Baie de Lannion se décomposent sur l'estran. La quantité totale de nutriments recyclée dans l'écosystème serait estimée à 67 T en azote et 6,7 T en phosphore (70 % de l'azote et 63 % du phosphore sont minéralisés après 7 semaines pour une composition initiale de l'Ulve de 32 mg/g sec en azote et 0,14 mg P/g sec en phosphore). Par analogie avec l'agriculture, ces quantités correspondent respectivement aux besoins annuels en engrais de 700 ha et de 200 ha de cultures. Un raisonnement similaire permet d'exprimer également ces quantités par rapport à la pollution urbaine. Ces apports sont équivalents aux rejets annuels d'une ville de plus de 12 000 habitants en azote soit sensiblement la population de la ville de Lannion et de près de 5 000 habitants en Phosphore.

Dans l'hypothèse où ces apports seraient entièrement disponibles pour la croissance d'ULVA sp, le recyclage permettrait de couvrir 60 % des besoins nécessaires à maintenir

le niveau de production.

Il faut rajouter à ces données une production de 75 000 m<sup>3</sup> d'Hydrogène sulfureux estimé d'après les travaux de WILKINSON (1963). La récolte d'ULVA sp et son traitement apparaissent à la lumière de ces résultats comme une absolue nécessité.

L'intérêt de la bioconversion des algues vertes par fermentation méthanique se situe au niveau du couplage des opérations épuration-production d'énergie. Les performances de la fermentation méthanique biphasique avec récupération forcée des jus d'hydrolyse à forte charge organique polluante présentent des perspectives très intéressantes en matière d'épuration. Le procédé développé permet d'obtenir une épuration optimale de la DCO soluble (taux d'épuration de 95 % en DCOs pour une productivité volumique de 1,50 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> /m<sup>3</sup> dig./j). En dépit de ces performances ULVA sp. ne constitue pas véritablement un substrat énergétique. Son potentiel énergétique se situe autour de 400 l CH<sub>4</sub>/Kg MO. La fermentation méthanique appliquée aux 25 000 m<sup>3</sup> de la Baie de Lannion produiraient de l'ordre de 85 000 m<sup>3</sup> de méthane (i.e 8,25 TEP).

L'investissement nécessaire au traitement de ces algues se situe autour de 3 MF (LOMBARD, com. pers.)(Tableau 38). Les recettes escomptées pour la vente du gâteau de pressage (300 à 400 F/T matière organique), du digestat en tant que fertilisant (5 F/m<sup>3</sup>) et du biogaz représentent respectivement 67,5 KF, 43,5 KF et 67,5 KF (LOMBARD, com. pers.). La dépollution est estimée à 120 KF en appliquant le système d'évaluation mis en pratique par l'Agence financière du Bassin (119 F/Kg DCO détruite dans la

journée de plus forte production). En tenant compte de cette prime à la dépollution, les recettes s'élèvent à 298,5 KF.

La présentation de la balance en temps de retour brut permet d'approcher les 10 ans. Dans ce cas de figure, le temps de retour net est, quant à lui, de 20 ans ; celui-ci serait ramené à 10,25 ans avec une subvention de 49 %. Le développement de ce type de traitement reste donc lié à une prise en charge du surcoût dépollution par les collectivités.

L'utilisation du digestat en plein champ comme fertilisant permettra d'éviter de rejeter l'effluent chargé de nutriments dans la nature. Cette solution implique cependant de prendre en compte les contraintes imposées par la salinité du produit et de trouver les surfaces d'épandage correspondantes. L'épuration de ces déchets de la digestion par le lagunage d'algues apparaît comme une autre solution possible permettant de recycler les nutriments par la production de biomasse.

**TABLEAU 38 : TRAITEMENT DES 25 000 M3 D'ALGUES  
VERTES DE LA BAIE DE LANNION :  
BILAN ECONOMIQUE  
(d'après LOMBARD, com.pers.)**

	Investissement fermentateur acidogène et récupération forcée des jus par pressage (Presse TASSTER F 370)	2 080	KF
	Investissement fermentateur méthanogène (lit fixé de 165 m3)	970	KF
DEPENSES			
	Amortissement sur l'investissement	305	KF
	Fonctionnement et maintenance	73,5	KF
	Main-d'oeuvre	73,3	KF
	<b>TOTAL</b>	<b>451,8</b>	<b>KF</b>
RECETTES	Prime à la dépollution	120	KF
	Gâteau de pressage (amendement organique 300 à 400 F/T MO)	67,5	KF
	Digestat (fertilisant 5 F/m3)	43,5	KF
	Biogaz	67,5	KF
	<b>TOTAL</b>	<b>298,5</b>	<b>KF</b>
	<b>BALANCE</b>	<b>- 153,3</b>	<b>KF</b>

## REFERENCES

- AGADI, V. V., BHOSLE, N. B. et A. G. UNTAWALE. 1978. Metal concentration in Some Seaweed of Goa India). Bot. Mar. 21 : 247-250.
- Agence de Bassin Loire Bretagne. 1984. Les modalités d'application en 1984 du IVeme programme de lutte contre la pollution. L'eau en Loire Bretagne. 34 : 6-11.
- AHRING, B. K. et P. WESTERMANN. 1983. Toxicity of Heany metals to thermophilic Anaerobic digestion. Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 17 : 365-370.
- ALBRIGHT, L. J., J. CHOCAIR, K. MASUDA et M. VALDES. 1982. Degradation of the kelps Macrocystis Integrifolia and Nereocystis Luetkeana in British Columbia coastal waters. In : Synthetic and degradative Processes in marine macrophytes/Ed. L. M. Srivastana, Walter de Gruyter. Berlin. 215-233.
- ANNACHATRE, A. P. et P. KHANNA. 1987. Methane recovery from water Hyacinth through whole cell immobilization technology. Biotechnology and Bioengineering. 29 : 805-818.
- ARAGNO, M. 1980. La digestion anaerobie avec production de méthane. Principe, application et perspectives dans le cadre de l'élimination des déchets ménagers. SWISS. Chem. 2(10) : 1-4.
- ARAZAKI, S. 1984. A new aspect of Ulva vegetation along the japanese coast. Hydrobiologia 116/117: 229-232
- BANDY, A. R., P. J. MAROULIS, B. BORSANG et C. A. BROWN .1982. Emissions of sulfur gases to the atmosphere from estuaries and coastal areas. Estuarine Comparisons 303-312.
- BASKERVILLE R.C., J.A. KOMOREK et R.S. GALE 1971 - Effect of operating variables on filter press performance. Wat. pollut. control. 400-418
- BASS BEEKING, L.G.M. et M. MACKAY .1956. Biological processes in the estuarine environment. The influence of Enteromorpha upon its environment. Proc.k.Ned.Akad.Wet., Ser. B. 59: 109-123
- BASSON, P. W., J. T. HARDY et V. LAKKIS. 1976. Ecology of marine macroalgae in relation to pollution along the coast of Lebanon. Acta Adriat. Inst. oceanogr. Ribar. 18 (19) : 307-325.
- BELKHIR M. et M. MADJ ALI SALEM. 1981 - Contribution à l'étude des mécanismes d'eutrophisation dans le lac de Tunis : évolution des paramètres physicochimiques et biologiques; Bull. Inst. Natn. Scient. Tech. Oceanogr. Pêche Salammbô. 8 : 81-98
- BIRCH, P. B., J. O. GABRIELSON, et K. S. HAMEL. 1983. Decomposition of Cladophora I Field studies in the peel-harvey estuarine system, Western Australia. Bot. Mar. 26: 165-171.

BIRD, K. T., M. D. HANISAK et J. K. RYTHER. 1981. Changes in agar and other chemical constituents of the seaweed Gracilaria tikvahiae when uses as a substrate in methane digesteurs Resources and Conservation. 6 : 321-327.

BIRD, K.T. 1987 Tropical macroalgal cultivation for bioconversion to methane. IN: Energy from biomass and waste.X.(ed.D.L. Klass),Institute Gas Technology Publishers. Chicago.1283-1292.

BLAKENEY, A. B., HARRI, P. J., et STONE B. A., 1983 - A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharides analysis. Carbohydrate Research. 113 : 291-299.

BLINKS L.R. 1955 - Photosynthesis and productivity of littoral marine algae. J. Mar. Res. 14 : 363-373

BLONDIN, G. A., S. J. COMISKEY et J. M. HARKIW. 1983. Recovery of fermentable Sugars from process vegetable wastewaters. Energy in agriculture. 2 : 21-36.

BLUMESKRAVTZ, N. et G. ASBOE-HANSEN. 1973 - New method for quantitative determination of Uronic acids. Analytical Biochemistry. 5 : 484-489.

BORIES, A. 1980. Fermentation méthanique avec séparation des phases acidogène et méthanogène appliquée au traitement des effluents à forte charge polluante (distilleries). Ann. Technol. agric. 29(3) : 509-528.

BORIES, A., J. RAYNAL et J. P. ROYER. 1982. Fixed film reactor with plastic media for methane fermentation of distilleries waste waters. 2nd Conference Energy from Biomass. Commission of the European Communauties. Berlin. 20-23 Septembre. 1982 : 1 - 5.

BORIES, A et D. VERRIER. 1983. les perspectives d'évolution des technologies de traitement anaérobie. Les fermenteurs de deuxième génération. Journées scientifiques et Techniques "L'eau, la Recherche, l'environnement" Novembre 1983. Lille. 1-11

BOROWITZKA, M.A. 1972. Intertidal algal species diversity and the effect of pollution. Australian J. Marine Freshwater Res. 23: 73-84

BOURGEOIS, C. 1985. Les Biotechnologies en Bretagne .Biofutur. 37 : 53-66.

BOYLES, D. T. 1986. Biomass for Energy. a Review. J. Chem. Tech. Biotechnol. 36 : 495-511.

BRADING, J.W. E, M.M.T. GEORG PLANT et D.M. HARDY. 1954 The polysaccharide from the alga ULVA lactuca. Purification hydrolysis and methylation of the Polysaccharide. J. chem. Soc. : 319-324

BRAULT D. 1983. Les ulves. Epuration du milieu. Biomasse actualités, 3.

- BRAULT D. et P. GOLVEN .1983.Techniques de récolte des algues vertes. Biomasse actualités, 3: 26.
- BRAULT D. et X. BRIAND .1984.Valorisation des algues marines, cas particulier lié aux marées vertes. Séminaire sur les biotechnologies, 28-29 mai 1984 Meknes MAROC. 15-18.
- BRIAND,X. et P. MORAND.1987.Ulva stranded algae:a way of depollution trough methanisation.4 th European Conference Biomass for Energy and Industry .11-15 may 1987,Orleans,France, (à paraître).
- BROUARD, F., 1983 - Digestion anaérobie de la biomasse végétale aquatique, Thèse Docteur Ingénieur, Toulouse, 120 p .
- BUNGAY, H. R., 1983 - Commercializing biomasse conversion, Environ. Sci. Technol., 1 : 24-31.
- BURKHOLDER, P. R. et G. H. BORNSIDE. 1957. Decomposition of marsh grass by aerobic marine Bacteria. Bulletin of the Torrey Botanical Club. 84 (5) : 366-383.
- CARPENTIER, B. 1986. Digestion anaerobie de la biomasse algale : les residus de l'extraction de l'acide alginique, Les ulves de marée verte. Thèse de 3eme cycle. Université Paris 6. 101 P
- CHAPMAN, V. J. and D. J. CHAPMAN. 1980. Seaweed and their uses (ed. CHAPMAN et al). London. 334 p.
- CHASSANY de CASABIANCA M.L. 1984.Analyse des problèmes écologiques liés à la récolte de la biomasse algale en milieu lagunaire .Rapport Ecologie et Aménagement rural N° 81 G0983, UER Languedoc. Montpellier . 80 p.
- CRIBB, A.B.1953.Algal pollution of surf in Southern Quennsland. Queensland Naturalist 6: 123-125
- CRITCHLEY R. F. - 1984. The contribution of river systems to the input of pollutants to the marine environment in Nothern Europe. Wat. Sci. Tech. 16 : 83-94.
- CROATTO, U. 1982. Energy from macroalgae of the Venise lagoon. International conference on the Biomass Berlin. 20 - 23 Sept. 329 - 333.
- DAHAB, M. F. et J. C. YOUNG. 1982. Retention and distribution of Biological Solids in Fixed Bed anaerobic Filters. 1 st International Conference on Fixed Film Biological Processes, Kings Island, Ohio, 20-23 Avril. 1-15.
- DAUVRIN, T., D. THINES et A. GOFFEAU. 1985. La fermentation alcoolique des pentoses. Un futur atout pour une meilleure valorisation de la biomasse. Biofutur. 12 : 63-64.

DE BAERE, L. A., M. DENOCHT, P. VAN. ASSCHE et W. VERSTRAETE. 1984. Influence of High NaCl and NH<sub>4</sub>Cl Salt levels of Methanogenic associations. Water, Res. 18(5) : 543-548.

DELAGRANGE, B., 1979 - Biomethane : principes, techniques, utilisations. (ed. Edisud), Aix en Provence. 246p.

DEWAART 1988 - Biogaz from seaweeds 109-110 dans : Aquatic primary biomass : biomass conversion, removal and use of nutrients. Proceedings of the first workshop of the cost 48. CEE CREMA L'Houmeau 140 p.

\*DHAVISES, G., P. SRIPRASERTSAK, T. TANAKA, M. TANIGUEHI et S. O.I. 1985. Mesophilic and Thermophilic methane fermentation of agrowastes and grasses.

DIAZ PIFFEREZ M. et H. LOPEZ.1959. Taxonomia, ecología y valor nutrimental de las algas marinas cubana. Instituto cubano de investigaciones. Tecnológicas. Serie de estudios sobre Trabajos de Investigación. 6 : 37-39

DUDA A. M. 1982 - Municipal point source and agriculture nonpoint source contribution to coastal eutrophication. Wat. Res. Bull. 18 : 397-407

ENGLYST, H., WIGGINS, H. S., CUMMINGS, J. H., 1983 - Determination of the non starch polysaccharides in plant foods by gaz liquid chromatography of constituent sugars as alditol acetates, Analyst, 107 : 307-318.

ENNIS, B. M., N. A. GUTIERREZ et I. S. MADDOX. 1986. The acetone-Butanol-ethanol Fermentation : A current assessment-Process Biochemistry. 10 : 131-147.

FAN, L. T., LEE Y. et D. H. BEARDMORE. 1980. Mechanism of the enzymatic Hydrolysis of Cellulose : effects of major Structural features of Cellulose on Enzymatic Hydrolysis. Biotechnology and Bioengineering. 22 : 177-199.

FARNNIN, K. F., V. J. SRIVASTANA et D. P. CHYNOWETH. 1982. Unconventional anaerobic digester designs for improving methane yields from sea kelp. Energy from Biomass and wastes VI Floride. 25-29

FAUCHILLE, S. 1984. Digestion anaerobique de vegetaux aquatiques. Thèse Docteur ingénieur. Institut polytechnique de Lorraine-Nancy. 100 p.

FERRARA, R., R. BARBERIS, R. JODICE et E. VICENZINO. 1984. Agricultural Wastes. 11-79-90.

FITZGERALD, W. J. 1978. Environmental parameters influencing the growth of Enteromorpha clathrata in the intertidal zone of Guam. Bot. Mar. 21: 207-220

FLOWERS, A. et K. BIRD. 1984. Marine biomass : a long term methane supply option. Hydrobiologia 116/117 : 272-275.

- FRANCK, J. R. 1980. Studies improve Biomass to SNG conversion. Hydrocarbon Processing. 4 : 117-121.
- FUSETANI, N ., C. OZAWA et Y. HASHIMOTO.1976.Fatty acids as ichthyotoxic constituents of a green alga, Chaetomorpha minima. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish. 42: 941
- GABRIELSON, J. O., P, B. BIRSCH et K. S. DOLIN et D. K. HAMEL .1983.Décomposition of Cladophora. II In vitro studies of Nitrogen and phosphorus regeneration Bot. Mar. 26: 173-179
- GALE R.S. 1967 - Filtration theory with special reference to sewage sludges. Wat. Pollut. Control. 622-632
- GAUR, K., T.RAMAKHRISNA,D.P.SUBBARAJUetM.S.MURTHY.1982.Ecological studies on Ulva lactuca from veraval. India. Hydrobiologia 89 : 89-94
- GAYRAL,P.1966.Les algues des côtes françaises. Doin ed. Paris. 632p.
- GINNIVAN, M. J., 1983 - Effect of chemical pretreatment on the aerobic, thermophilic digestion of piggery wastes, Transactions of the ASAE, 2 : 519-521.
- GNINGUE, I., J. PAGES et J. M. KORNPROBST .1983.Possibilités d'applications agricoles des algues marines au sénégal : premiers résultats.In:(J.M. Kornprobst,ed.) Chimie marine pour le développement,Dakar.pp 37-53
- GHOSH, S., M.P. HENRYet R.W. CHRISTOPHER . 1982. Hemicellulose conversion by anaerobic digestion. In: Water National Meeting ORLANDO,Florida. (Ed. American Institute of Chemical engineers ) 1-13.
- GOMA, G., FINK, J. D., DURAND, G., 1981 - Les filières biologiques de production de biocarburants, Photosynthèse, Biomasse, Energie : ressources et techniques, ed. by Editions Européennes Thermiques et Industries, 101-126.
- GORDON D.M., C. VAN DEN HOCK et A.T. MC COMB. 1985 - An aegagropiloid form of the green algal cladophora montagneana (clorophyta, cladophorales) from South Western Australia. Bot. Mar. 27 : 57-65
- GRETHLING H.E. 1978 - Chemical breakdown of cellulosic materials. J. Appl. chem. Biotechnol. 28 : 296-308
- GROBLER, D. C. et M. J. SILBERBAUER .1985.Eutrophication control : a look into the future. Water SA. 11: 69-78
- GUIST, G.G., J.R. HUMM et H.J. HUMM.1976.Effects of sewage effluent on growth of Ulva lactuca. Florida. Sci. 39: 267-271
- GUJER, W. et A. J. B. ZEHNDER . 1983- Conversion processes in anaerobic digestion. Wat. Sci. Tech. 15 : 127-167.

- HABIG, C., RYTHER J. H., 1983 - Methane production from the anaerobic digestion of some marine macrophytes, Resources and Conversation, 8 : 271-279
- HABIG, C., DEBUSK, T. A., RYTHER, J. H., 1984 b - The effect of nitrogen content on methane production by the marine algae Gracilaria tikvahiae and Ulva sp., Biomass, 4 : 239-251.
- HAN, Y.W. et C.D. CALLIHAN. 1974. Cellulose formation Effect of substrate pretreatment on microbial growth. Applied Microbiology. 1 : 159 - 165.
- HANG, A. 1976. The influence of Borate and Calcium on the gel formation of a Sulfated polysaccharide from ULVA lactuca. Acta Chemica Scandinavica B3: 562 - 566.
- HANISAK M. D., 1981b. Recycling the residues from anaerobic digesters as nutrient source for seaweed growth, Bot. Mar., 24 : 57-61.
- HANSSON, R. B. 1982. Organic nitrogen and Caloric content of detritus. II Microbial biomass and activity. Estuarine Coastal and Shelf Science. 14 : 325-336.
- HANSSON, G. 1983. Methane production from marine, Green macroalgae. Resources and conservation. 8 : 185-194.
- HENZE, M. et P. HARREMOES. 1983. Anaerobic treatment of wastewater in Fixed Film reactors. A literature Review. Wat. Sci. Tech. 15 : 1-101.
- HILTON, B. L., J.A. OLESZKIEWICZ et A.B. sparling. 1984. Agricultural wastes. Industrial Wastes 6 : 637 - 642
- HIROSE, 1978. Composition of benthic Marine algae in relation of benthic marine algae in relation to pollution in the set island sea, Japan In : (D. Jem,ed) Proceedings of the 9th International Seaweed Symposium, Santa Barbara, California, USA .pp 173-179
- HO Y.B. 1981 - Mineral element content in Ulva lactuca with reference to eutrophication in Hong-Kong coastal waters. Hydrobiologia 1 : 43-47
- HOEKSEMA B.V. et C. VAN DEN HOCK - 1983. The taxoromy of Ulva (chlorophyceae) from the coastal region of Roscoff (Brittany, France) Bot. Mar. 26 : 65-86
- HOWARTH, R. W. et J. E. HOBBIIE. 1982. The regulation of decomposition and Meterotrophic microbial activity in salt marsh Siols : A review. Estuarine comparisons. 183-207.
- HUNTER, R. D. 1976. Changes in Carbon and Nitrogen content during decomposition of three macrophytes in freshwater and marine Environments. Hydrobiologia. 51 (2) : 119-128.

- IBRAHIM, M. N. M. et G. R. PEARCE. 1983. Effects of Chemical pretreatments on the composition and in vitro digestibility of crop by products. *Agricultural wastes*. 5 : 135-156.
- IBRAHIM, M. N. M. et G. R. PEARCE. 1983. A soak and press method for the alkali treatment of fibrous crop residues. *Agricultural Wastes*. 8 : 195-213.
- IMESON A.P. 1985 - The extrusion of soya with alginate using a twin-screw cooking extruder. *Carbohydrate polymers* 5 : 329-341
- JACQ., V. et S. LECLERCQ. 1985. Algues, biogaz et compost. *Rezeaux*. 34 : 30.
- JACKSON, M. G. 1977. Review article : The alkali treatment of straws. *Animal feed Science and Technology*. 2 : 105-130.
- JAYME, G. et F. LANG. 1961. Cellulose Solvents. *Meth. Carboh. Chem.* 3 : 75-83.
- JEWHEEL, W. J. et P. L. Mc CARTY. 1971. Aerobic decomposition of algae. *Environmental science and technology*. 5 (10) : 1023-1031.
- JOHNSON, D. A. et B. L. WELSH. 1985. Detrimental effects of Ulva lactuca (L) exudates and low oxygen on estuarine crab larvae. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 86: 73-83
- KAUTSKY, N., H. KAUTSKY, U. KAUTSKY et M. WAERN. 1986. Decreased depth penetration of *Fucus vesiculosus* since the 1940's indicates eutrophication of the Baltic sea. *Mar Ecol progr ser.* 28: 1-8
- KHAN, A. W., S. S. MILLER et W. D. MURRAY. 1983. Development of a two phase combination fermenter for the conversion of cellulose to methane *Biotechnology and Bioengineering* 25-1571-1579.
- KIENE, R. P. et D. G. CAPONE. 1984. Effects of organic pollutants on methanogenesis, sulfate reduction and Carbon dioxide Evolution in Salt Marsh Sediments. *Marine Environmental Research*. 13 : 141-160.
- KING. G.M., G.G. GUIST et G.E. LAUTERBACH. 1985. Anaerobic degradation of Carrageenan from the red macroalga EUCHEMA Cottonii . *Applied and Environmental Microbiology* 3 : 588 - 592
- KING, G. M., G. G. GUIST et G. E. LAUTERBACH 1985. Stability of carrageenan during anaerobic digestion. *Microbiol.* 49 (3) : 588-592.
- KIRSCHE, C. et P. VIAUD. 1983. Fabrication de compost à partir d'algues marines. In: (J.M. Kornprobst, ed.) *Chimie marine pour le développement*, Dakar. pp 54-62
- KIRSHOP, B. M. 1983. Methanogenesis. *C. R. C. Critical Reviews in Biotechnology*. 1 (2) : 109-159.

- KLASS, D. L. et S. GOSH. 1977. The anaerobic digestion of macrocystis pyrifera under mesophilic conditions. Clear Fuels from Biomass and wastes. 1 : 323-35.
- KLASS, D. L., 1984 - Methane from anaerobic fermentation, Science, 223 : 1021-1028.
- KONG, M. K. et K. Y. CHAN. 1979. A study on the bacterial flora isolated from marine algae. Bot. Mar. 22 : 83-97.
- KOOP, K. et R. A. CARTER. 1982. Mannitol fermenting bacteria as evidence for export from kelp beds. Limnol Oceanogr. 27 (5) : 950-954.
- KOPP, J. 1977. Etude du phénomène de marée verte affectant les baies de Saint-Brieuc et de Lannion : Etude de fécondité des ulves. Rapport n°7 ISTPM Nantes. 26p.
- KOSTER, I. N. et G. LETTINGA. 1983. Ammonium toxicity in anaerobic digestion. IN : proceedings of the symposium Anaerobic waste water Treatment (AWWT) publiée par TNO Corporate Communication Dept, La Hague. 3 p
- KREGER, D. R., 1962 - Cell walls, physiology and biochemistry of algae. (ed. R. A. Lewin) Academic Press, New York and London : 315-335.
- LAKASHMANAPERUMALSAMY, P. et A. PURUSHOTHAMAN. 1982 Heterotrophic bacteria associated with seaweed. Proc. Indian. Acad. Sci. 91(6) : 487-493.
- LEE V. ET S. OLSEN - 1985. Eutrophication and management initiatives for the control of nutrients inputs to Rhode Island coastal lagoons. Estuaries 8 : 191-202
- LEGROS, A., C. M. ASINARI DI SAN MARZANO, H. P. NANEAU et E; J. NYNS. 1982. Improved Methane production from algae using 2 nd Generation digesteurs. 2nd E. C. Energy from Biomass Conference. Berlin. Sept. 1-6.
- LENANTON, R.C., N.R. LONERAGAN et I.C. POTTER. 1985. Blue green algal blooms and the commercial fishery of a large Australian estuary . Mar. Pollut. Bull. 12: 477-482
- LETTINGA, G., G.W. HOBMA, L.W. HULSHOFF POL, W. de ZEEUV, P. de JONG, P. GRIN and R. ROERSMA. 1983. Design operation and economy of anaerobic treatment . Wat. Sci. Tech. 15 : 177 - 195
- LEVINE, H.G. et R.T. WICE. 1980. Ulva lactuca as a bioindicator of coastal water quality. WWRC, Massachusetts University Water Ressources. AMHERST, Massachusetts, 83 p.
- LEVINE, H.G. 1984a. The use of seaweeds for monitoring coastal waters. In : (L.E. Shubert, ed), Algae as ecological indicators, Academic press, Inc. London. pp 183-212

- LITTLER, M.M. et S.N. MURRAY.1975.Impact of servage on the distribution, abundance and community structure of rocky intertidal macroorganisms. Mar. Biol. 30: 277-291
- LOBBAN, C. S., P. J. HARRISON, et M. J. DUNCAN.1985. The physiological ecological of seaweeds, Cambridge : Cambridge University Press. 237p.
- LOWTHION, D., G. P. SOULSBY et M.C.M. HOUSTON.1985. Investigation of a eutrophic tidal basin : part 1. Factors affecting the distribution and biomass of macroalgae. Mar. Environ. Res. 15: 263-284
- MAH, A. R., 1982- Methanogenesis and methanogenic paternships. Phil. Trans. R. Soc.Lond. B. 297 : 599-616.
- MANCLIÈRE, P. 1985. De l'énergie à revendre. Equinoxe. 3 : 7-12.
- MARKHAM, J. W., B. P. KREMER, et K. R. SPERLING.1980. Cadmium effects on growth and physiology of Ulva lactuca. Helgolander meeresuntersuchungen. 33: 103-110
- MARTIN J. M. 1977 - Le milieu esturien. La recherche 78 : 425-434
- MEDINE A. J. et M. A. ANDERSON 1983 Eutrophication. Journal wpcf 55 : 757-764
- MEDCALF, D.G., C.F. ROOT,C.L. GRAVEY, D. MUKHOPADHYAY, C,K, MILLER, et W.D. HOPEWELL. 1972. Chemical characterization of mucilaginous polysaccharides from ULVACEAE species native to the puget sound PROC 7th Int. Seaweed Symp. (ed, K. Nisizawa), Univ. Tokyo : 541 - 547.
- MEDCALF, D.G., T. LIGNEL, J. H. BRAUNON and J.R. SCOTT 1975. Seasonal variation in the mucilaginous polysaccharide from ULVA lactuca Bot. mar. 28 : 67 - 70
- MOHSEN, A. F. NASR et A. M. METWALLI. 1972. Effect of different Salinities on growth, reproduction, aminoacid Synthesis, fat and Sugar Content in Ulva fasciata. Bot. Mar. 25 : 177-181.
- MOLLION, J.1983.Production de biogaz à partir d'algues marines. Les recherches du Sénégal.In:(J.M. Kornprobst,ed.) Chimie marine pour le développement,Dakar.pp 63-70
- MONTGOMERY, H. A. C., P. G. SOULSBY, I. C. HART ET S. L. WRIGHT .1985.Investigation of a eutrophic tidal basin : part. 2 Nutrients and environmental aspects. Marine. Environ. Res. 15: 285-302
- MOSEY, F. E. 1983. Mathematical modelling of anaerobic digestion process. Regulatory mechanisms for the formation of short chain volatile acids from glucose. Wat. Sci. Tech. 15 : 209 - 232.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1976 - Making aquatic weeds useful : some perspectives for developing countries. Washington 174 p.

- NEELY, R. K. et C. B. DANIS. 1985. Nitrogen and phosphorus fertilization of SPARGANIUM eurycarpum and TYPHA glauca II Emergent plant decomposition. *Aquatic Botany*. 22 : 363-375.
- NESSE, N., J. WALLICK et J.M. HARPER 1977 Pretreatment of cellulosic wastes to increase Enzyme reactivity *Biotechnology and Bioengineering* 29 : 323 -336
- NICHOLLS D.J., C.R. TUBBS et F.W. HAYNES - 1981. The effect of green algal mats on intertidal macrobenthic communities and their predators. *Kieler. Meiresforsch*, 5 : 511-520
- ORLANDINI, M. et L. FAVRETTO. 1987. Utilization of macroalgae in Italy abatement and as source of Energy and Chemical. Proc. "Biomass conversion of macroalgae, removal and use of Nutrients" La Rochelle (à paraitre)
- OTSUKI et HANYA 1982 - Production of dissolved organic matter from dead green algal cells. I Aerobic microbial decomposition. *Limnology and Oceanography* 17 (2) : 248-257
- OWENS N.J.P. et W.D.P. STEWART. 1983 - Enteromorpha and the cycling of nitrogen in a small estuary. *Estuarine coastal and shelf science*. 17 : 287-296.
- PANKHURST, E. S. 1983. The prospects for biogas. A European point of view *Biomass* 3 : 1-42.
- PARKIN, G. F. et R. E. SPEECE. 1983. Attached versus suspended Growth Anaerobic Reactors : Response to Toxic Substances. *Wat. Sci.Tech.* 15 : 261-289.
- PARKIN, G. F., SPEECE, R. E., YANG, C. H. J., KOCHER, W. M., 1983 - Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. *Journal WPCF*, 1 : 44-53.
- PELE E., 1982 - Inventaire des déchets valorisables en agriculture dans le département des Côtes-du-Nord (ed. Chambre d'Agriculture) Saint-Brieuc, p. 110
- PERCIVAL, E., 1962 - Algal polysaccharides and their biological relationships, IVE congrès international des algues marines, Biarritz, (ed. Walter de Gruyter), 18-35.
- PERCIVAL, E., Mac DOWELL, R. H., 1967 - Polysaccharides containing uronic acid and ester sulphate. *Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides*, Academic Press, London, 219p.
- PERCIVAL, E. 1979 The Polysaccharides of green, red and brown seaweeds : their basic structure, biosynthesis and function *Br. phycol. J.* 14 : 103 - 117
- PETITBON, A. 1985. Fixation d'enzymes et de microorganismes sur céramiques poreuses. Application à la valorisation énergétique de la biomasse végétale aquatique. *Contrat AFME. N° 4* 320-2286. Marcousis. 25 p.

- PHILIPP, B., SCHLEICHER, M. et W. WAGENKNECHT. 1977. Non aqueous solvents of cellulose. CHEMTECH. 11 : 702-709.
- PIMENTEL, D. 1983. Review article. Biomass energy. Solar Energy. 30(1) : 1-31.
- POHLAND, F. G. 1985. Biogas technology in the United States : An Overview. Rev. Microbiol, Sao Paulo. 16(2) : 171-178.
- PONTAILLER, S. 1981. La baie de Lannion comme milieu de culture. Compte rendu de séances de l'académie d'agriculture: 1135-1137
- PREGNALL, A. M. et P. P. RUDY. 1985. Contribution of green macroalgal mats (Enteromorpha sp.) to seasonal production in an estuary. Mar. Ecol. Prog. Ser. 24: 167-176
- PRICE, L.H. et J. WYLLEBERG. 1982. Algal faunal interactions in a mat of Ulva fenestrata in False Bay, Washington. Ophelia , 21: 75-88
- RAGAN, M.A. 1984. Fucus "LIGNIN" : A reassessment . Phytochemistry 23 (9) : 2029 - 2032.
- RAO, P. S., TARWADE, and SARMA, K. S. R., 1980 - Seaweed as source of energy I : effect of a specific bacterial strain on biogas production, Bot. Mar., 28 : 599-601.
- REID K.C. et P. JACKSON 1956 - Non thermal drying of brown marine algae. J. Sci. Food. Agric. 7 : 291-300
- REISE, K. 1983. Sewage green mats anchored by lugworms and the effects on turbellaria and small polychaeta. Helgoländer meeresuntersuchungen, 36: 151-162
- REISH D.J., G.G. GEESEY, G.G. WILKES, P.S. OSHIDA, A.J. MEARNES, S.S. ROSSI et T.C. GINN 1983 - Marine and estuarine pollution. Journal wpcf 54 : 786-811
- RICE, D. L. 1982. The detritus Nitrogen problem : New observations and perspectives from organic geochemistry. Mar. Ecol. Ser. 9 : 153-162.
- RICE D.L. et K.R. TENORE, 1981 - Dynamics of carbon and nitrogen during the decomposition of detritus derived from estuarine macrophytes. Estuarine coastal and shelf science 13 : 681-690.
- ROBINSON, J. D., K. H. MANN et J. A. NOVITSKY. 1982. Conversion of the particulate fraction of seaweed detritus to bacterial biomass. Limnology oceanography. 27(6) : 1072-1079.
- ROCKEY, J. S. et C. F. FORSTER. 1982. The use of an anaerobic expanded bed reactor for the treatment of domestic sewage. Environmental Technology letters 3 : 487-496.
- ROUND, F.E. 1984. The ecology of algae. Cambridge University Press. Cambridge. 653 p.

- RUGGERI, B. 1986. Kinetic and Thermal Aspects of Biogas Production. Agricultural Wastes. 183-200.
- RYTHER, J. H., J. A. DEBOER et B. F. LAPOINTE. 1978. Cultivation of seaweed for hydrocolloids waste treatment and biomass for Energy conversion. Proceedings of 9 th International Seaweed Symposium. Santa Barbara (eds, A. JENSEN et J. R. MERIN.) Science Press. 1-15.
- SAMSON, R. et A. LEDUY. 1982. Biogaz production from anaerobic digestion of spirulina maxima algal biomass. Biotechnology and Bioengineering. 24 : 1919-1924.
- SAUVAGEAU., 1920. Utilisation des algues marines. Ed. Doin, Paris.231p.
- SAUZE, F. 1977. La méthanisation des algues. Cahier des ingénieurs agronomes. . 314 : 19-24.
- SAWYER C.N. - 1966. The sea lettuce problem in Boston Harbor. Journal WPCF 37 : 1122-1133.
- SCHWITZGUEBEL, J. P. et P. PERINGER- 1986. Methane production by two phase anaerobic digestion. Biology of anaerobic bacteria : 28-33.
- SCHWITZGUEBEL, J. P. et P. PERINGER. 1987. Enhanced methane production by improved anaerobic digestion process. Proc. 4 th European Congress on Biotechnology. Vol. 3. (eds, O. M. Neijssel, R. R. Van der Meer et K. C. A. M. Luyber). Elsevier Science Publishers. B. V. Amsterdam. 422-425.
- SHELLEM, B. H. et M. N. JOSSELYN .1982.Physiological of Enteromorpha clathrata (roth) Grev. on a salt marsh mudflat Bot. Mar. 25: 541-549
- SHOW, I. T. 1985. Marine Biomass. In. Biomass conversion processes for Energy and Fuels (eds, S. S. SOFER et O. R. SABORSKY).Plenum press. New York. 57-77.
- SOULSBY, P. G., D. LOWTHION, et M. HOUSTON.1983.Macroalgal mats in Langstone Harbour. Mar. Pollut. Bull. 14 :202
- SOYERS, K. R., BARON, S. F., et FERRY, J. G., 1984 - Methanosarcina acetivorans sp. nov., an acetotrophic methane producing bacterium isolated from marine sediments, Applied and Environmental Microbiology, 5 : 971-978.
- STEINBERG, M. 1985 - Flash Hydrolysis and methanolysis of biomass with Hydrogen and methane. Beijung Int. Symp. on hydrogen systems. China. 7-11
- STIRN, J.1968.The pollution of the Tunis lake. Rev. Int. Oceanogr. Med. 9: 99-106

- SWITZENBAUM, M. S. and PAUSE, S. M., 1983 - An investigation of the use of fluorescence to monitor activity in anaerobic treatment systems. Report n° Env. E. 74. 83. 3, department of civil engineering, university of Massachusetts : 58p.
- TARKOW, H. et W. C. FEIST. 1969. A mechanism for improving the digestibility of Lignocellulosic materials with dilute alkali and liquid ammonia. Adv. Chem. Ser. 9 S : 197 - 218
- TEWARI, A. 1972. The effect of sewage pollution on Enteromorpha prolifera var tubulosa growing under natural habitat. Bot. Mar. 15: 167
- THOM, R.M.1984.Composition, habitats, seasonal changes and productivity of macroalgae in Grays Harbor estuary, Washington. Estuaries 7: 51-60
- THORNE-MILLER, B., M.M. HARLIN, G.B., THURSBY, M.M. BRADY-CAMPBELL, et B.A. DWORETZKY .1983.Variations in the distribution and biomass of submerged macrophytes in five lagoons in Rhode Island, U.S.A. Bot. Mar. 26 : 231-242
- TROINO, R. A., D. L. WISE, D. C. AUGENSTEIN, R. G. KISPERS et C. L. KOONEY. 1976. Fuel gas production by anaerobic digestion of Kelp. Resource Recovery and Conservation. 2 : 171-176.
- TUBBS, C. R. et J. M. TUBBS .1983.Macroalgal mats in langstone harbour, Hampshire, England. Mar. Poll. Bull . 4: 148-149
- UDELL H.E., J.M. ZARUDUSKY, T.E. DOHENY et P.R. BURKHOLDER.1969. Productivity and nutrient values of plants growing in the salt marshes of the town of Hempstead, Long Island. Bull. Torrey Bot. Club, 96: 42-51
- VAN DEN BERG, L., K. A. LAMB, W. D. MURRAY et D.W. ARMSRTONG. 1980. Effects of sulphate, Iron and Hydrogen on the microbiological conversion of Acetic acid to methane. Journal of Applied Bacteriology. 48 : 437-447.
- VAN DEN BERG, L. et K. J. KENNEDY. 1983. Dairy Waste treatment with anaerobic stationary fixed film reactors. Wat. Sci. Tecn. 15 : 359-368.
- VAN SOEST, P. J., 1963 - Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. I. A rapid method for the determination of fiber and lignin. Journal of AOAC. 46 : 829-835.
- VAN SOEST, P. J. et R. H. WINE, 1967 - Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV Determination of plant cell wall constituents. Journal of AOAC. 50 : 50-55.
- VIRSTEIN R.W. et P.A. CARBONARA, 1985 - Seasonal abundance and distribution of drift algae and seagrasses in the mid. Indian river lagoon, Florida. Aquat.Bot. 23 : 67-82.

- WAFAR M. 1981 - Nutrients, primary production and dissolved and particulate organic matter in well-mixed temperate coastal waters. Thèse 3ème cycle univ. Pierre et Marie CURIE Paris VI.
- WALICHNOWSKI, A. Z. et S. G. LAWRENCE. 1982. Studies onto the effects of cadmium and low pH upon methane production. *Hydrobiologia*. 92 : 559-569.
- WANG, Y. T., M. T. SUIDAN et B. E. RITTMAN. 1986. Kinetics of methanogens in an Expanded Bed reactor. *Journal of Environmental Engineering*. 112 (1) : 155-170.
- WELLINGER, A. et R. KAUFMANN, 1982. Psychrophilic methane generation from pig manure. *Process Biochemistry*. 9/10 : 28-33.
- WELSH B.L., R.B. WHITLACH et W.F. BOHLEN. 1982. Relationship between physical characteristics and organic carbon sources as a basis for comparing estuaries in southern New England, In: ( V. S. Kennedy ,ed.), *Estuarine Comparisons*. Academic Press, New York. 53-67
- WILCOX. H. A. 1977. Des fermes marines : Energie et Nourriture pour demain. *Avenir 2000.3* : 29-31.
- WILKINSON M. 1981 - Survival strategies of attached algae in estuaries p.p. 29-38. dans : (N.V. JONES et W.J. WOLFF, eds.) *Feeding and survival strategies of estuarine organisms*. Plenum publishing corporation, Edinburgh.
- WILKINSON. L. 1963. Nitrogen transformations in a polluted estuary. *Int.J. Air Water. Poll.* 7: 737-752
- WISE, D. L., W. D. BOYD, M. J. BLANCHET, E. C. REMEDIOS et B. M. JENKINS. 1981. In situ methane fermentation of combined agricultural residues. *Resources and conservation*. 6 : 275-294.
- YOUNG J.C. et DAHAB M.F. 1983 - Effect of media design on the performance of fixed bed anaerobic reactors. *Wat. Sci. Tech.* 15 : 369-383.
- YU. E. K. C., DESCHATELETS, L. et J. N. SADDLER. 1984. The combined enzymatic Hydrolysis and fermentation of Hemicellulose to 2,3 Butanediol. *Applied Microbiology Biotechnology*. 19 : 365-372.
- ZADRAZIL, F. et H. BRUNNERT. 1982. Solid state fermentation of Lignocellulose containing plant residues with SPOROTRICHUM pulverilentum and DICHOMITUS squalens. *European J. Appl. Microbial Biotechnol.* 16 : 45 - 51
- ZEIKUS, J. G. et M. R. WINFREY. 1976. - Temperature limitation of methanogenesis in aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. 1 : 99-107.

FIGURES

- <u>Figure 1</u> :	DISTRIBUTION GEOGRAPHIQUE DES PROLIFERATIONS ALGALES	16
- <u>Figure 2</u> :	SCHEMA SYNOPTIQUE DES RELATIONS PROLIFERATION-ENVIRONNEMENT	18
- <u>Figure 3</u> :	PRINCIPALES ETAPES DU PROCESS DE DIGESTION ANAEROBIE	30
- <u>Figure 4</u> :	LES PRINCIPALES REACTIONS ET LEURS CONSTANTES DE VITESSE (Finck et Goma, 1983)	32
- <u>Figure 5</u> :	PH OPTIMUM DE LIQUEFACTION D'UN MELANGE D'ORDURES MENAGERES ET DE BOUES URBAINES ET DE LA GAZIFICATION CONSECUTIVE (d'après BROUARD, 1983)	32
- <u>Figure 6</u> :	REACTEURS ACIDOGENES	37
	6a - de type cuve	
	6b - de type silo	
	6c - schéma synoptique de l'installation	
- <u>Figure 7</u> :	REACTEURS METHANOGENES	39
	7a - discontinu	
	7b - infiniment mélangé	
	7c - lit bactérien fixé upflow	
	7d - schéma synoptique de l'installation	
- <u>Figure 8</u> :	PRESSE A PLATEAU	42
- <u>Figure 9</u> :	CENTRIFUGEUSE	42
- <u>Figure 10</u> :	PRESSE A VIS	43
- <u>Figure 11</u> :	FILTRE A BANDE PRESSEUSE	43
- <u>Figure 12</u> :	FILTRE A MEMBRANE	45
- <u>Figure 13</u> :	ALLURE GENERALE DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION DU MATERIEL ALGAL LORS DE L'HYDROLYSE ET DETERMINATION DES CONSTANTES DE DECOMPOSITION "LINEAIRE" K1 ET K2	52
- <u>Figure 14</u> :	DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE DECOMPOSITION "EXPONENTIELLE" K'	52
- <u>Figure 15</u> :	LOCALISATION DU SITE DE PRELEVEMENT EN BAIE DE LANNION	56
- <u>Figure 16</u> :	VALEUR ENERGETIQUE (th/KgMo) DE QUELQUES ALGUES MARINES	57

- <u>Figure 17</u> : VALEUR ENERGETIQUE (th/KgMs) DE QUELQUES ALGUES MARINES (données non publiées)	57
- <u>Figure 18</u> : RENDEMENT BIOLOGIQUE DE QUELQUES ALGUES MARINES (CARPENTIER, 1985)	59
- <u>Figure 19</u> : STRUCTURE CHIMIQUE DU GLUCURONOXYLORHAMNANE (PERCIVAL et AL., 1967)	59
- <u>Figure 20</u> : CINETIQUE DE DECOMPOSITION DU CARBONE (% FRACTION CARBONEE RESTANT AU TEMPS t)	68
- <u>Figure 21</u> : CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE L'AZOTE (% FRACTION AZOTEE RESTANT AU TEMPS t)	68
- <u>Figure 22</u> : CINETIQUE DES PERTES EN PHOSPHORE (% FRACTION DE PHOSPHORE RESTANT AU TEMPS t)	69
- <u>Figure 23</u> : CINETIQUE DE DECOMPOSITION DU CARBONE CHEZ QUELQUES ALGUES MARINES	71
- <u>Figure 24</u> : CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE L'AZOTE CHEZ QUELQUES ALGUES MARINES	71
- <u>Figure 25</u> : EVOLUTION DU RAPPORT C/N DE QUELQUES ALGUES MARINES AU COURS DE L'HYDROLYSE	76
- <u>Figure 26</u> : EVOLUTION DE LA TENEUR EN CARBONE DANS LA MATIERE SECHE	78
- <u>Figure 27</u> : EVOLUTION DE LA TENEUR EN AZOTE DANS LA MATIERE SECHE	78
- <u>Figure 28</u> : EVOLUTION DE LA TENEUR EN MATIERE ORGANIQUE DANS LA MATIERE SECHE	81
- <u>Figure 29</u> : EVOLUTION DE LA TENEUR EN PHOSPHORE DANS LA MATIERE SECHE	81
- <u>Figure 30</u> : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DE LA MATIERE ORGANIQUE EN METHANE AU COURS DU CYCLE (SUBSTRAT ALGUES NON LAVEES- LAVEES)	84
- <u>Figure 31</u> : EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DE LA MATIERE ORGANIQUE EN METHANE AU COURS DU CYCLE (ALGUES NON BROYEES-BROYEES)	84
- <u>Figure 32</u> : EVOLUTION DE QUELQUES PARAMETRES LORS DE LA FERMENTATION DES ALGUES SECHEES BROYEES	
32a - Composition en acides gras volatils	
32b - Production en biogaz	85
32c - Composition du biogaz en méthane	
32d - pH	86

- <u>Figure 33</u> :	DEBIT JOURNALIER DES REACTEURS EN BIOGAZ	92
	33a - Substrat d'algues (Tr = 20 jours)	
	33b - Substrat d'algues broyées (Tr = 15 jours)	
	33c - Substrat lisier de bovin (Tr = 15 jours)	
	33d - Substrat d'algues lisier (Tr = 15 jours)	
- <u>Figure 34</u> :	EVOLUTION DES PRODUCTIVITES EN FONCTION DE L'EFFET DE MASSE ET DE DENSITE	103
	34a - Demande chimique en oxygène	
	34b - Azote ammoniacal	
- <u>Figure 35</u> :	EVOLUTION DES PRODUCTIVITES EN FONCTION DES PRECIPITATIONS	104
	35a - Demande chimique en oxygène	
	35b - Azote ammoniacal	
- <u>Figure 36</u> :	EVOLUTION DES PRODUCTIVITES EN FONCTION DU PRETRAITEMENT CHIMIQUE	105
	36a - Demande chimique en oxygène	
	36b - Azote ammoniacal	
- <u>Figure 37</u> :	CORRELATION ENTRE LA PRODUCTION DE DCO ET DE NH <sub>4</sub> DANS LES JUS D'HYDROLYSE (RECUPERATION PAR GRAVITE) POUR LES ESSAIS F1, F2, F3, F4, F5, F7 et F8	109
- <u>Figure 38</u> :	EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSIOCHIMIQUES DES JUS D'HYDROLYSE (RECUPERATION NATURELLE, ESSAIS, C1, C2, S1 et S2)	
	38a - Jus d'hydrolyse	114
	38b - Demande chimique en oxygène	
	38c - Azote ammoniacal	115
- <u>Figure 39</u> :	DEBIT JOURNALIER EN BIOGAZ DU FILTRE FONCTIONNANT SUR JUS DE LIQUEFACTION	125
- <u>Figure 40</u> :	EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSIOCHIMIQUES DES JUS D'HYDROLYSE (RECUPERATION NATURELLE + ESSAI INDUSTRIEL)	
	40a - Jus d'hydrolyse	
	40b - pH	127
	40c - Demande chimique en oxygène	
	40d - Azote ammoniacal	128
- <u>Figure 41</u> :	INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DE COUCHES SUR L'EVOLUTION DE LA SICCITE DU GATEAU (PRESSION APPLIQUEE 5b)	133
- <u>Figure 42</u> :	INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'EVOLUTION DE LA SICCITE DU GATEAU (EPAISSEUR DU SUBSTRAT 12 mm)	133
- <u>Figure 43</u> :	INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LE DEBIT MASSIQUE AU COURS DU CYCLE DE PRESSAGE	135

- Figure 44 : EVOLUTION DU TAUX D'ASSECHEMENT DU CULOT DE CENTRIFUGATION EN FONCTION DES PARAMETRES : VITESSES ET DUREE DU CYCLE 137
- Figure 45 : CINETIQUE D'EXTRACTION DES JUS D'HYDROLYSE POUR LA PRESSE A MEMBRANE 145
- Figure 46 : EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSIOCHIMIQUES DES JUS D'HYDROLYSE AU COURS DE LA FERMENTATION ACIDOGENE
  - 46a - Jus d'hydrolyse
  - 46b - pH 151
  - 46c - Demande chimique en oxygène
  - 46d - Azote ammoniacal 152
- Figure 47 : GRANULOMETRIE D'UN FILTRAT DE PRESSE A VIS 154
- Figure 48 : EVOLUTION JOURNALIERE DE LA PRODUCTION EN BIOGAZ 163
- Figure 49 : EVOLUTION JOURNALIERE DE LA COMPOSITION DU BIOGAZ EN METHANE 163
- Figure 50 : SCHEMA SYNOPTIQUE DU TRAITEMENT D'ULVA sp. PAR SEPARATION DES PHASES ACIDOGENE ET METHANOGENE 165
- Figure 51 : BILAN MATIERE DU TRAITEMENT D'ULVA sp. EN SEPARATION DES PHASES COUPLEE AVEC UNE OPERATION DE PRESSAGE (PRESSE A VIS) 168
- Figure 52 : BILAN RECAPITULATIF DES PERFORMANCES DES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT PAR FERMENTATION METHANIQUE D'ULVA sp. 180

TABLEAUX

- <u>Tableau 1</u> : PROLIFERATION DE MACROALGUES EN EUROPE (Littoral Sud)	7
- <u>Tableau 2</u> : PROLIFERATION DE MACROALGUES EN EUROPE (Littoral Nord)	9
- <u>Tableau 3</u> : PROLIFERATION DE MACROALGUES SUR LE CONTINENT AMERICAIN	11
- <u>Tableau 4</u> : PROLIFERATION DE MACROALGUES EN OCEANIE, EN ASIE ET EN AFRIQUE	14
- <u>Tableau 5</u> : COMPOSITION D' <u>ULVA sp.</u> (exprimée par rapport à la matière sèche)	54-55
- <u>Tableau 6</u> : COMPOSITION EN FIBRES, VALEUR ENERGETIQUE ET RAPPORT MOLAIRE DES OSES D' <u>ULVA sp.</u>	61
- <u>Tableau 7</u> : FLUX DE CARBONE (mg C/gC/j) ET D'AZOTE (mg N/gN/j) ET DE PHOSPHORE (mg P/gP/j) AU COURS DES DIFFERENTES PHASES DE DECOMPOSITION (TAUX LINEAIRE)	67
- <u>Tableau 8</u> : TAUX DE DECOMPOSITION EXPONENTIEL (% jour)	67
- <u>Tableau 9</u> : FRACTION REFRACTAIRE A LA DECOMPOSITION CHEZ QUELQUES ALGUES	72
- <u>Tableau 10</u> : FLORE BACTERIENNE ASSOCIEE A <u>ULVA sp.</u> (D'après KONG et CHAN, 1979)	72
- <u>Tableau 11</u> : BILAN DES PERFORMANCES DE LA METHANISATION EN FONCTION DU PRETRAITEMENT	88
- <u>Tableau 12</u> : COMPOSITION DES EFFLUENTS DES DIGESTEURS	88
- <u>Tableau 13</u> : BILAN DES PERFORMANCES	90
- <u>Tableau 14</u> : COMPOSITION EN OSES DES SUBSTRATS AVANT ET APRES FERMENTATION	94
- <u>Tableau 15</u> : CARACTERISTIQUES DES POINTS DE PRELEVEMENT	94
- <u>Tableau 16</u> : EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES ULVES AU COURS DU STOCKAGE	98
- <u>Tableau 17</u> : RECAPITULATIF DES DIFFERENTES EXPERIMENTATIONS	101
- <u>Tableau 18</u> : BILAN MATIERE DES PRETRAITEMENTS	106
- <u>Tableau 19</u> : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET PERFORMANCES DES DIFFERENTS ESSAIS EN PHASE ACIDOGENE (LIQUEFACTION NATURELLE)	116

- <u>Tableau 20</u> :	CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU DEPOT (Essai C2) A 7 MOIS DE STOCKAGE	117
- <u>Tableau 21</u> :	COMPOSITION DES JUS D'HYDROLYSE LORS DE LA FERMENTATION ACIDOGENE (Essai C2)	121
- <u>Tableau 22</u> :	CARACTERISTIQUES DE LA DIGESTION ANAEROBIE D'UN JUS D'HYDROLYSE D' <u>ULVA sp.</u> (jus provenant essai C1)	124
- <u>Tableau 23</u> :	CARACTERISTIQUES DE LA DIGESTION ANAEROBIE D'UN JUS D'HYDROLYSE D' <u>ULVA sp.</u> (jus provenant essai C2)	124
- <u>Tableau 24</u> :	SICCITE DES ALGUES ET DES JUS	131
- <u>Tableau 25</u> :	RECAPITULATIF DES SICCITES	131
- <u>Tableau 26</u> :	CONDITIONS EXPERIMENTALES DES ESSAIS DE PRESSE A VIS	139
- <u>Tableau 27</u> :	BILAN DES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ESSAIS DE RECUPERATION DES JUS D'HYDROLYSE (Filtrat)	141
- <u>Tableau 28</u> :	CONDITIONS EXPERIMENTALES	148
- <u>Tableau 29</u> :	BILAN DES CARACTERISTIQUES DES ULVES AU COURS DE LA FERMENTATION ACIDOGENE ET APRES PRESSAGE	149
- <u>Tableau 30</u> :	BILAN DES CARACTERISTIQUES DES ULVES AU COURS DE LA FERMENTATION ACIDOGENE ET APRES PRESSAGE	149
- <u>Tableau 31</u> :	EVOLUTION DE LA DCO LORS DU STOCKAGE DES FILTRATS A 20° C	157
- <u>Tableau 32</u> :	EVOLUTION DE LA DCO LORS DU STOCKAGE DES FILTRATS A 12° C	157
- <u>Tableau 33</u> :	CARACTERISTIQUES DE LA DIGESTION ANAEROBIQUE D'UN FILTRAT D' <u>ULVA sp.</u>	161
- <u>Tableau 34</u> :	COMPOSITION DE L'INFLUENT DE METHANISATION (CARPENTIER, 1986) METHANISATION	161
- <u>Tableau 35</u> :	FERMENTATION METHANIQUE MONOPHASIQUE D' <u>ULVA sp.</u> EN SYSTEME DISCONTINU	171
- <u>Tableau 36</u> :	FERMENTATION METHANIQUE MONOPHASIQUE D' <u>ULVA sp.</u> EN SYSTEME CONTINU	173
- <u>Tableau 37</u> :	FERMENTATION METHANIQUE BIPHASIQUE D' <u>ULVA sp.</u>	177
- <u>Tableau 38</u> :	TRAITEMENT DES 25 000 M3 D'ALGUES VERTES DE LA BAIE DE LANNION : BILAN ECONOMIQUE (d'après LOMBARD, com.pers.)	185

## S O M M A I R E

I - <u>INTRODUCTION GENERALE</u>	
I.1 LES PROLIFERATIONS DE MACROALGUES, SIGNE D'UNE PERTURBATION DU MILIEU	5
I.11 <u>Bilan géographique</u>	
I.111 Europe	6
I.112 Amérique	10
I.113 Océanie	13
I.114 Asie	13
I.115 Afrique	15
I.12 <u>Conditions favorisant le développement de macroalgues</u>	
I.121 Le biotope	15
I.122 L'algue	19
I.13 <u>Les nuisances sur l'environnement</u>	
I.131 Faune - Flore	21
I.132 Eau - Sédiment	23
I.133 Atmosphère	24
I.14 <u>L'impact sur l'économie locale</u>	25
I.15 <u>Traitement a posteriori</u>	25
I.2 CONVERSION ENERGETIQUE	26
I.3 PRINCIPE DE LA DIGESTION ANACROBIE	
I.31 <u>Processus microbiologiques et réactionnels</u>	28
I.32 <u>Conditions de fermentation</u>	31
I.4 BUT DU TRAVAIL	34

## II MATERIELS ET METHODES

### II.1 **MATERIELS**

#### II.11 Les substrats

II.111 Les ulves	35
II.112 Les jus de liquéfaction	35
II.113 Les filtrats	36

#### II.12 Fermenteurs acidogènes 36

#### II.13 Fermenteurs méthanogènes

II.131 Discontinu	
II.132 Infiniment mélangé	
II.133 Lit fixé	38

#### II.14 Matériel de déshydratation

II.141 Presse à plateau (laboratoire)	
II.142 Centrifugeuse de laboratoire	40
II.143 Centrifugeuse industrielle (Guinard)	41
II.144 Presse à vis (Speichim 1000 et Tasster)	
II.145 Filtre à bande presseuse (Exofort Guinard)	
II.146 Filtre à membrane (Hyperpresse - Générale sucrière)	44

### II.2 **METHODES ANALYTIQUES** 46

### II.3 **ETUDE DES CINETIQUES DE DECOMPOSITION** 49

## III - RESULTATS ET COMMENTAIRES

### III.1 **COMPOSITION DU SUBSTRAT**

III.11 <u>Protocole expérimental</u>	53
III.12 <u>Résultats et discussion</u>	
III.121 Potentiel énergétique	53
III.122 Hydrates de carbone	58

III.123	Protéines	64
III.2	<b>DECOMPOSITION D'ULVA sp.</b>	
III.21	<u>Conditions expérimentales</u>	64
III.22	<u>Résultats et discussion</u>	65
III.3	<b>METHANISATION MONOPHASIQUE</b>	
III.31	<u>Comparaison algues lavées - non lavées et broyées et non broyées</u>	
III.311	Protocole expérimental	82
III.312	Résultats et discussion	
III.3121	Comparaison algues lavées-non lavées	
III.3122	Comparaison algues broyées - non broyées	83
III.32	<u>Méthanisation en infiniment mélangé</u>	
III.321	Protocole expérimental	
III.322	Résultats et discussion	87
III.33	<u>Fermentation mixte ulves - lisier de bovins</u>	
III.331	Protocole expérimental	89
III.332	Résultats et discussion	91
III.4	<b>METHANISATION BIPHASIQUE AVEC RECUPERATION NATURELLE DES JUS D'HYDROLYSE</b>	
III.41	<u>Hydrolyse d'Ulva sp. en décharge</u>	
III.411	Protocole expérimental	96
III.412	Résultats et discussion	97
III.42	<u>Influence des conditions d'hydrolyse</u>	
III.421	Protocole expérimental	
III.422	Résultats et discussion	100
III.43	<u>Etude de la fermentation acidogène</u>	
III.431	Protocole expérimental	
III.432	Résultats et discussion	112

III.44	<u>Digestion anaérobie des jus d'hydrolyse</u>	
III.441	Conditions expérimentales	
III.442	Résultats et discussion	122
III.45	<u>Faisabilité technique d'un prétraitement grande échelle</u>	
III.451	Conditions expérimentales	
III.452	Résultats et discussion	123
III.5	<b>METHANISATION BIPHASIQUE AVEC RECUPERATION FORCEE JUS D'HYDROLYSE</b>	
III.51	<u>Détermination des potentialités d'extraction des jus d'hydrolyse</u>	
III.511	Pressage	
III.5111	Conditions expérimentales	129
III.5112	Résultats et discussion	130
III.512	Centrifugation	
III.5121	Conditions expérimentales	
III.5122	Résultats et discussion	136
III.52	<u>Etude des performances de différents matériels en technique séparative liquide - solide</u>	
III.521	Conditions expérimentales	138
III.522	Résultats et discussion	140
III.53	<u>Fermentation acidogène avec récupération des jus selon la technologie de la presse à vis et du filtre à bande presseuse : essais pilotes</u>	
III.531	Conditions expérimentales	146
III.532	Résultats et discussion	147
III.54	<u>Evolution de la DCO du filtrat au cours de stockage</u>	
III.541	Conditions expérimentales	
III.542	Résultats et discussion	156
III.55	<u>Fermentation méthanogénèse des filtrats</u>	

III.551	Conditions expérimentales	159
III.552	Résultats et discussion	160

#### IV - DISCUSSION ET CONCLUSION

IV.1	BILAN DU PROCEDE DE TRAITEMENT EN SEPARATION DES PHASES	164
IV.2	BILAN DES PROCEDES DE FERMENTATION METHANIQUE D'ULVA sp.	170
IV.3	CONCLUSION GENERALE	181



## R E S U M E

Le phénomène des "marées vertes" dû à la production importante d'algues vertes, Ulva principalement, touche différents continents, mais est particulièrement important en baie de Lannion (Bretagne, FRANCE) avec 25 000 m<sup>3</sup> d'algues récoltées par an. La cinétique et le taux de décomposition des fractions biodégradables (carbone, azote, phosphore) d'Ulva échouée sont décrits.

La méthanisation de cette algue est étudiée en tant qu'opération d'épuration en carbone. En premier lieu, les expérimentations sont développées en système monophasique utilisant différents prétraitements, techniques et taux de charge. Par la suite, le système biphasique comprenant une fermentation acidogène (réacteur discontinu), une opération de pressage (ou non) et une fermentation méthanogène (filtre bactérien) est étudié.

Différents matériels d'extraction solide/liquide et de conditions de traitement sont testés. Après une phase acidogène de 3 mois, un gâteau de pressage à 42 % de siccité et un jus (demande chimique en oxygène (DCO) = 54 g/l) sont séparés avec une presse à vis. Le gâteau constitue un bon amendement organique en agriculture et le jus un bon substrat de méthanisation.

Le jus donne un biogaz à 81 % de méthane avec une productivité volumique de 1,50 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup> digesteur/jour et un taux d'abattement de la DCO de 79 %.