



CONGRÈS

ABSTRACT BOOK

19ème
CONGRÈS

Deauville 15-17 OCTOBRE
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



SOMMAIRE

●	Thème 1 : Agro et bio-ressources	3
●	Thème 2 : Écosystèmes industriels	175
●	Thème 3 : Formation, enseignement et projets de recherche	302
●	Thème 4 : Maîtrise de la ressource en eau	328
●	Thème 5 : Méthodes et outils au service des procédés	411
●	Thème 6 : Procédés pour la santé	548
●	Thème 7 : Transition énergétique et industrielle	608
●	SE : Session Européenne	776



TROUVER UN RÉSUMÉ

Pour effectuer une recherche (un nom d'auteur par exemple), utilisez le raccourci **Ctrl + F** et complétez avec un mot-clé.



THÈME 1 : AGRO & BIO-RESSOURCES



Protéines alternatives : Innovation des procédés de valorisation, adaptation aux Nouvelles Sources

Hugo MEAR¹, Chloé TATTEGRAIN² et Laura DEVOT³

¹ Chef de projet procédé de fractionnement par voie humide, IMPROVE, France

² Cheffe de projet procédé de fractionnement par voie sèche, IMPROVE, France

³ Responsable commercial, IMPROVE, France

Hugo.mear@improve-innov.com

RESUME

La diversité des sources de protéines, allant des végétaux aux micro-organismes en passant par les insectes, offre un éventail de possibilités pour répondre aux défis environnementaux et alimentaires, actuels et futurs.

Située près d'Amiens, IMPROVE est un centre de recherche et de développement industriel dédiée à la valorisation des protéines. Avec 10 ans d'existence, notre expertise de valorisation de biomasses, s'étend de la recherche fondamentale à la mise sur le marché. Nous aidons nos clients à développer ou optimiser de nouveaux procédés et produits, ainsi qu'à mieux évaluer les qualités fonctionnelles et nutritionnelles de leurs ingrédients.

Une caractéristique clé de cette recherche est la nécessité d'adapter les procédés de valorisation des protéines en fonction des spécificités de chaque biomasse, dont la majorité est présentée en Fig.1. Chaque ressource présente ses propres défis et opportunités, nécessitant des approches innovantes et flexibles.

- Les végétaux, par exemple, offrent une gamme connue de protéines, mais leurs applications est limitée par des propriétés technofonctionnelles limitées et un profil sensoriel à améliorer (Chéreau et al. 2016). Les procédés traditionnels d'extraction et purification des protéines peuvent être adaptés pour répondre à ces exigences. Des prétraitements de la farine initiale, l'utilisation d'enzymes, de techniques membranaires ou d'extrusion sont des approches permettant d'innover en génie des procédés sur ces biomasses traditionnelles (Schwab 2021). De nouvelles biomasses sont également explorées comme les tourteaux de tournesol, de colza mais également les feuilles. La valorisation de ces biomasses est généralement limitée par l'extraction (rendement, couleur, facteurs antinutritionnels). De nouveaux procédés sont à mettre en place afin d'assurer la maturité de la filière.
- Les micro-organismes, tels que les levures et les algues, constituent une source prometteuse de protéines alternatives. Leur culture et leur fermentation optimisées vont pouvoir produire des protéines de haute qualité de manière efficace et durable, à condition de bien maîtriser le Down-Stream Processing, qui inclut l'extraction, la clarification et la purification. De vrais défis existent sur les critères technico-économiques et environnementaux du procédé dans le contexte et le marché agro-alimentaire actuel (Vázquez-Romero et al. 2022).
- Les insectes sont également explorés comme source alternative de protéines. Le procédé comprend généralement une étape d'abattage par blancher, puis un broyage et une séparation des trois phases, les solides contenant la chitine, l'huile et une suspension aqueuse contenant des protéines (Liang et al. 2024). Les insectes contiennent une grande diversité de composants, tels que les protéines, les lipides, les fibres et la chitine intéressantes à valoriser.

En adaptant les procédés de valorisation des protéines aux caractéristiques uniques de chaque source, il est possible de maximiser le potentiel des protéines alternatives dans divers domaines, tels que l'alimentation humaine, l'alimentation animale, la cosmétique et même la production de matériaux et de biocombustibles. Cette approche permet non seulement de diversifier l'approvisionnement en protéines, mais aussi d'explorer de nouvelles voies pour une agriculture plus durable et résiliente.

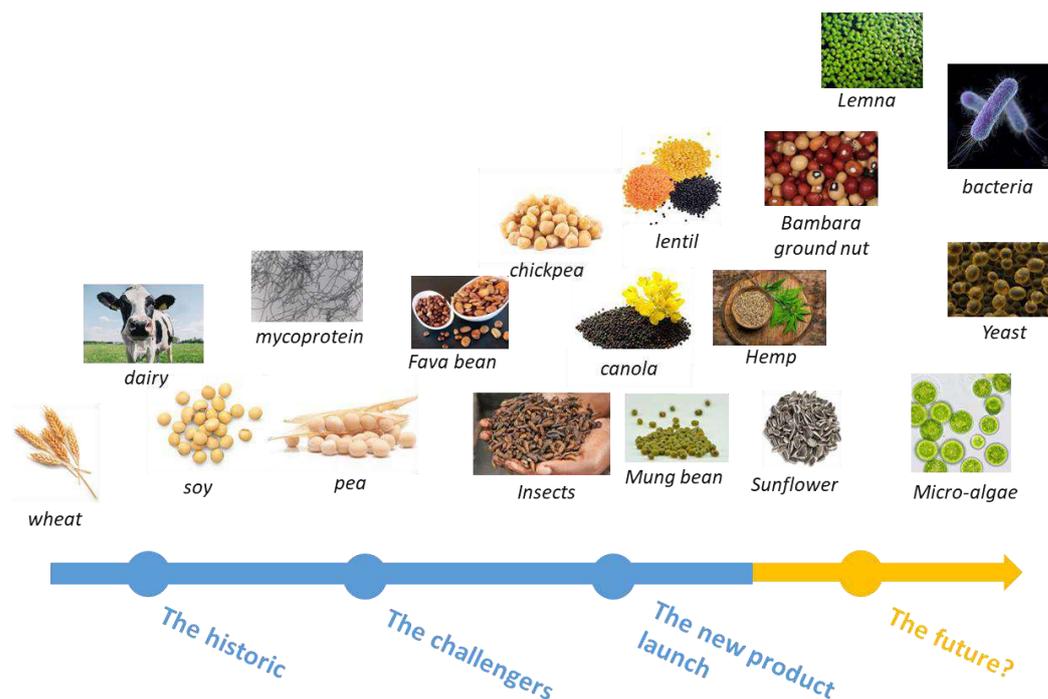


Fig. 1 Diversité des matières premières pour la valorisation des protéines

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, nouvelles sources de protéines

MOTS-CLES LIBRES

Innovation, extraction, extrusion, optimisation de procédé, valorisation de protéines alternatives,

RÉFÉRENCES

- Chéreau, Denis, Pauline Videcoq, Cécile Ruffieux, Lisa Pichon, Jean-Charles Motte, Saliha Belaid, Jorge Ventura, et Michel Lopez. 2016. « Combination of Existing and Alternative Technologies to Promote Oilseeds and Pulses Proteins in Food Applications ». *OCL* 23 (4): D406. <https://doi.org/10.1051/oc1/2016020>.
- Liang, Zijian, Yijin Zhu, William Leonard, et Zhongxiang Fang. 2024. « Recent advances in edible insect processing technologies ». *Food Research International* 182 (avril): 114137. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114137>.
- Schwab, Jérôme. 2021. Production D'isolats De Protéines Végétales Non Précipitées. WO2021260169A1, filed 25 juin 2021, et issued 30 décembre 2021.
- Vázquez-Romero, Bárbara, José Antonio Perales, Hugo Pereira, Maria Barbosa, et Jesús Ruiz. 2022. « Techno-economic assessment of microalgae production, harvesting and drying for food, feed, cosmetics, and agriculture ». *Science of The Total Environment* 837 (septembre): 155742. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155742>.

Développement d'un procédé d'extraction et de purification des albumines de tournesol

Paula BARRERA-ARIZA¹, Sara ALBE-SLABI², Luna BEAU¹, Olivier GALET² et Romain KAPEL¹

¹Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, *Université de Lorraine*, CNRS, LRGP, France

²Avril SCA, France

paula.barrera-ariza@univ-lorraine.fr

RESUME

La demande mondiale pour la production d'isolats de protéines à partir de sources végétales est actuellement en forte croissance. Ces isolats sont des matières riches en protéines utilisées comme ingrédient pour la production d'analogues de produits laitiers ou carnés ou dans diverses autres formulations alimentaires. Actuellement les isolats de protéines végétales produits mondialement proviennent essentiellement de soja et de pois (essentiellement issues du continent américain). Le tournesol est une des plus grandes cultures oléagineuses. Elle occupe la quatrième place en termes de production mondiale, avec une production globale de 54 millions tonnes (Albe-Slabi et Kapel 2024; FAOSTAT 2022). Lors de l'extraction d'huile (40-50% m/m) un tourteau contenant 30-50% de protéines est produit (Albe-Slabi et Kapel 2024; González- Pérez et Vereijken 2007) Ces protéines présentent une composition en acides aminés qui répond aux recommandations de la FAO, à l'exception de la lysine, (González- Pérez et Vereijken 2007). Il s'agit de protéines de stockage constituées à 50-70% d'hélianthines et à 20-30% d'albumines. Les albumines (SFA), sont un groupe hétérogène d'au moins 8 à 13 isoformes. Chaque isoforme se compose d'un seul polypeptide compris entre 10 et 18 kg.mol⁻¹ (González- Pérez et Vereijken 2007). Elles se distinguent des hélianthines par leur composition en acides aminés riches en soufre, leur solubilité élevée à tous les pH et leur structure stable même sous des conditions acides et basiques. Leur dénaturation ne se produit qu'à des températures très élevées (> 120°C). Ces propriétés sont particulièrement recherchées pour des applications type isolat (González-Pérez et al. 2005).

Les procédés de production d'isolats de protéines végétales à partir de ressources solides (graines ou tourteaux) est classiquement réalisé en deux étapes. La première étape consiste en une extraction solide/liquide en milieu aqueux modulé par le pH, la force ionique ou la température. La seconde étape est une purification des protéines extraites dans la phase liquide qui contient un ensemble complexe de molécules hydrosolubles responsables de problèmes organoleptiques ou limitant la digestibilité des protéines (composés phénoliques, acide phytique etc.). Habituellement, la purification se fait par précipitation sélective des protéines autour de leur pH isoélectrique. La possibilité d'extraire sélectivement les SFA à pH acide a été montrée (González-Pérez et al. 2005). Ces conditions ne sont toutefois pas optimisées. D'autre part, les SFA ne précipitent pas à leur pH isoélectrique. Ce phénomène a été également observé avec les albumines de colza. La purification de ce type de protéine peut toutefois être envisagée par procédés membranaires dans la mesure où les protéines doivent être séparées de molécules qui présentent une taille moléculaire beaucoup plus faible (Defaix et al. 2019). Une tentative de purification des albumines a été publiée récemment. Toutefois, le procédé proposé ne conduit qu'à une pureté de 66-69 % ce qui ne permet pas d'atteindre le grade d'isolat. Vraisemblablement en raison d'interactions complexes entre albumines (fortement chargées positivement sur une large gamme de pH) et l'acide phytique (qui contient six charges négatives).

Ce travail propose une voie originale de production d'isolats de SFA (Fig.1). Dans un premier temps, les conditions d'extraction sélectives des SFA ont été optimisées (pH et concentration en NaCl) avec une fonction objectif visant à maximiser les rendements et minimiser l'extraction et la complexation de composés phénoliques indésirables sur les albumines. Pour cela une méthodologie de modélisation par planification expérimentale a été mise en œuvre suivie de l'utilisation d'algorithmes génétique-évolutionnaires pour identifier l'optimum. Ces résultats ont montré une influence significative du pH et de la concentration en NaCl sur les performances d'extraction. L'optimum a été établi à un pH de 4,1 et une concentration de NaCl de 0,25 mol.L⁻¹. Dans ces conditions, un rendement élevé de SFA est obtenu (> 70%) avec une très faible contamination protéique quantifiée en HPLC.

Dans un second temps, une étape de purification des SFA extraites a été mise au point procédé membranaire. A cet effet, les valeurs de rétention des différents solutés de l'extrait ont été mesurées ainsi que les flux obtenus avec des membranes de différents seuils de coupures (3 à 10 kg.mol⁻¹). Ce criblage a permis de sélectionner la membrane permettant le meilleur compromis rétention en SFA, rétention en solutés contaminants et flux (membrane fibres creuses en PES modifié à 5 kg.mol⁻¹ de seuil de coupure). Il a permis également de montrer que le soluté limitant dans la purification est l'acide phytique avec une valeur étonnamment élevée de rétention autour de 0,5) compte tenu de sa masse molaire (600 g.mol⁻¹). La pression transmembranaire de travail à appliquer a été choisie suivant les mêmes critères (1,5 bar). Les SFA précipitent lorsque de l'eau est utilisé, ce qui s'accompagne d'une chute de flux brutale dès le premier diavolume (perte de plus de 50% du flux). Selon l'hypothèse d'interactions acide phytique – protéines limitante, une phase de diafiltration par des solutions salines à différentes concentrations en NaCl et sur un nombre varié de diavolume a été étudiée. Les évolutions des concentrations en SFA, composés phénoliques, acide phytique et autres solutés ont été suivis au cours de la diafiltration. Une séquence de 3 DV de NaCl 0,25 mol.L⁻¹ et 3 DV d'eau pure a permis la production d'un isolat de SFA de haute pureté (89,9 %), présentant une teneur faible en acide phytique (<3,3 %) de couleur blanche. Sa solubilité est excellente sur une large gamme de pH (88,2 % à 91,7 % dans une plage de pH de 3 à 9) ainsi que des propriétés fonctionnelles parfaitement adaptée à une application en alimentation humaine.

MOTS-CLES DU THEME

Nouvelles sources de protéines, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée

MOTS-CLES LIBRES

Albumines de tournesol, ultrafiltration/dia filtration, propriétés fonctionnelle, composés phénoliques, acide phytique

FIGURES

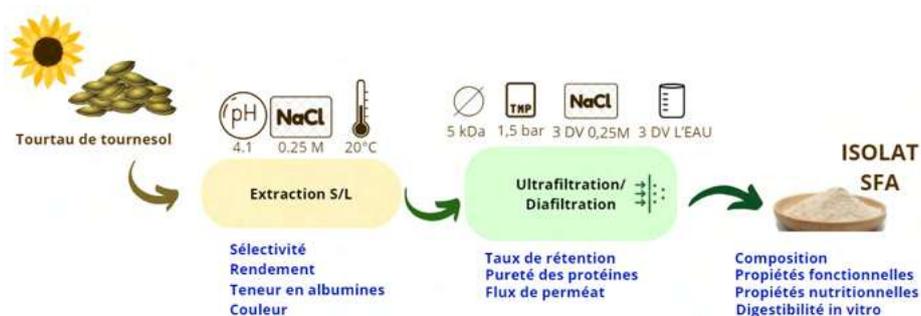


Fig. 1. Procédé d'extraction et de purification des albumines de tournesol

RÉFÉRENCES

- Albe-Slabi, Sara, et Kapel Romain. 2024. « Sunflower as a Developing Plant Protein Source for Food ». P. 357- 80 in *Sustainable Protein Sources*. Academic Press.
- Defaix, Claire, Arnaud Aymes, Sara Albe Slabi, Mélody Basselin, Christelle Mathé, Olivier Galet, et Romain Kapel. 2019. « A New Size-Exclusion Chromatography Method for Fast Rapeseed Albumin and Globulin Quantification ». *Food Chemistry* 287:151- 59. doi: 10.1016/j.foodchem.2019.01.209.
- FAOSTAT. 2022. « Food and Agriculture Organization of the United Nations. Retrieved from ».
- González- Pérez, Sergio, et Johan M. Vereijken. 2007. « Sunflower Proteins: Overview of Their Physicochemical, Structural and Functional Properties ». *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87(12):2173- 91. doi: 10.1002/jsfa.2971.
- González-Pérez, Sergio, Johan M. Vereijken, Gerrit A. Van Koningsveld, Harry Gruppen, et Alphons G. J. Voragen. 2005. « Physicochemical Properties of 2S Albumins and the Corresponding Protein Isolate from Sunflower (*Helianthus Annuus*) ». *Food Chemistry*.

Modélisation et optimisation de l'hydrolyse sélective de globulines de colza : production de peptides chélateurs de métaux et purification des albumines pour une valorisation totale des protéines du tourteau

Sophie BEAUBIER¹, Nastassia KAUGARENIA¹, Erwann DURAND², Pierre VILLENEUVE², François LESAGE¹ et Romain KAPEL¹

¹ Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, France

² CIRAD, Qualisud, Montpellier, France

sophie.beaubier@univ-lorraine.fr

RESUME

La prévention des dégradations chimiques oxydantes produites par des espèces réactives et des contaminations microbiennes sont deux préoccupations majeures des industries alimentaires. Les peptides bioactifs, notamment issus de protéines extraites de co-produits industriels d'agro-ressources, suscitent un grand intérêt pour substituer les antioxydants synthétiques. En France, les co-produits issus de l'extraction d'huile de graines oléoprotéagineuses, nommés tourteaux, sont des ressources végétales protéiques prometteuses. Le tourteau de colza est constitué d'environ 34 % de protéines distinguées, en 2 grandes fractions : les globulines et les albumines (environ 60 et 35 % des protéines totales, respectivement). Des travaux récents ont mis en évidence une activité chélatrice de métaux importante des peptides issus de protéines de tourteau de colza produits par protéolyse avec l'enzyme Prollyve® (Durand *et al.*, 2021). Ceci est d'autant plus intéressant que ces peptides ont été produits principalement à partir des globulines parmi les protéines totales de colza mises en jeu, permettant ainsi de maintenir la fraction d'albumines intactes. Les albumines intactes peuvent quant à elles trouver des applications pour leurs activités antimicrobiennes reconnues et propriétés fonctionnelles intéressantes (moussantes et émulsifiantes). Ainsi, cette hydrolyse sélective pourrait conduire au développement d'un procédé de valorisation totale du tourteau de colza par couplage de procédés protéolyse / ultrafiltration pour l'obtention de produits à haute valeur ajoutée : (i) des peptides bioactifs issus des globulines d'une part et ; (ii) des albumines antimicrobiennes purifiées d'autre part. Néanmoins, cette hydrolyse sélective a été réalisée dans une seule condition enzymatique, sans quantification de la pureté et du rendement des albumines, ni optimisation des critères technico-économiques de mise en œuvre. Or, le coût enzymatique représente actuellement un des freins majeurs du développement des produits issus de protéines végétales en alimentation humaine.

Dans cette étude, une approche de modélisation des cinétiques d'obtention de l'hydrolysats d'intérêt et d'optimisation multicritère, basée sur un compromis coût enzymatique – durée de la réaction, a été développée et mise en œuvre pour optimiser ce procédé original. Dans un premier temps, l'impact de jeux de conditions opératoires (pH [2,5-5], température [40-60°C], ratio E/S [1/100 – 1/1000]) sur le mécanisme d'hydrolyse permettant l'obtention de l'hydrolysats aux propriétés chélatrices a été observé. Puis, un modèle de prédiction des cinétiques d'hydrolyse (dégradation des globulines et pureté des albumines) en fonction des conditions opératoires identifiées du mécanisme cible a été développé, basé sur la méthodologie de Beaubier *et al.* (2021). Enfin, une optimisation multicritère du procédé a été réalisée en implémentant les modèles obtenus dans des algorithmes génético-évolutionnaires afin de maximiser la pureté et le rendement des albumines tout en minimisant à la fois le coût enzymatique et la durée de mise en œuvre du procédé.

La première partie de l'étude a mis en évidence les bornes des conditions opératoires à appliquer pour la modélisation des cinétiques afin de maintenir le mécanisme d'intérêt et en ciblant un rendement et une pureté en albumines supérieurs à 80%. Un pH unique de 3, une température entre 35 et 55°C, et un ratio E/S variant de 1/154 à 1/2000 (p/p), ont ainsi été identifiés. Une modélisation hybride a ensuite été réalisée en utilisant un modèle du 2nd ordre modifié. Les constantes cinétiques expérimentales d'hydrolyses des globulines ont été régressées et implémentées dans un plan d'expériences afin d'obtenir les équations modèles de corrélations (Fig. 1A). L'analyse statistique du modèle polynomial de la constante de déplétion des globulines k_c a démontré que celui-ci était significatif et fiable ($R^2 = 0,99$; $Q^2 = 0,96$; valeur de $p < 0,05$). Les modèles ont ensuite été validés expérimentalement par quatre nouvelles conditions (Fig. 1B) et permettent ainsi de prédire efficacement la concentration des globulines en fonction de la température et du

ratio E/S (pH fixe). Enfin, le front et domaine de Pareto (Fig. 2) ont été obtenus et la solution optimale a été choisie selon la méthode « min-max » à une durée de 2 heures (compatible industriellement). Les dosages antioxydants de la fraction peptidique obtenue expérimentalement dans les conditions optimales ont démontré la préservation de l'activité chélatrice de fer élevée, pour une production de l'hydrolysât trois fois plus rapide. Cette fraction pourrait ainsi être utilisée contre l'oxydation lipidique, et les albumines (pureté de 80% et rendement de 95% dans la condition optimale) qui en résultent pourraient avoir des applications en matière de sécurité alimentaire contre la contamination microbienne. Ces résultats pourraient ainsi participer au développement industriel d'applications des tourteaux de colza en industrie agro-alimentaire.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, bio procédés, nouvelles sources de protéines

MOTS-CLES LIBRES

Protéolyse enzymatique, modélisation cinétique, optimisation multicritère, peptides bioactifs

FIGURES

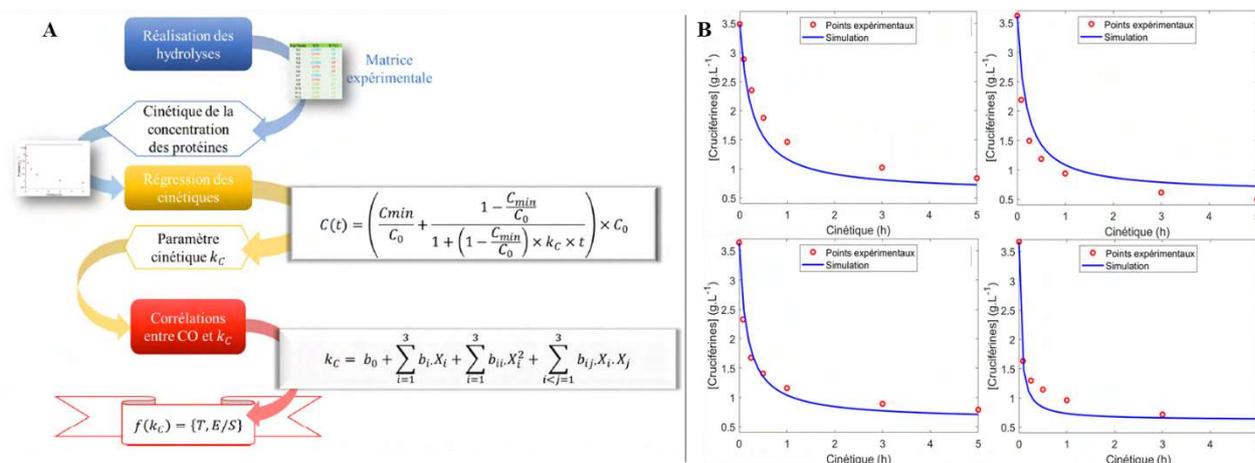


Fig. 1. Méthodologie de modélisation de la cinétique d'hydrolyse des globulines de colza (A) et comparaison des cinétiques de validation simulées (ligne bleue) et expérimentales (ronds rouges)

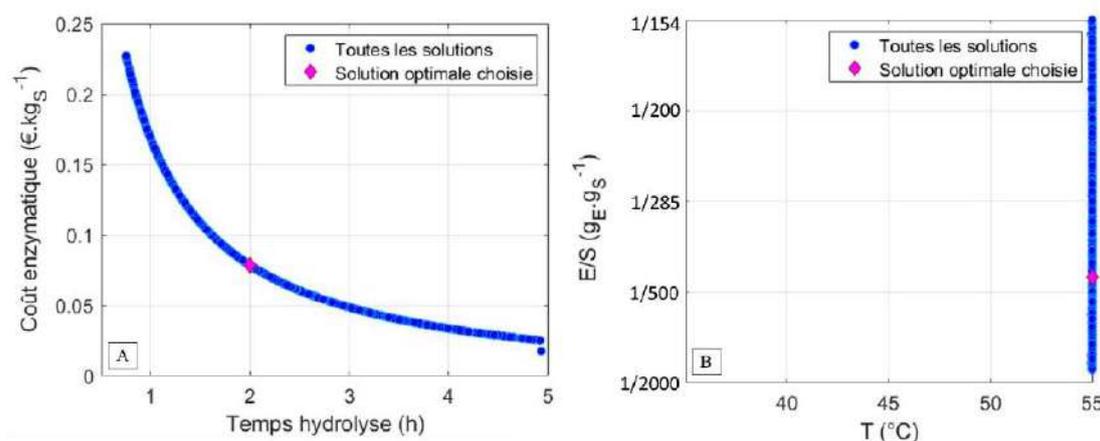


Fig. 2. Front de Pareto des solutions optimales (A) et domaine de Pareto correspondant (B).

REFERENCES

- Durand, E., Beaubier, S., Fine, F., Villeneuve, P., & Kapel, R. (2021). High metal chelating properties from rapeseed meal proteins to counteract lipid oxidation in foods: controlled proteolysis and characterization. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 123(6), 2000380.
- Beaubier, S., Framboisier, X., Fournier, F., Galet, O., & Kapel, R. (2021). A new approach for modelling and optimizing batch enzymatic proteolysis. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126871.

“High-pressure and high-shear homogenization of lupin flour suspensions”

Paloma BONILLA-OMIL^{1,2}, Felipe BUENDIA¹, Paul MENUT¹, Jorge LÓPEZ-BECEIRO², Ramon ARTIAGA² and Alberto VARELA-FEIJOO¹

¹Université Paris Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120 Palaiseau, France

²University of A Coruña, Ferrol Industrial Campus, Centre for Research in Naval and Industrial Technologies (CITENI), Ferrol, A Coruña, Spain

alberto.varela-feijoo@agroparistech.fr

ABSTRACT

Sustainable and high-performing food manufacturing has become more important than ever as it plays a key role in the environmental challenges and global access to nutritious food. Processes and systems should be adapted or reconceived for a new unstable reality in which non-polluting, conservation of natural resources and decentralized food systems play a predominant role. In this new framework, underutilized crops such as lupin, with important advantages from an agronomic and nutritional point of view [1], are an interesting protein-rich plant-based alternative. Primary processing of seeds produces stable lupin flours (LF) that are a sustainable source of protein (40%) and dietary fibre (35%), but their applications in human nutrition remain limited. LF can be dispersed in water, but the obtained suspension shows large particles and aggregates that quickly sediment. Thus, new energy-efficient homogenization technologies have to be evaluated for processing these suspensions into stabilized products such as plant-based beverages. It will be necessary to get a better understanding of the transformation during processing to take advantage of the raw material's functional properties to minimize fractionation and utilization of additives.

There are still many open questions regarding the homogenization of suspensions, such as limitations in particle size reduction and the lack of models to predict the evolution of the product properties during the process. Other challenges might arise from the complex nature of the raw ingredients, the phase transformations of the macromolecules and the interactions between them. To answer these open questions, LF suspensions with a concentration of 2.5% w/w were prepared by mixing the proper amount of LF in pure water for 1 hour at 50°C. Then, we studied the effect of high-pressure homogenization (HPH) operational conditions (pressure, inlet temperature and number of passes) and high-shear homogenization (HSH) operational conditions (angular velocity and time) on particle size decrease. HPH (Fig. 1a) is an innovative and promising technology for the stabilization of suspensions. It has already proven its effectiveness in breaking protein-fibre-lipid aggregates into smaller bodies (Fig. 2b) for other pulses such as peas [2]. HSH (Fig. 1b) is a rotor-stator technology widely applied in food processing that we have taken as a reference for comparison. The indicators selected for this comparison are the energy consumption and the achieved particle size distribution; as it is a key parameter in the suspension stability. To evaluate the effect of the operational conditions on these indicators, we have performed an analysis based on the disruption phenomena (shear, impact or cavitation) and breakage mechanisms (shattering or erosion).

Some examples of results of particle size distribution are shown in Fig. 2a for untreated LF and processed LF under specific operational conditions by HPH and HSH respectively. The positions of the maximum for the main populations are at 450µm for the untreated LF, 86µm for the HSH and 45 µm for the HPH. Both techniques prove to be efficient in reducing particle size, and therefore increasing the stability of the suspension. By deconvoluting the distributions into log-normal Gaussian functions we can track the position and size of each population and propose a mechanism based on the phenomena involved in the particle breakage as a function of the operational conditions. We hypothesize that particles of population shatter during processing when the peak corresponding to this population decreases in height without changing its position. A new small peak would appear due to the small pieces that result from the shattering of the original particles. On the other hand, if particles experience erosion, the position of this peak progressively

shifts to smaller particle sizes while decreasing height, and simultaneously a peak would appear at much smaller particle sizes.

KEYWORDS OF THE THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouvelles sources de protéines, nouveaux matériaux : biosourcé, végétal.

FREE KEYWORDS

Homogenization – Plant-based – Suspension stability – Granulometry – Breakage Phenomenon

FIGURES

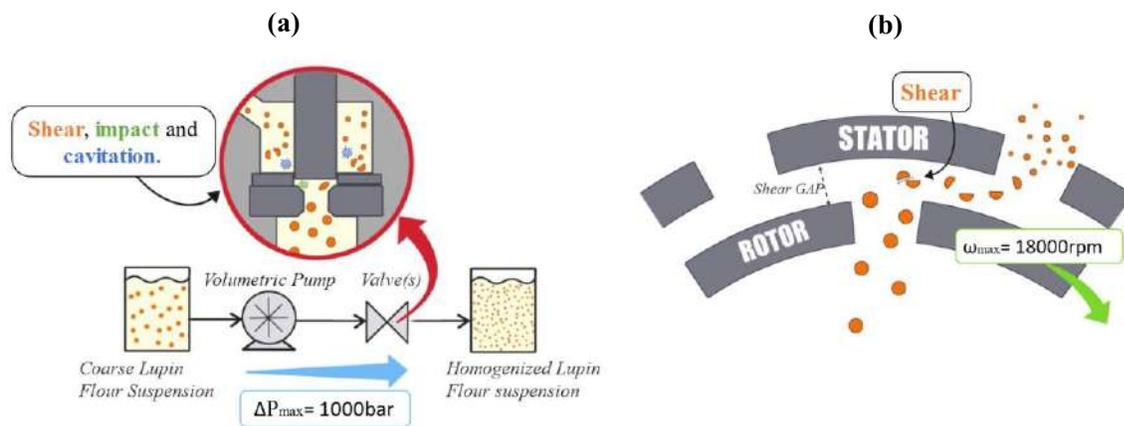


Fig. 1. Schematic of a (a) 1-stage high pressure homogenization process and (b) high shear homogenization process.

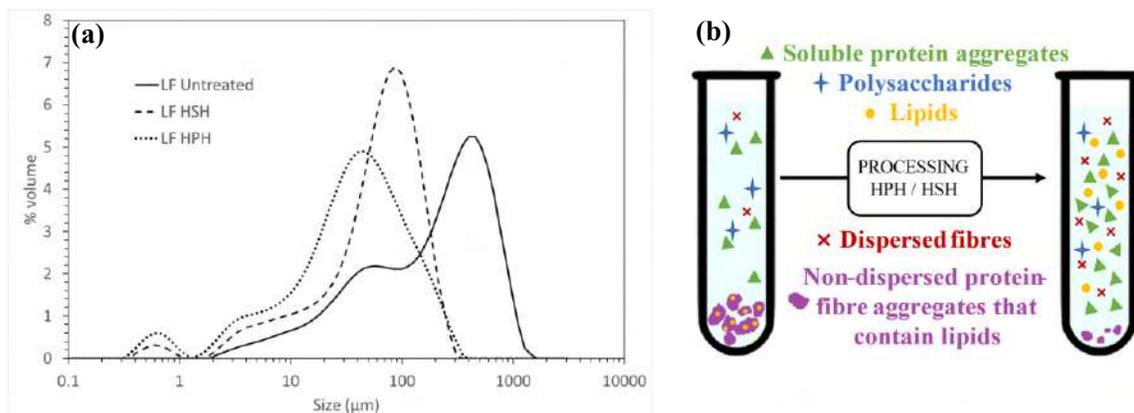


Fig. 2. (a) Particle size distribution for an (i) untreated lupin flour suspension (ii) suspension processed by high-shear homogenization at 15000rpm for 60 min and (iii) suspension processed by high-pressure homogenization at 500 bar; (b) Effect of homogenization on the macromolecules of lupin flour.

REFERENCES

- [1] M. van de Noort, 'Chapter 10 - Lupin: An Important Protein and Nutrient Source', in *Sustainable Protein Sources*, S. R. Nadathur, J. P. D. Wanasundara, and L. Scanlin, Eds., San Diego: Academic Press, 2017, pp. 165–183. doi: 10.1016/B978-0-12-802778-3.00010-X.
- [2] L. Luo *et al.*, 'High-pressure homogenization: A potential technique for transforming insoluble pea protein isolates into soluble aggregates', *Food Chem.*, vol. 397, p. 133684, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.133684.

Couplage de procédés pour la production microbienne de glutamate et de xylitol à partir de son de blé

Daniele FARIAS¹, Patricia TAILLANDIER¹, Cédric BRANDAM¹, Hélène ROUX DE BALMAN¹,
Sylvain GALIER¹, Caroline REMOND², Claire JOANNIS-CASSAN^{1*},

¹ Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UT3, Toulouse, France

² Université de Reims Champagne-Ardenne, INRAE, FARE, UMR A 614, AFERE, Reims, France

* claire.joanniscassan@ensiacet.fr

RESUME

Ce travail a démontré la faisabilité d'un procédé original pour la production d'acide glutamique et de xylitol à partir d'hydrolysats de son de blé. Ce procédé couple 3 étapes : une hydrolyse enzymatique des polysaccharides du son de blé, une fermentation des hexoses (C6) et des pentoses (C5), sans séparation préalable par une culture mixte d'une bactérie et d'une levure, et une séparation membranaire par électrolyse.

MOTS-CLES DU THEME

Bioprocédés, bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal, génie des procédés pour l'agroalimentaire.

MOTS-CLES LIBRES

Hydrolyse enzymatique, fermentation, culture microbienne mixte, séparation membranaire, électrolyse

INTRODUCTION

Face à la nécessité de réduire l'utilisation des ressources pétrolières, de limiter les émissions de gaz à effets de serre et de valoriser les déchets, l'utilisation de biomasse lignocellulosique pour produire de l'énergie, des matériaux ou des molécules d'intérêt présente de nombreux avantages. L'objectif de cette étude est de concevoir un schéma de procédé original pour produire de l'acide glutamique (ou glutamate) et du xylitol à partir de son de blé. Ces deux molécules présentent un marché en forte croissance et une valeur ajoutée plus élevée que l'éthanol [1]. Le son de blé, co-produit agro-industriel abondant, représente une source d'intérêt de glucides de type pentoses (C5) et hexoses (C6) grâce à sa teneur élevée en amidon, cellulose et xylanes [2]. Le procédé proposé couple une étape d'hydrolyse enzymatique, une étape de fermentation et une étape de séparation/purification par des techniques membranaires. Afin de limiter le nombre d'étapes et rendre le procédé économiquement rentable, la stratégie repose sur une co-fermentation des sucres, hexose (C6) et pentoses (C5) obtenus après hydrolyse, sans séparation préalable, par un couple de microorganismes : une bactérie transformant le glucose en acide glutamique et une levure transformant le xylose en xylitol. La faisabilité de ce procédé est étudiée dans le projet SUGARMIX financé par le Carnot 3BCAR en cours [2023-2024]. Nous présentons ici les premiers résultats obtenus pour chacune de ces 3 étapes.

HYDROLYSE ENZYMATIQUE

L'hydrolyse enzymatique du son de blé a été étudiée pour produire divers hydrolysats riches en D-glucose et en D-xylose et présentant des ratios C6/C5 contrastés pour l'étape ultérieure de fermentation. Plusieurs conditions réactionnelles ont été testées (natures et doses d'enzymes, charge en son de blé, durée d'hydrolyse). Dans les conditions optimales, une hydrolyse de son de blé avec un cocktail cellulasique et hémicellulasique (Novozymes Cellic Ctec2) a permis d'obtenir un hydrolysats contenant 32 g.L⁻¹ de D-glucose et D-xylose avec un ratio C6/C5 de 1. Une complémentation avec un cocktail amylolytique (*Bacillus* sp., Sigma Aldrich) a permis de générer un hydrolysats de 68 g.L⁻¹ de D-glucose et D-xylose avec un ratio

C6/C5 de 3,4. Ces résultats démontrent l'efficacité de l'hydrolyse enzymatique du son de blé pour produire des sirops de sucres concentrés et pouvant présenter des ratios C6/C5 contrastés.

FERMENTATION PAR CULTURE MIXTE

Deux souches ont été sélectionnées : *Corynebacterium glutamicum* – ATCC13032 pour la production d'acide glutamique et *Candida tropicalis* – FTI 20037 pour la production de xylitol. Les essais préliminaires sur des milieux modèles avec des ratios en sucre variables ($C6/C5 = 3$ et $C6/C5 = 0,3$) ont montré que si la présence de xylose ne gêne pas la production d'acide glutamique quel que soit le ratio C6/C5, la présence de glucose pour le ratio $C6/C5 = 3$, oriente le métabolisme de la levure vers la production d'éthanol au lieu du xylitol. Des essais de cultures mixtes en fermenteurs de 1,5 L ont ensuite été réalisés pour maîtriser l'apport d'oxygène, paramètre clé de ces fermentations, pour un ratio en sucres $C6/C5 = 3$ et une concentration totale en sucres de 50 g.L^{-1} . L'inoculation des 2 microorganismes a été réalisée de manière séquentielle, c'est-à-dire une inoculation initiale de *Corynebacterium bacterium* pour produire l'acide glutamique puis lorsque la concentration en glucose atteint 10 g.L^{-1} , une inoculation de *Candida tropicalis* pour produire le xylitol. Plusieurs paramètres ont été variés : quantité de microorganismes inoculés, apport d'oxygène ($k_{i,a}$) dans chacune des phases de production, concentration en glucose lors de l'inoculation de *Candida tropicalis*... Une aération constante ($k_{i,a} = 20\text{h}^{-1}$) sur les deux phases, a permis une consommation totale des 2 sucres et une production d'acide glutamique avec un rendement de 50% en raison de la production simultanée d'acide lactique, et de xylitol avec un rendement de 43% identique aux rendements obtenus en culture pure.

SEPARATION MEMBRANAIRE

L'électrodialyse a été envisagée pour séparer le mélange glutamate/xylitol. Le pilote d'électrodialyse utilisé était constitué d'un empilement PC CELL (ED 64002) équipé de membranes PC SK et PC SA, et de surface active de membrane de $0,064 \text{ m}^2$ (10 motifs élémentaires, section 64 cm^2). L'étude expérimentale a été réalisée en mode batch à différentes intensités (0,5 – 1 – 1,5 A) avec un mélange synthétique glutamate (30 g.L^{-1}) / xylitol (25 g.L^{-1}) à pH 7. Les résultats expérimentaux ont montré que les grandeurs de transfert du glutamate en mélange sont proches de celles obtenues lorsqu'il est seul en solution. Ces premiers essais ont également permis de démontrer la faisabilité de la séparation par électrodialyse. Le rendement et la pureté obtenus pour le glutamate sont respectivement de 50% et 94 % dans le compartiment concentrat, tandis que dans le compartiment diluat, la pureté du xylitol passe de 45 à 60 % avec un rendement de 96 %. L'optimisation de l'opération d'électrodialyse (durée séparation, courant appliqué, mode opératoire) doit permettre d'améliorer la pureté en xylitol d'une part et le rendement en glutamate d'autre part.

CONCLUSION

Ces résultats prometteurs permettent de démontrer la faisabilité du couplage original d'une hydrolyse enzymatique, d'une fermentation des sucres C5 et C6 par une culture mixte de microorganismes et d'une séparation membranaire pour la production d'acide glutamique et de xylitol. Les rendements de l'étape de fermentation et de séparation doivent encore être améliorés en modifiant les paramètres opératoires de ces procédés. Le schéma de procédé sera être validé sur plusieurs hydrolysats réels de son de blé.

FINANCEMENT

Ce projet a été financé par le Carnot 3BCAR (projet de ressourcement SUGARMIX- 2023-2024)

REFERENCES

- [1] Morakile, T., Mandegari, M., Farzad, S., & Görgens, J. F. (2022). Comparative techno-economic assessment of sugarcane biorefineries producing glutamic acid, levulinic acid and xylitol from sugarcane. *Industrial Crops and Products*, 184, 115053.
- [2] Jocquel, C., Muzard, M., Plantier-Royon, R., & Rémond, C. (2021). An integrated enzymatic approach to produce pentyl xylosides and glucose/xylose laurate esters from wheat bran. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 647442.

Nouveau regard sur le procédé traditionnel de fermentation des graines de soja en *tempeh* : effet individuel et combiné des étapes de cuisson et de fermentation sur la réduction des facteurs antinutritionnels

Charlène GBEDO^{1,2}, Elodie ARNAUD^{1,2}, Angélique FONTANA² et Caroline STRUB²

¹UMR Qualisud, CIRAD, France

²UMR Qualisud, Univ Montpellier, France

charlene.gbedo@cirad.fr

RESUME

Le soja (*Glycine max*) est l'une des légumineuses les plus consommées dans le monde. Bien qu'elles constituent une source abondante de protéines, les graines de soja sont également d'importantes sources de composés bioactifs (isoflavones) et de facteurs antinutritionnels (ANFs) tels que l'acide phytique et les α -galactosides qui limitent leur consommation et la biodisponibilité des nutriments. En Asie notamment, ces graines sont soumises à des procédés de fermentation qui permettent de réduire ou d'éliminer leur teneur en ANFs et d'améliorer leur digestibilité. Le procédé traditionnel de fermentation des graines de soja en *tempeh*, un aliment fermenté de type indonésien, inclue systématiquement une opération de cuisson préalable à l'opération de fermentation. L'articulation de ces deux opérations contribue à la réduction des ANFs, l'amélioration de la digestibilité des nutriments, le développement des caractéristiques propres aux aliments fermentés telles que le goût, la saveur, l'aspect visuel, la texture et une meilleure durée de conservation. Dans ce contexte, cette communication détaille les changements au cours de la cuisson qui peuvent avoir un impact sur l'opération de fermentation et l'effet individuel et combiné de ces deux étapes sur la réduction des ANFs des graines de soja. L'approche expérimentale consiste à : i) caractériser l'opération de cuisson en termes de cinétique d'absorption d'eau, dénaturation des protéines et texture des graines cuites ; ii) déterminer les caractéristiques des graines post-cuisson ayant un impact sur la croissance du microorganisme (*Rhizopus oligosporus*) au cours de la fermentation à l'état solide des graines ; iii) suivre la cinétique de dégradation des ANFs pendant les deux opérations. Les cinétiques d'absorption d'eau au cours de la cuisson (95°C, ratio eau : graines de 1 : 3) montrent une variation de 50 à 100% selon le temps de cuisson (10 à 60 min). Le taux de dénaturation des protéines pendant la cuisson est de 100% pour la protéine 7S et de 1,98 à 59,56% pour la protéine 11S. Les résultats montrent également une diminution de la dureté des graines de 196 à 117 N/g (base sèche), lorsqu'on augmente le temps de cuisson. En outre, les essais de cuisson ont révélé une réduction par diffusion des phytates et des α -galactosides de 0-21% et de 19-44%, respectivement. Par ailleurs, différentes modalités de cuisson ont été sélectionnées et le développement du mycélium a été observé au cours de l'opération de fermentation à 30°C. La présence des pellicules des graines cuites semble avoir un impact sur le développement du mycélium au cours de la fermentation. En conclusion, les procédés traditionnels de fermentation des graines de légumineuse présentent plusieurs avantages tant pour les industries que pour les consommateurs. A notre connaissance, il s'agit de la première étude qui met en lumière l'articulation des opérations de cuisson-fermentation présents dans les procédés traditionnels de fermentation des graines oléagineuses et les changements biochimiques et microbiologiques qui en découlent. En outre, l'optimisation et l'amélioration des procédés traditionnels de fermentation permettra de contribuer à l'adoption de graines de légumineuses sous-utilisées et non conventionnelles en tant que produits supplémentaires pour l'alimentation humaine.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, Bio procédés, Nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Fermentation à l'état solide, Graines de soja, Cuisson, Composés antinutritionnels, Rhizopus oligosporus.

Étude et optimisation de l'extraction de protéines à partir des larves d'insectes : cas de *tenebrio molitor*

Cherif JABLAOUI¹, Nadia BOUSSETTA¹ et Houcine MHEMDI¹

¹ Laboratoire Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (UTC/ESCOM, EA 4297 TIMR),
Université de technologie de Compiègne UTC, France

cherif.jablaoui@utc.fr

Comment nourrir neuf milliards d'hommes en 2050 dans un contexte planétaire actuel marqué par une dégradation de l'environnement, une augmentation de la densité des populations et une raréfaction des surfaces de production agricole et des ressources naturelles. Cet état persistant a conduit non seulement les pouvoirs publics mais aussi un certain nombre d'entrepreneurs à rechercher de nouvelles ressources naturelles ayant à la fois des intérêts nutritionnels, pour l'énergie et la santé. Parmi celles qui sont les plus explorées, les insectes qui représentent plus d'un million d'espèces, au sein des arthropodes, constituent une source inépuisable de protéines de qualité. En effet, certains espèces d'insectes peuvent accumuler jusqu'à 70 % (MS) de protéines. Cependant, il reste des verrous scientifiques et technologiques à lever pour envisager une production de protéines d'insectes, à l'échelle industrielle, économiquement compétitive et durable, Parmi ces verrous, nous pouvons citer le coût aussi bien énergétique qu'environnemental des procédés d'extraction qui s'appuient généralement sur l'utilisation de solvants.

Cette étude porte sur l'optimisation et l'intensification de l'extraction des protéines à partir des larves d'insectes en couplant l'extraction alcaline avec des prétraitements innovants comme les champs électriques pulsés (CEP) et la détente instantanée contrôlée (DIC). Le blanchiment a été utilisé comme traitement de référence pour comparaison. Pour ce faire, les larves de vers de farine « *tenebrio molitor* » ont été caractérisés (humidité, teneur en huile, teneur en protéines), puis prétraités (blanchiment, CEP, DIC) puis séchés. Une opération de déshuilage par presse Hydraulique a été ensuite effectuée à 100 bars et 45°C afin d'extraire environ 58% d'huile contenue dans les larves. La farine déshuillée et enrichie en protéines (49.05%) ainsi obtenue a été ensuite utilisée pour extraire les protéines en variant la température (40 – 70 °C) et le pH (10 - 12.5) d'extraction (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) selon un plan d'expériences composite centré. Les cinétiques d'extraction ont été établies afin de modéliser le procédé de diffusion.

Les résultats obtenus ont montré que le pH a un effet significatif sur l'efficacité de l'extraction (figure 1). A titre d'exemple, l'augmentation du pH d'extraction de 10.37 à 12.13 a permis d'augmenter le rendement d'extraction (T= 66°C et ratio solide/liquide = 1/10) de 16,25 à 37,83 g/100 g MS. Cependant, l'augmentation du pH d'extraction a favorisé la formation d'agrégats protéiques, ce qui a diminué la solubilité des protéines, bien qu'il n'y ait pas eu d'influence sur la structure secondaire des protéines (Zhao et al., 2016) (Fig 1). La modélisation de cinétiques d'extraction a montré que le coefficient de diffusion augmente de $0,6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (T=44°C et un pH = 10.37) à $4,8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (T=66°C et pH = 12,33). Par ailleurs, les

prétraitements par DIC et CEP améliorent l'extraction d'huile et de protéines. L'étude paramétrique d'optimisation a permis d'obtenir un rendement d'extraction de protéines de 83,9%

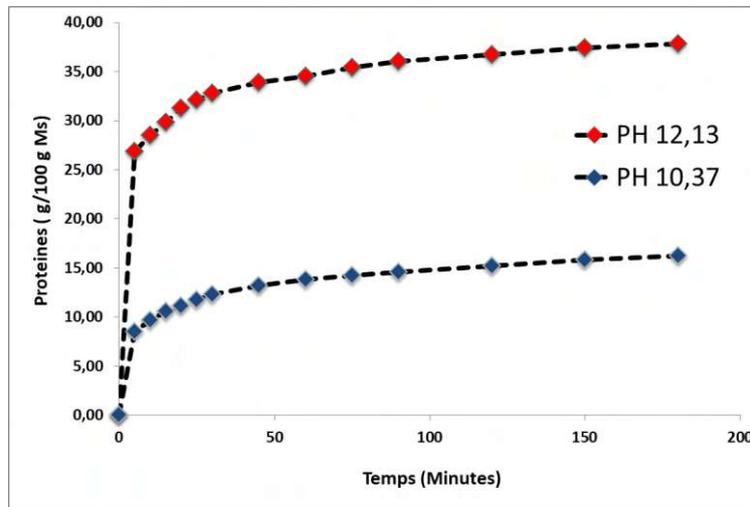


Figure.1. Impact de la variation du PH sur la cinétique d'extraction de protéines à T= 66°C et ratio solide/liquide = 1/10.

Mots clés: champ électrique pulsé (CEP), protéines, détente instantanée contrôlée (DIC), extraction, insectes, larves

Références bibliographiques

Zhao, X., Vázquez-Gutiérrez, J.L., Johansson, D.P., Landberg, R., Langton, M., 2016. Yellow Mealworm Protein for Food Purposes - Extraction and Functional Properties. PLOS ONE 11, e0147791.

Extrapolation des fermentations aérobies : intérêt des colonnes à bulles et application à la production d'enzymes par *Trichoderma Reesei*

Frédéric AUGIER¹, Fadhel BEN CHAABANE²

¹Direction Conception Modélisation Procédés, IFP Energies nouvelles, France

²Direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation, IFP Energies nouvelles, France

frederic.augier@ifpen.fr

RESUME

Il est proposé de relater le développement de fermenteurs industriels utilisés pour la production d'éthanol lignocellulosique (2G). L'objectif est d'illustrer l'apport du Génie des Procédés à l'extrapolation des cultures fermentaires de laboratoire, en prenant en compte les non-idéalités de mélange et de transfert de matière.

Les biocarburants de 2eme générations, dont l'éthanol produit à partir de déchets de l'agriculture, sont considérés comme avantageux par rapports aux biocarburants « 1G » du fait de plus faibles émissions de gaz à effet de serre, et d'une bien moindre concurrence avec l'agriculture à vocation alimentaire. Néanmoins leur production se heurte à des difficultés techniques qui ont ralenti leur industrialisation. L'une d'entre elle est la nécessité de produire massivement des enzymes (cellulases) capable de dégrader efficacement la cellulose en glucose en vue de sa fermentation alcoolique. Ces enzymes sont produites par différents microorganismes, dont principalement le champignon filamenteux *Trichoderma reesei*, grâce notamment à sa très haute capacité de sécrétion. La culture des champignons et la production d'enzymes qui en découle présentent certaines des contraintes d'extrapolation difficilement compatibles :

- La nécessité d'opérer des fermenteurs de centaines de m³
- Une haute exigence en termes de transfert d'oxygène (k_{la})
- La rhéologie non-newtonienne du milieu de culture, qui réduit le transfert de matière (Gabelle et al. 2012)
- La sensibilité des champignons filamenteux envers le cisaillement (Hardy et al., 2017)

Les technologies fermentaires les plus courantes industriellement sont les cuves agitées du fait de leur flexibilité d'utilisation. Elles sont néanmoins limitées à quelques centaines de m³ pour des questions de puissance moteur et de stérilisation complexe. Pour cette raison l'emploi de colonnes à bulles est considéré à IFP Energies nouvelles depuis quelques années, car il permet potentiellement de lever les contraintes de tailles maximales. Si l'extrapolation « classique » des fermenteurs à VVM constante (Volume d'air par Volume de liquide par Minute, comprise généralement entre 0,2 et 1 min⁻¹), fait des colonnes à bulles un mauvais choix de fermenteur de laboratoire (transfert de matière et agitation insuffisants), c'est un choix plus judicieux avec l'augmentation du volume du réacteur, du fait de l'augmentation de la V_{sg} (vitesse superficielle du gaz) à iso VVM inhérente au changement d'échelle, qui induit une amélioration du transfert de matière d'oxygène.

Le développement de fermenteurs en colonnes à bulles a motivé des études de différentes natures, comme la caractérisation des coefficients de transfert (k_{la}), des tailles de bulles et des temps de mélange dans des colonnes à bulles de différentes tailles, et dans des milieux modèles de rhéologies représentatives des milieux fermentaires concernés, c'est-à-dire des solutions de xanthane et de CMC (voir Augier et al, 2020).

Parmi ces différentes études, des mesures de coefficient de transfert ont été menées dans le milieu fermentaire contenant 14g/l de champignons, cultivé dans une colonne à bulles de 57L. Elles sont comparées aux mesures dans des milieux modèles précités, de rhéologie identique à celle du milieu fermentaire (figure 1, gauche). La diminution du k_{la} induite par la viscosité du milieu, mis en évidence dans les solutions de xanthane, est bien observée dans le milieu réel, mais à un degré moindre. Ceci s'explique par la sécrétion de protéines de type « hydrophobines » par les champignons, qui ont un fort effet de surfactant et qui diminuent la taille des bulles (Roque, 2022). Cette conclusion est corroborée par des estimations de coefficients de transfert k_L et de tailles de bulles dans les différents milieux étudiés.

Par ailleurs, l'impact de l'extrapolation des colonnes à bulles sur l'homogénéité des concentrations en substrats et en oxygène dissous a été étudié en réalisant des mesures de temps de mélange dans des maquettes de différentes tailles (dont 0,4 et 1m de diamètres), en utilisant les mêmes fluides modèles de rhéologies représentatives. Ces données ont été exploitées pour développer un modèle de prédiction de temps de mélange (figure 1, droite). Des cultures réalisées en fermenteur bi-zone par Roque et al. (2019), et l'exploitation du

modèle de temps de mélange montrent que les colonnes à bulles industrielles permettent une homogénéisation suffisante des concentrations et n'induisent pas de perte de rendement en enzymes.

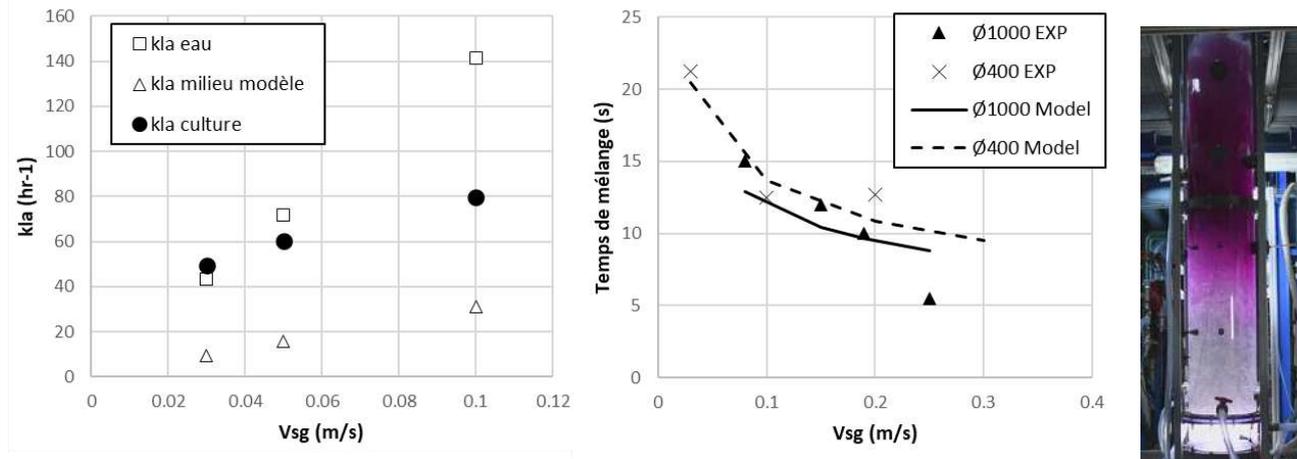


Fig. 1. Gauche : Comparaison entre kLa mesurés dans différents milieux. Droite : Temps de mélange mesurés dans du CMC à 0.5% à 2 échelles et comparaison à un modèle développé en interne ; photo instantanée du protocole opératoire de mesure de temps de mélange.

CONCLUSIONS

L'intérêt des colonnes à bulles pour la production d'enzymes a été démontré à différentes échelles et devrait donc permettre une baisse non négligeable du coût de production des enzymes, en diminuant à la fois le nombre et le coût des fermenteurs requis pour une production industrielle d'éthanol.

D'un point de vue scientifique et méthodologique, il est illustré qu'une étude phénoménologique de la fermentation, basée sur la quantification précise des besoins relatifs au transfert de matière et au mélange, peut aboutir au choix et au dimensionnement d'une technologie de fermenteur non évidente *a priori* du fait de ses piètres performances et son manque de flexibilité à l'échelle du laboratoire, mais présentant des avantages certains à l'échelle industrielle.

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal, optimisation énergétique-nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES

Transfert de matière, mélange, colonne à bulles, extrapolation, non-newtonien

RÉFÉRENCES

- Gabelle, J.C., Jourdir, E., Licht, R., Ben Chaabane, F., Henaut, I., Morchain, J., Augier, F., 2012, Impact of rheology on the mass transfer coefficient during the growth phase of *Trichoderma reesei* in stirred bioreactors, *Chemical Engineering Science*, 75:408-417.
- Hardy, N., Augier, F., Nienow, A. W., Béal, C., Ben Chaabane F., 2017, Scale-up criteria for *Trichoderma reesei* fermentation, *Chemical Engineering Science*, 172:158-168.
- Roque, T., 2022, Application de la méthodologie scale-down à l'étude de l'effet du mélange sur la physiologie de *Trichoderma reesei* et ses performances de production d'enzymes, Thèse Paris-Saclay, <https://theses.hal.science/tel-03945900v1>.
- Roque, T., Ben Chaabane, F., Augier, F., Béal, C., Nienow, A.W., 2019, Application of the sale-down methodology to study the effect of mixing on *Trichoderma reesei* physiology and enzyme production, *Proceeding ECCE/ECAB 2019*, <https://agroparistech.hal.science/hal-02361006>.
- Augier, F., Maximiano Raimundo, P., 2020, Effect of rheology on mass transfer and bubble sizes in a bubble column operated in the heterogeneous regime, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1-9, DOI: 10.1002/cjce.23903.

Production industrielle d'isolats protéiques de féverole

Jorge VENTUREIRA¹

¹*Advanced Technologies and Process Development Dpt., Roquette Frères, France*

jorge.ventureira@roquette.com

RESUME

Considérant qu'en 2050, la population mondiale devrait atteindre 10 milliards de personnes et qu'avec les tendances actuelles de consommation de protéines, il sera nécessaire de doubler la production de viande par Willet et al en 2019. Cela semble très compliqué compte tenu des quantités de terres agricoles et des réserves de céréales. Pour produire 1 kg de protéine animale, nous avons besoin en moyenne de 5 kg de protéines végétales. Dans ce contexte, trouver de nouvelles sources de protéines est crucial pour garantir l'alimentation de l'humanité.

L'alternative la plus prometteuse pour répondre aux besoins en ces nutriments provient des plantes car elles ont la capacité de produire de grandes quantités de protéines de haute qualité. Si l'on compare l'efficacité de la production de protéines végétales à celle des sources animales, on peut constater que les premières produisent 4 à 5 fois plus de protéines par unité de surface (Figure 1). Cela rend les protéines végétales beaucoup plus économiques. C'est également bien connu, par rapport aux protéines animales, les protéines végétales ont des émissions de gaz à effet de serre plus faibles., par Tilman et al en 2014.

De plus, la qualité nutritionnelle des protéines végétales, contrairement à la pensée commune, s'adapte très bien aux besoins humains en termes de concentration des différents types d'acides aminés essentiels, ainsi que de leur facilité de digestion et d'absorption.

Diversifier les sources de protéines est essentiel pour plusieurs aspects : sécurité alimentaire, durabilité, nutrition, santé publique et développement économique agricole. Le soja, le blé et le pois dominent actuellement le marché. D'autres sources, comme la féverole, émergent et cherchent à s'imposer, par Martineau-Côté et al en 2022.

La féverole a une teneur élevée en protéines (supérieure à la plupart des légumineuses). De plus, les protéines de féverole ne sont pas considérées comme des allergènes, elles ont un profil organoleptique intéressant et sont considérées comme des sources de protéines durables avec un faible impact environnemental en raison de leurs faibles besoins en eau et en engrais.

Compte tenu de ces avantages que la féverole présente pour être transformé en protéines, Roquette a entrepris leur développement en essayant d'adapter les processus d'obtention à des processus déjà existants dans les lignes de production en fonctionnement au sein de l'entreprise, et ainsi d'éviter l'investissement que nécessite la construction de nouvelles lignes de fabrication.

La production de protéines de féverole s'est parfaitement adaptée à l'usine actuelle de protéines de pois. Le produit a présenté de très bonnes caractéristiques. Les propriétés fonctionnelles de l'isolat protéique de féverole étaient correctes et convenaient à son utilisation dans différentes matrices alimentaires telles que les gels, les analogues de lait ou les analogues de viande. Il en va de même de ses propriétés organoleptiques qui présentaient un profil très neutre pour un isolat de protéines végétales (Figure 2). Compte tenu du contexte mondial et de la nécessité de diversifier les sources de protéines pour l'alimentation humaine, la féverole est une excellente alternative et la décision de Roquette de la développer est également très judicieuse.

Ce travail met en évidence l'importance de diversifier les sources de protéines et d'adapter les chaînes de production à différents produits, ce qui permet cette diversification. Il met également en lumière le potentiel des fèves comme nouvelle source de protéines.

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie, nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Féverole, propriétés fonctionnelles, propriétés organoleptiques, viande végétale, lait végétale.

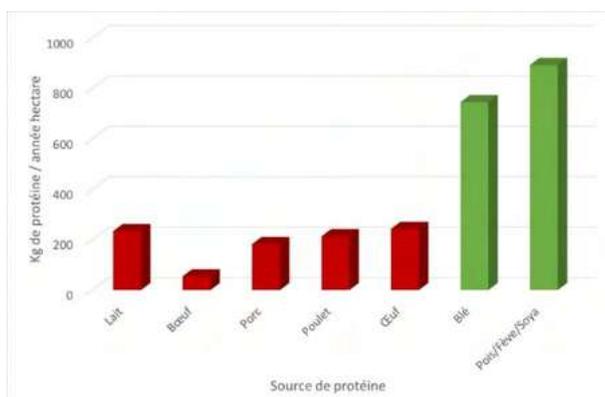


Fig. 1. Rendements de protéine utilisable par année par hectare.

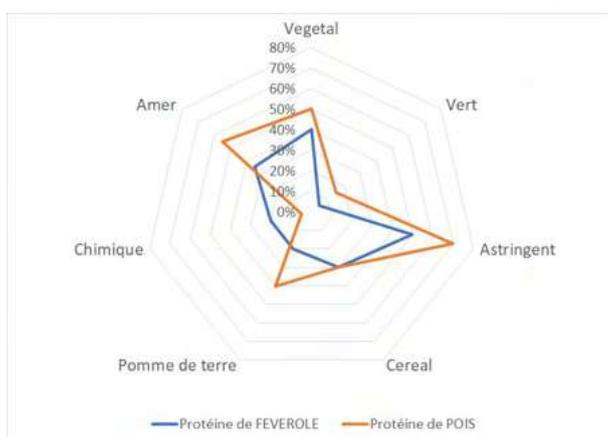


Fig. 2. Profil sensorielle de 7 descripteurs de saveur des protéines de féverole et de pois.

REFERENCES

Willett W., Rockström J., Loken B., Springmann M., Lang T., Vermeulen S., Garnett T., Tilman D., DeClerck F., Wood A., et al., 2019, Food in the Anthropocene: The EAT–Lancet Commission on healthy diets from sustainable food systems, *Lancet* 393:447–492, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(18\)31788-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(18)31788-4)

Tilman D. and Clark M., 2014, Global diets link environmental sustainability and human health, *Nature* 2014:515-518, doi: 10.1038/nature13959.

Martineau-Côté D., Achouri A., Karboune S. and L'Hocine L., 2022, Faba Bean: An Untapped Source of Quality Plant Proteins and Bioactives, *Nutrients* 14:1541, <https://doi.org/10.3390/nu14081541>

Influence des paramètres de procédé d'extraction et de purification sur la qualité des isolats de protéines de lin

Sara ALBE-SLABI¹, Odile MESIERES², Sophie BEAUBIER², Luna BEAU²,
Thibault ROQUES-CARMES², Véronique SADTLER² et Romain KAPEL²

¹Avril, France

²Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, France

sara.albe-slabi@avril.com

RESUME

Le lin (*Linum usitatissimum* L.) est l'une des plantes cultivées les plus anciennes au monde. Traditionnellement, sa culture est destinée à la production de fibres utilisées dans la fabrication de textiles, ainsi qu'à la production d'une huile de haute qualité utilisée dans l'industrie alimentaire et chimique. Actuellement, la culture du lin s'est largement développée et occupe la cinquième place sur le marché mondial des graines oléagineuses. Selon la FAO, sa production annuelle au cours des dernières années dépasse les 3,3 millions de tonnes, dont 70 % proviennent de Russie, du Kazakhstan et du Canada (par FAOSTAT en 2023). Outre l'huile et les fibres, le lin contient également des protéines, représentant jusqu'à 40 % de la masse sèche des graines déshuilées (par Wu en 2019). Ces protéines présentent une composition en acides aminés bien équilibrée, à l'exception de la lysine, et une digestibilité gastro-intestinale élevée (par Dzuovor en 2018). Ainsi, la valorisation de la farine de lin en tant que source alternative de protéines pour l'alimentation humaine revêt un intérêt considérable.

La valorisation des protéines d'oléoprotéagineux en alimentation humaine est essentiellement envisagée sous la forme d'isolat qui sont des matières très enrichies en protéines (>90% en protéines p/p). Ces matières protéiques sont utilisées comme ingrédients dans des formulations alimentaires où leurs propriétés fonctionnelles sont exploitées. En fonction de l'applicatif (analogues laitiers ou carnés), les propriétés recherchées sont le pouvoir moussant, émulsifiant, foisonnant ou gélifiant. La production d'isolat se fait classiquement en deux étapes : une extraction solide / liquide en milieu aqueux (modulé par le pH et la force ionique) et une purification. Les isolats de protéines de lin sont classiquement produits par une extraction alcaline (pH 8,5–12) suivie d'une précipitation acide dans une gamme de pH allant de 3,5 à 4,4 (Marambe et Wanasundara en 2024). Ces conditions de production sont en général calées sur les rendements d'extraction et de purification ainsi que sur la pureté en protéines de l'isolat. Les propriétés des protéines sont largement impactées par les conditions d'extraction. Toutefois, l'influence de ces conditions sur ces critères est rarement prise en considération dans la mise au point des procédés. Par ailleurs, les conditions d'extraction peuvent influencer les conditions optimales de purification des protéines. Or, à notre connaissance, ce dernier point n'est jamais considéré.

L'objectif de ces travaux de recherche était d'étudier l'effet des conditions d'extraction sur les performances de l'extraction et de la purification des protéines de lin, incluant leurs propriétés fonctionnelles. Pour cela, la méthodologie présentée en Fig. 1 a été mise en place. Dans un premier temps, l'effet du pH (6–8), de la concentration de NaCl (0–0,5 M) et la température (20–50°C) sur les rendements d'extraction et la pureté des protéines a été modélisé par planification expérimentale. Cette étape a permis de sélectionner plusieurs scénarios d'extraction intéressants. Puis, l'impact du pH de précipitation des protéines sur les rendements de précipitation et la pureté des protéines a été étudié. Enfin, des isolats de protéines de lin ont été produits selon les scénarios extraction / purification les plus prometteurs afin d'en caractériser les structures et propriétés fonctionnelles.

Les résultats obtenus ont révélé que l'extractibilité des protéines entre pH 6 et 8 était significativement améliorée par l'ajout de NaCl (+10 %), tandis qu'une température plus élevée entraînait un rendement d'extraction et une pureté protéique dans l'extrait plus faibles (70 % à 20°C vs 60 % à 50°C). Le maximum de rendement d'extraction des protéines, à 43 %, a été observé à pH 8, NaCl 0,5 M et 20°C. Concernant la purification des protéines, l'augmentation de la concentration de NaCl utilisée pour l'extraction autour de pH 7 a amélioré remarquablement les rendements de précipitation à pH 3 (de 36 % à 54 %). La précipitation était la plus efficace à pH 3 et 4 (~ 65 %). Les pertes de protéines lors de la purification étaient principalement attribuées aux albumines 2S qui sont une fraction mineure des protéines de lin. À partir de ces résultats, deux scénarios offrant le meilleur rendement d'extraction ont été sélectionnés. Dans les deux cas, l'extraction a été

réalisée à un pH de 7,5, suivi d'une purification par précipitation à un pH de 4 ou de 5. Il est intéressant de noter que les deux isolats de protéines de lin obtenus ont présenté des différences significatives de solubilité à pH acide et de propriétés émulsifiantes. Bien que les protéines purifiées par précipitation à pH 4 aient montré une solubilité réduite, leur capacité émulsifiante s'est avérée exceptionnellement élevée (100 % par rapport à 45 % pour l'isolat commercial de protéines de soja). De plus, les émulsions préparées avec ces protéines, même à faible concentration (1 % p/p), ont maintenu une très bonne stabilité pendant 20 jours, y compris après un traitement thermique à 85°C.

Ces résultats ont montré que même de légères modifications des paramètres du procédé peuvent considérablement affecter la qualité du produit final. Le choix rationnel, basé sur la connaissance du fonctionnement du système d'extraction et de purification, a permis d'une part de maximiser le rendement du procédé et d'autre part d'obtenir un isolat de protéines présentant des propriétés émulsifiantes remarquables comparativement à un *benchmark* de protéines végétales commercialisées (soja).

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie, Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, Nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Protéines de lin, Extraction, Purification, Modélisation, Propriétés émulsifiantes.

FIGURES



Fig. 1. Schéma de démarches scientifiques.

RÉFÉRENCES

- Dzuvor, C., Taylor, J., Acquah, C., Pan, S., & Agyei, D., 2018, Bioprocessing of Functional Ingredients From Flaxseed, *Molecules* 23(10): 2444, <https://doi.org/10.3390/molecules23102444>.
- FAO, FAOSTAT-Production, *FAO Statistics Division*, 2023, Accès : <https://www.fao.org/faostat/fr/#data/QCL>, Consulté le 15 novembre 2023.
- Marambe, H. K., & Wanasundara, J. P., Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) for Protein Based Products, Sustainable Protein Sources, *Academic Press*, Royaume-Uni, 2024, p. 339-356.
- Wu, S., Wang, X., Qi, W., & Guo, Q., 2019, Bioactive Protein/Peptides of Flaxseed: A Review, *Trends in Food Science & Technology* 92: 184-193, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.08.017>.

Caractérisation rhéologique des produits extrudés : Impact de la formulation

Francine FAYOLLE, Valérie GUYONY et Vanessa JURY

Oniris, Université de Nantes, CNRS GEPEA, UMR 6144, France

francine.fayolle@oniris-nantes.fr

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouvelles sources de protéines

MOTS-CLES LIBRES

Extrusion humide, comportement rhéologique, concentrat de soja, formulation

CONTEXTE DE L'ETUDE

En 2050, la population mondiale devrait dépasser 9 milliards de personnes, ce qui représente 1/3 de plus de bouches à nourrir qu'en 2009. Afin de pouvoir répondre à cette demande croissante en nourriture, une diversification des sources de protéines apparaît indispensable. Pour autant, les consommateurs de viande, qui acceptent l'enjeu écologique d'une consommation plus réduite, ne sont pas prêts pour un changement complet de leurs habitudes alimentaires, et cherchent des produits proches des produits carnés. Afin d'accroître l'acceptabilité du consommateur, l'une des stratégies consiste à développer des produits dont l'apparence visuelle, la texture et le goût copient ces produits carnés. L'extrusion humide est ainsi utilisée pour texturer des protéines végétales (ou autres). L'un des challenges est de caractériser la texture des extrudats obtenus et de comprendre l'influence des conditions opératoires ainsi que de la formulation sur cette texture. L'objectif du travail présenté est de développer une technique de caractérisation complémentaire de la mesure de la qualité de fibrillation (souvent visuelle) et de la texture d'extrudats de protéines végétales par l'intermédiaire de la mesure du comportement rhéologique des extrudats. Cette méthode doit permettre de différencier des extrudats en fonction de la formulation et des conditions opératoires utilisées.

MATERIEL ET METHODES

Les essais d'extrusion ont été réalisés sur un pilote d'extrudeur bivis (Rheomex PTW 16/40, Thermo Fisher Scientific), dont les paramètres opératoires ont été optimisés (Guyony et al. 2022) notamment concernant le profil de vis et la filière de sortie d'extrudeur. Plusieurs formulations ont été testées : un concentré de soja pur (Tradkon F100 – Soussana), une substitution de 10 à 50% de gluten de blé (Viten - Roquette), un mélange 50% soja et 50% pois (Nutralys) et enfin un ajout de 10% de fibres de soja (Soussana).

Des analyses mécaniques dynamiques sont réalisées sur chaque échantillon (DMA Q800 TA Instrument-Waters LLC), par un test de fluage recouvrance pour déterminer les propriétés viscoélastiques (suivant le protocole développé par Wu et al. 2018).

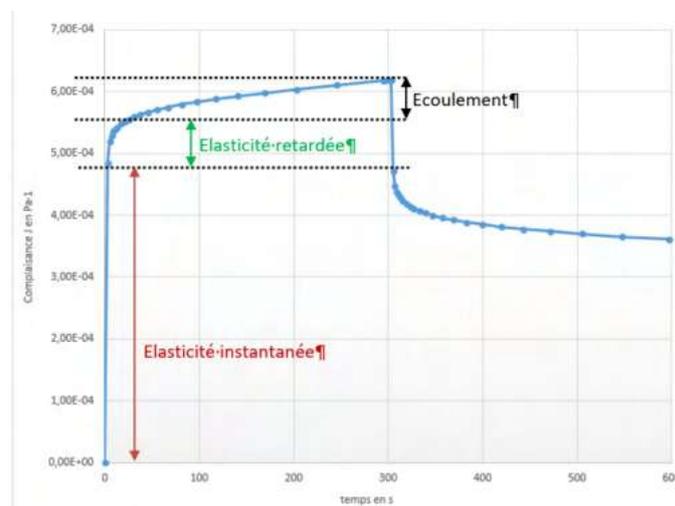


Fig. 1. Représentation graphique des complaisances expérimentales et théoriques en fonction du temps

Les données de force, déplacement, contraintes et de déformation sont enregistrées, et le modèle de Kelvin-Voigt généralisé à un élément est utilisé pour modéliser le comportement rhéologique des extrudés. La complaisance J (en Pa^{-1}) correspondant à l'inverse du module élastique est calculée en fonction du temps et tracée (figure 1) pour chaque échantillon. Quatre indicateurs sont déterminés à partir des résultats : la rigidité, la ductilité, la viscoélasticité et la fragilité.

RESULTATS

L'addition de gluten de blé modifie significativement les caractéristiques rhéologiques des extrudats, tout comme elle a un impact significatif sur la qualité de fibrillation et la texture de ces derniers. Il a un effet sur le caractère ductile des extrudats obtenus jusqu'à une teneur de 30%, les rendant capables de se déformer sans rupture, l'indice de ductilité augmentant à nouveau pour une teneur de 50%. Les résultats montrent également une diminution progressive de la fragilité jusqu'à 30% de gluten, puis une ré-augmentation de celle-ci. L'extrudat possédant les caractéristiques les plus intéressantes est celui contenant 30% de gluten. Au-delà de cette valeur, il est probable qu'il y ait concurrence entre l'hydratation du gluten et celle du soja, entraînant une trop faible hydratation du gluten en surplus.

La formulation à 30% de gluten a été retenue pour être comparée aux autres formulations. Les résultats des différents indices sont reportés sur la figure 2.

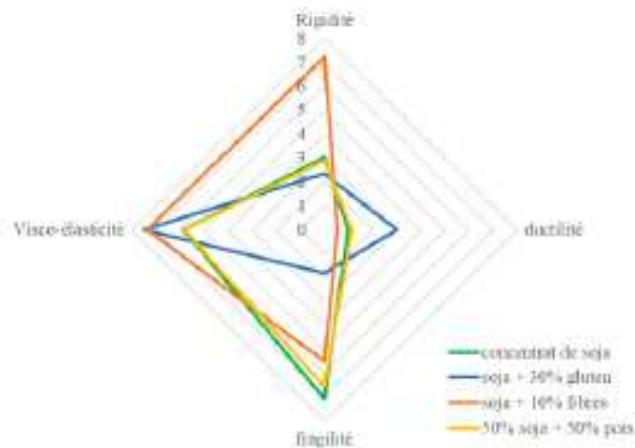


Figure 2 : Représentation graphique des indices rhéologiques des extrudats en fonction de la formulation

On remarque que la substitution du soja par du pois n'a pas d'influence sur le comportement rhéologique des extrudats, par contre, l'incorporation de fibre engendre une rigidité et une viscoélasticité largement supérieures, ainsi que la ductilité la plus faible. Cette formulation produit des extrudats très rigides, assez fragiles, et cassant. L'ajout de fibre augmente également significativement la viscosité du mélange initial, ce qui minimise le gradient de vitesse dans la filière d'extrusion, et génère un écoulement moins orienté dans le sens de la longueur.

CONCLUSION

Ces résultats confirment l'intérêt de la méthode de mesure du comportement rhéologique de fluage-recouvrance afin de discriminer de manière plus précises l'influence de la formulation des extrudats sur leurs caractéristiques. En effet, les analyses de texture ou de fibrillation ne permettaient pas de différencier significativement les formulations de soja pur et de soja + fibre, alors que l'analyse des caractéristiques rhéologiques et des indicateurs permet d'identifier clairement l'impact de l'ajout de fibre.

RÉFÉRENCES

- Guyony V., Fayolle F., Jury V., 2022, Die dimensions impact on fibrous plant protein formation during high moisture extrusion, *Applied Food Research*, **2**, 2, 100228, <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100228>
- Wu, M., Huang, X., Gao, F., Sun, Y., Duan, H., & Li, D., 2018. Dynamic mechanical properties and fractal analysis of texturized soybean protein / wheat gluten composite produced by high moisture extrusion. *International Journal of Food Science & Technology*, 1–10. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13963>

Couplage des bioprocédés de production d'hydrogène et de polyhydroxyalkanoates : vers une valorisation maximale des déchets organiques

Amani BRIKI¹, Romain IRAGUE² et Audrey SORIC^{1,3}

¹Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, M2P2, France

²Athéna Recherche et Innovation, France

³Université de Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, France

amani.briki@centrale-med.fr

CONTEXTE

Aujourd'hui, le traitement de déchets représente une question environnementale et sociale cruciale. La valorisation de ces déchets est un levier essentiel pour l'économie circulaire et la transition environnementale. A ce titre, plusieurs travaux de recherche se sont focalisés sur l'étude du potentiel des déchets industriels, agricoles et municipaux pour la production de bioénergie grâce aux procédés biologiques (Gudiukaite, R en 2021). Parmi ces bioprocédés, la fermentation est une approche prometteuse pour l'intégration de la valorisation de la fraction organique de déchets dans le système de production d'énergie verte décarbonée, en particulier l'hydrogène (Patel, S K S en 2021). Néanmoins, l'application et l'extrapolation de cette approche à l'échelle industrielle reste limitée. Les causes principales sont le faible rendement en H₂ et la présence de co-produits comme les acides gras volatils (AGVs). L'objectif de ce projet est de coupler un procédé de production d'H₂ à un procédé de production de polyhydroxyalkanoates (PHAs), le biopolymère le plus étudié grâce à sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, pour une valorisation multiple d'effluents de l'industrie agro-alimentaire.

STRATEGIE ET RESULTATS

Une méthodologie pour étudier la faisabilité du procédé couplé et l'optimisation de sa performance a été définie et est en cours de la mise en œuvre. Ce procédé couplé consiste en un bioprocédé continu bi-étage dont la première étape sert à convertir la fraction organique de l'effluent en H₂ par fermentation sombre. Ensuite, l'effluent de la fermentation alimente un second bioréacteur pour la production de PHAs (Fig. 1). Les premières cultures en batch réalisées avec un effluent d'industrie laitière ont permis d'obtenir un rendement de 2 mole / mole de lactose, qui est proche de données de la littérature mais assez faible comparé au rendement théorique (8 mole H₂ / mole de lactose). Afin d'améliorer la performance de la fermentation, une étude d'optimisation a été menée sur les paramètres opératoires (temps de rétention hydraulique (HRT), ratio carbone / azote, ...) précédemment identifiés comme leviers de la production d'H₂ (Barca, C en 2015). A cet effet, les premières expériences ont été menées en bioréacteur continu avec un effluent modèle pour permettre le contrôle de sa composition (ajustement de la teneur en carbone et nutriments). Ces expériences ont prouvé la faisabilité d'une production continue d'H₂ et l'influence du HRT et du ratio C/N sur la productivité d'hydrogène (valeur maximale obtenue : 2,32 NL H₂/ L/ jour). La même stratégie est maintenant appliquée à partir de l'effluent réel afin de définir les conditions optimales de la production d'H₂. En parallèle, une souche productrice de PHAs adaptée aux conditions de travail a été sélectionnée. Les premiers résultats batch ont permis de confirmer l'aptitude de cette souche à convertir les AGVs présents dans l'effluent de la fermentation en PHAs. La prochaine étape sera la vérification de la faisabilité de la production de PHAs en réacteur continu et la détermination des paramètres opératoires clés. Il est important de préciser que la phase de transition d'un bioréacteur vers l'autre est une étape clé dans l'optimisation du processus de production de PHAs. Pour cela, différentes stratégies de transition ont été définies et seront évaluées selon deux critères : le taux de conversion des AGVs et la teneur en PHAs. La première stratégie consiste à transférer l'effluent de la fermentation sans traitement vers le bioréacteur de PHAs afin d'étudier l'interaction entre les deux souches et leur impact sur l'efficacité de ce procédé. Ainsi, diverses méthodes de traitement (filtration, centrifugation, ...) permettant d'ajuster la teneur en carbone et en nutriments seront appliquées. Une fois la stratégie de transition sélectionnée, le procédé couplé sera piloté par les paramètres leviers préalablement définis et validé sur des effluents industriels.

MOTS-CLES DU THEME

Déchets- bioressources, bioprocédé, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLES LIBRES

Bioprocédés couplés, Biohydrogène, Polyhydroxyalkanoates, Acides gras volatils, effluents industriels.

FIGURE

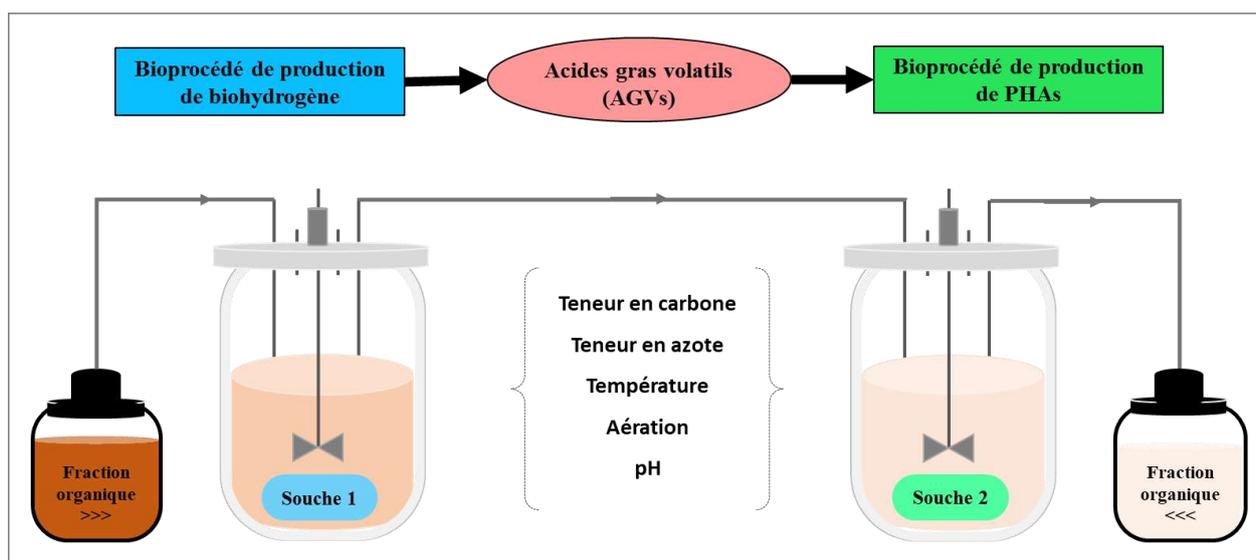


Fig. 1. Démarche globale de couplage des bioprocédés de production d'hydrogène et de polyhydroxyalkanoates pour la valorisation des déchets organiques

REFERENCES

- Barca, C., Soric, A., Ranava, D., Giudici-Ortoni, M.T., Ferrasse, J.H., 2015, Anaerobic biofilm reactors for dark fermentative hydrogen production from wastewater: a review, *Bioresource Technology* 185:386–398, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.063>
- Gudiukaite, R., Nadda, A.K., Gricajeva, A., Shanmugam, S., Nguyen, D.D., Lam, S.S., 2021, Bioprocesses for the recovery of bioenergy and value-added products from wastewater: A review, *Journal of Environmental Management* 300:113831, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113831>
- Patel, S.K.S., Das, D., Kim, S.C., Cho, B.-K., Kalia, V.C. and Lee, J.-K., 2021, Integrating strategies for sustainable conversion of waste biomass into dark-fermentative hydrogen and value-added products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 150:111491, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111491>

Capture et valorisation du bioCO₂ issu du biogaz de méthanisation par réaction avec des cendres de biomasse

Aurélié LARGEAU¹, Robin BEGHIN², Julien FRAYSSIGNES³, Nicolas DIETRICH¹, et Gilles HEBRARD¹

¹TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, France

²LBAE EA 456, INP Purpan, France

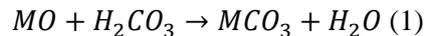
³UMR CNRS LISST-Dynamiques Rurales, INP Purpan, France

aurelie.largeau@insa-toulouse.fr

RESUME

Les procédés d'épuration du biogaz de méthanisation visant à valoriser le bioCH₄ ont été de plus en plus étudiés au cours des dernières années. Mais, qu'en est-il du bioCO₂ ? Comment le capturer ? Comment le valoriser ? Cette étude, mêlant la chimie, l'agronomie, le génie des procédés et la géographie, vise à élaborer une approche novatrice pour la capture et la valorisation du bioCO₂ émis lors du processus de méthanisation en utilisant des cendres de biomasse. L'enjeu de ce projet est de mettre en réseau les agriculteurs et les acteurs de la filière bois. De plus, il convient de caractériser la valeur agronomique et environnementale des cendres carbonatées ; et plus particulièrement leur capacité à augmenter le pH des sols acides et à séquestrer le CO₂ ; garantissant ainsi un produit à haute valeur ajoutée pouvant être utilisé comme fertilisant dans les champs.

L'approche repose sur la carbonatation des cendres de biomasse, sous-produits de chaufferies à bois, par réaction entre les oxydes métalliques (MO) qu'elles contiennent et le bioCO₂ (H₂CO₃), selon l'équation de réaction (1).



La séquestration efficace du bioCO₂ dans les cendres de biomasse est confirmée par Jo, H.Y en 2012 et Ukwattage, N.L en 2015, notamment. Les études disponibles indiquent un rendement de 1 à 13% (gCO₂/gCENDRES). Bien que déjà étudié dans diverses publications à l'échelle laboratoire, ce procédé reste méconnu aux échelles pilote et industrielle. De plus, cette étude vise à développer un contacteur triphasique, permettant de meilleurs rendements de carbonatation en optimisant le transfert de matière entre les phases. Enfin, ces travaux se concentrent sur l'utilisation des cendres sous-foyer, souvent négligées au profit des cendres volantes. Celles-ci sont disponibles en plus grandes proportions (80%) dans les procédés de combustion classiques (Le Bois International ; 2017) et contiennent moins de métaux lourds que les cendres volantes (Dahl, O ; 2019).

Les résultats de cette étude sont obtenus en deux parties : la capture du CO₂ et la valorisation des cendres carbonatées. La capture du CO₂ se fait au moyen d'expériences en laboratoire dans un réacteur sous pression (500 mL) dans un premier temps, permettant de faire circuler un courant gazeux de CO₂ à travers un mélange d'eau et de cendres. L'influence du ratio solide/liquide sur le rendement de réaction est étudiée. La carbonatation des cendres est quantifiée par une analyse thermogravimétrique (Mettler Toledo-TGA2), couplée à une analyse de diffraction au rayon X (Bruker D8-Advance). Ces résultats sont croisés avec le suivi au cours du temps de la mesure de suppression de bioCO₂ gazeux mis en contact avec le mélange liquide eau/cendre dans le réacteur. L'étude agronomique quant à elle se fait en laboratoire en comparant la croissance de ray-grass (herbe vivace) cultivée dans des pots contenant ou non des cendres carbonatées.

Bien que les conditions opératoires optimales du procédé de capture du CO₂ restent encore à déterminer, l'étude préliminaire sur la solubilité du CO₂ dans le mélange eau-cendres (250 g d'eau avec des ratios S/L de 0,05 à 0,3) a permis de confirmer l'influence positive des cendres de biomasse sur le transfert du CO₂ en phase liquide, Fig. 1. En effet, pour une même pression initiale, la pression finale dans le réacteur, dans le cas d'un mélange eau-cendres, est inférieure à la pression finale dans le cas de l'eau. Ceci indique qu'une quantité de CO₂ plus importante est transférée en phase liquide lorsqu'elle contient des cendres ou du CaO pur.

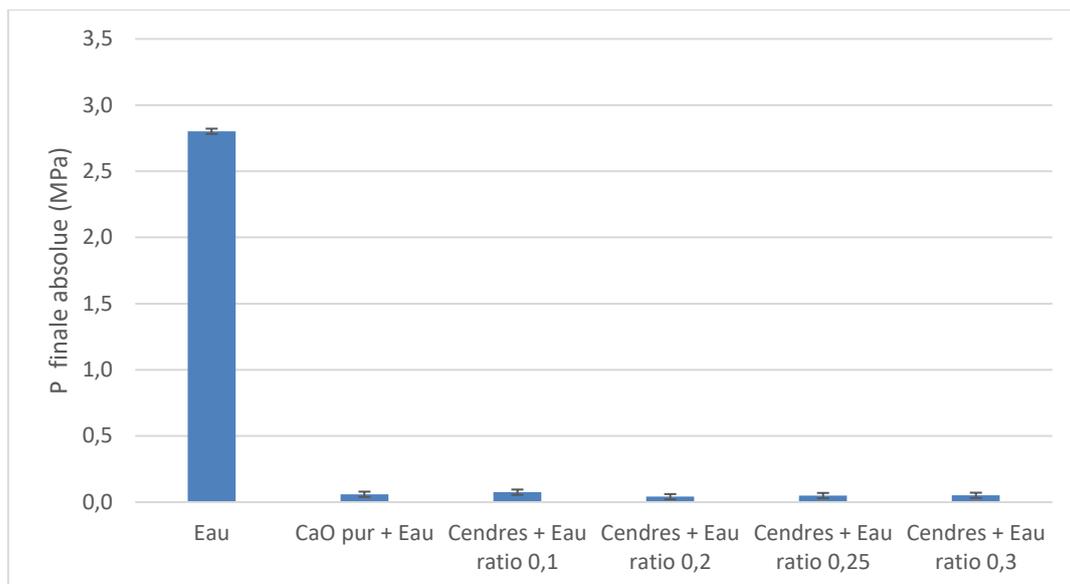


Figure 1 : pression finale dans le réacteur à différents ratios cendres/eau en comparaison avec de l'eau et de l'eau + CaO

Cependant, le CO₂ étant limitant, ces résultats ne permettent pas de conclure quant à la saturation des cendres en CO₂, ni quant au rendement de réaction. Ces résultats sont à compléter avec des expériences mettant en jeu une quantité initiale de CO₂ plus importante, ainsi qu'avec l'utilisation du contacteur triphasique en cours de développement.

Une fois développé et optimisé, ce processus établirait un circuit fermé entre les chaufferies à bois, en tant que fournisseurs de cendres, et les agriculteurs, producteurs de bioCH₄ et de bioCO₂. La récupération et l'utilisation des cendres à la fois dans le méthaniseur et dans les champs représenteraient un cercle vertueux favorisant la durabilité et s'inscrivant dans les principes de l'économie circulaire.

MOTS-CLES DU THEME

Bio procédés, déchet, biocarburant

MOTS-CLES LIBRES

Méthanisation, capture du CO₂, biomasse, carbonatation, agronomie

REFERENCES

Cahier du Bois Energie n°78, Le Bois International, 2017, p. 5. Consulté le: 8 mars 2024. Disponible sur: <https://cibe.fr/wp-content/uploads/2023/07/CBE-78.pdf>

Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., & Watkins, G. (2009). Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*, 90(7-8), 871-878. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.013>

Jo, H. Y., Ahn, J.-H., & Jo, H. (2012). Evaluation of the CO₂ sequestration capacity for coal fly ash using a flow-through column reactor under ambient conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.020>

Ukwattage, N. L., Ranjith, P. G., Yellishetty, M., Bui, H. H., & Xu, T. (2015). A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. *Journal of Cleaner Production*, 103, 665-674. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.005>

Caractérisation de biomasses et pyrolyse pour l'étude du changement de combustible dans un micro-gazéifieur

Morgane POSER¹, Maria GONZALEZ MARTINEZ¹, Andrés ANCA-COUCHE^{2,3}, Antonio SORIA-VERDUGO³, F. Javier ESCUDERO SANZ¹ et Robert SCHARLER²

¹Centre RAPSODEE UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, France

²Institute of Thermal Engineering, Graz University of Technology, Autriche

³Thermal and Fluids Engineering of University Carlos III of Madrid UC3M, Espagne

correspondant : morgane.poser@mines-albi.fr

RÉSUMÉ

L'alimentation de près de la moitié de la population mondiale dépend de petits appareils domestiques portables de type micro-gazéifieur (*cook stove*). Ces appareils sont associés à une utilisation élevée de combustible par habitant, une faible efficacité thermique, des risques sanitaires et une déforestation due à l'utilisation de bois récolté comme combustible principal. Le micro-gazéifieur portable domestique actuellement le plus performant en termes d'émissions de CO a été optimisé pour l'utilisation de granulés de bois et de balles de riz (<200 mg(CO).MJ_{del}⁻¹) (Sharler et al. 2021). Cependant, son fonctionnement n'est pas totalement compris pour l'utilisation d'autres combustibles. L'objectif de cette étude est d'analyser l'impact du remplacement des granulés de bois par des résidus agricoles et des cultures énergétiques dans ce micro-gazéifieur portable domestique en termes d'efficacité énergétique et d'émissions produites.

Pour ce faire, des granulés de bois (B), de miscanthus (M), de fougère (F) et de balle de riz (R) ont été choisis en tant que combustibles représentatifs des principales familles de biomasses forestières et agricoles. Ils ont été caractérisés en termes de composition (analyse proximale et ultime), ainsi que de comportement thermique (analyse thermogravimétrique ATG, pouvoir calorifique). Les biomasses sélectionnées ont été analysées en pyrolyse à l'échelle pilote de laboratoire (O₂<3%) dans un réacteur de type tubulaire. Les différents produits de pyrolyse i.e. gaz permanents (μGC), goudrons (GCMS), eau (Karl-Fischer) et biochar (CHNS), ont été caractérisés de façon analytique afin de faire un bilan. La pyrolyse a été effectuée à faible masse de combustible (1 g), à haute température (800 °C) avec un suivi des émissions gazeuses pendant 30min.

Les résultats de la caractérisation des biomasses (Tableau 1) montrent que B, F et M sont conformes aux spécifications de la norme ISO 17225-6 et en accord avec les valeurs de la littérature (Scharler et al. 2021). Toutefois, s'agissant de biomasses agricoles, la teneur en cendres de R est de 15,4% et donc supérieur aux préconisations de la norme (≤10%). Pour pallier cette difficulté, des mélanges de biomasses pourraient être envisagés. Les résultats de la pyrolyse montrent des rendements de char similaires pour B et M autour de 20%, elles sont de 30% pour F et légèrement inférieur, de 35% pour R. Ces résultats correspondent aux données de caractérisation en ATG (10 K.min⁻¹, 950°C, Q_{N2}=3 L.h⁻¹), avec des rendements de char de 19,6% pour B, 20,1% pour M, 31,7% pour F et 33,7% pour R. Plus le taux de cendre du combustible est bas, plus le rendement de char est faible. Les bilans de carbone (Fig. 1a), montrent des résultats également similaires concernant B et M, avec une part importante de gaz condensables (resp. 44 et 43 %). Cela s'explique par leur composition initiale très semblable (Tableau 1) et les résultats de M sont en accord avec la littérature (Oginni et al. 2017). Après pyrolyse, F montre un taux de condensables (41%) inférieur à la part du biochar (46%). Et enfin, R présente une proportion proche entre les condensables et le char (40%). Les combustibles qui présentent les émissions les plus faibles sont les F et R, avec une proportion de carbone majoritaire à la fin de la pyrolyse sous forme de char (resp. 46% et 40%). La Fig. 1b confirme ces résultats, F et R présentent des rendements totaux plus faibles de production de gaz permanents (resp. 18% et 14%) que B et M (resp. 27%). Cela peut s'expliquer par le taux de cendres plus élevé de F (5,8%) et R (15,4%), conduisant à une production plus importante de char et moins d'émissions, dû à l'effet catalytique sur le craquage des goudrons (Pham et al. 2018). Les résultats de l'ATG sont en cours de traitement et permettront peut-être d'identifier des comportements liés à la composition macromoléculaire des différentes biomasses étudiées, par exemple, la littérature montre que F présente le plus fort taux de lignine (40%), à l'origine d'une plus grande production de char (Dorez et al. 2014).

Ces premiers résultats montrent que dans le cas d'une pyrolyse sur 1 g de combustibles issus de résidus de l'agriculture ou bien de cultures énergétiques semblent être une solution de remplacement au bois en termes d'émissions gazeuses. Cependant, d'autres essais telle qu'une pyrolyse sur une plus grande quantités de combustible et des expériences dans le micro-gazéifieur sont en cours afin de compléter cette étude et de comprendre l'origine des faibles émissions du micro-gazéifieur.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, mixte énergétique : production locale, régionale et nationale, nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet.

MOTS-CLES LIBRES

Micro-gazéifieur, combustible biosourcé, résidus agricoles, émissions.

FIGURES

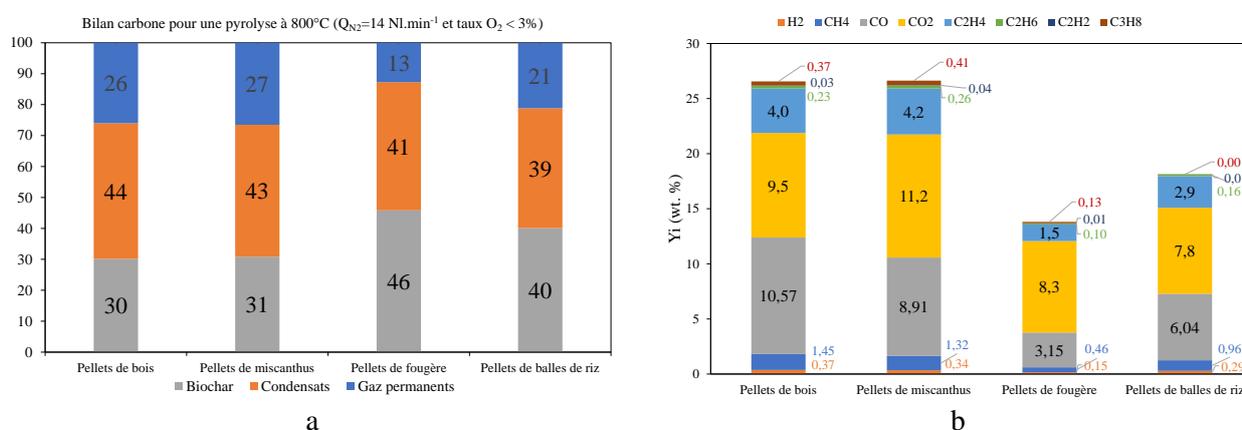


Fig. 1. Résultats de pyrolyse (800 °C ; Q_{N2}~97% ; O₂<3%) (a) le bilan carbone ; (b) les émissions de gaz permanents émis lors de la pyrolyse

TABLEAUX

Tableau 1. Propriétés moyennes des combustibles et spécifications de la norme ISO 17225-6

Paramètres	Taux d'humidité	Taux de cendres	C	H	N	S	O
	%m, wb		%m, db				
B	6,5	0,0	43,9	6,1	0,0	0,0	44,1
M	6,0	1,2	42,0	5,3	0,1	0,0	45,4
F	6,4	5,8	37,4	4,6	0,7	0,0	42,6
R	6,3	15,4	29,7	3,4	0,3	0,0	40,6
ISO 17225-6	≤ 15	≤ 10 (db)	-	-	≤ 2	≤ 0,3	-

%m = pourcentage massique ; wb = wet basis ; db = dry basis ; O=100-(CHNS+Cendres)

REFERENCES

- Dorez, G., Ferry, L., Sonnier, R., Taguet, A., Lopez-Cuesta, J.-M., 2014. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 107, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.017>
- Oginni, O., Singh, K., Zondlo, J.W., 2017. Pyrolysis of dedicated bioenergy crops grown on reclaimed mine land in West Virginia. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 123, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.013>
- Pham, X.-H., Piriou, B., Salvador, S., Valette, J., Van de Steene, L., 2018. Oxidative pyrolysis of pine wood, wheat straw and miscanthus pellets in a fixed bed. *Fuel Process. Technol.* 178, 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.029>
- Scharler R, Archan G, Rakos C, von Berg L, Lello D, Hochenauer C, 2021, Emission minimization of a top-lit updraft gasifier cookstove based on experiments and detailed CFD analyses. *Energy Convers Manag* 2021-247, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114755>

Liquéfaction et Co-liquéfaction hydrothermale de biomasses fraîches et résiduelles : quantité et qualité des bio-huiles

Jacky CHEIKHWAGA, Emilia BENAVIDES HERRERA, Esther TORRENS et Christophe BENGGA

¹Département de génie chimique, Universitat Rovira i Virgili, Espagne

jacky.cheikhwaga@urv.cat; christophe.bengga@urv.cat

RESUME

L'énergie d'origine biomasse est actuellement en cours de développement à l'échelle mondiale (Iqbal et al., 2023). Elle absorbe une quantité notable de CO₂ émis dans l'air, offrant une voie neutre en carbone pour les biocarburants. Les déchets agricoles, municipaux ou les microalgues, sont considérés comme des déchets de matière organique ou de biomasse (Duc Bui et al., 2023). Ils peuvent être convertis en carburants liquides et gazeux selon les procédés de transformation. La liquéfaction hydrothermale (LHT) offre une méthode directe et efficace pour traiter la biomasse humide, sans avoir besoin de séchage préalable de la biomasse, procédés souvent énergivores et coûteux (Hao et al., 2022).

L'objectif de ce travail de recherche est d'étudier l'importance du type de matière première sur le rendement en bio-huiles obtenues par liquéfaction et co-liquéfaction hydrothermale (liquéfaction avec deux biomasses différentes). Est-ce que l'utilisation de deux biomasses peut apporter une amélioration de la quantité et qualité des bio-huiles ?

La première partie de cette étude s'est concentrée sur la liquéfaction hydrothermale de différentes biomasses utilisées individuellement : boue primaire de station d'épuration urbaine, paille de riz, microalgue fraîche *Spirulina platensis*, fumier de porc partiellement déshydraté, poudre d'insecte buffalo (*Alphitobius diaperinus*) et finalement, FRASS (litières d'élevages d'insectes).

La deuxième partie, s'est intéressée à la co-liquéfaction hydrothermale de la boue primaire, mélangée avec chaque autre biomasse. La quantité de solides totaux a été maintenue et la contribution de chaque biomasse a été la même.

Les résultats présentés dans le Tableau 1 ont montré que le rendement de bio-huiles le plus élevé a été obtenu par LHT de la boue primaire, atteignant 37,66%, avec 63,62 % de maltènes et 36,38 % d'asphaltènes.

Tableau 1. Rendements de bio-huiles, huiles et asphaltènes par liquéfaction et co-liquéfaction hydrothermale. Température : 300°C ; Temps de réaction : 30 min ; Vitesse d'agitation : 100 rpm.

Rendement expérimental		Biomasses					
		Boue primaire	<i>Spirulina platensis</i>	Poudre Buffalo	FRASS	Fumier de porc	Paille de riz
Bio-huiles (% m/m _{SV})	LHT	37.66	18.74	7.76	23.44	19.20	16.11
	Co-LHT*	N.R.	25.08	26.81	25.43	17.66	29.03
	Théorique	N.R.	28.20	22.71	30.55	28.43	26.89
Phase légère : huiles (% m/m _{SV})	LHT	23.96	2.61	0.86	15.26	N.R.	7.82
	Co-LHT*	N.R.	10.67	16.07	8.36	6.90	1.92
	Théorique	N.R.	13.29	12.41	19.61	N.R.	15.89
Phase lourde : asphaltènes (% m/m _{SV})	LHT	13.70	16.13	6.90	8.18	N.R.	8.30
	Co-LHT*	N.R.	14.41	10.74	17.07	10.76	27.11
	Théorique	N.R.	14.92	10.30	10.94	N.R.	11.00

N.R.: non réalisée

*co-HTL avec boue primaire

La co-LHT a amélioré la production des bio-huiles pour toutes les biomasses testées, avec la meilleure amélioration observée dans la co-LHT de la paille de riz avec la boue primaire, augmentant le rendement en bio-huiles de 16,11 % à 29,03 %. Cependant, ces bio-huiles contenaient un pourcentage notablement élevé d'asphaltènes (93,39 %).

Selon l'analyse élémentaire et le PCI des bio-huiles, il est à noter que, dans les expériences de LHT, les bio-huiles produites contenaient environ 72% de carbone, 8% d'hydrogène, 5% d'azote et 18% d'oxygène. Avec ces valeurs, le PCI n'a pas dépassé 40 MJ/kg. De plus, l'utilisation de la boue primaire avec d'autres biomasses à travers le processus de co-LHT n'a pas vraiment amélioré la valeur énergétique des bio-huiles, par rapport aux résultats de la LHT. La meilleure qualité des bio-huiles a été obtenue à partir de la LHT de la boue primaire avec 39,99 MJ/kg, ce qui est inférieur à celui du pétrole, 42,75 MJ/kg.

Tableau 2. L'analyse élémentaire et le PCI des bio-huiles produites de la LHT et de la co-LHT

Analyse élémentaire et PCI		Biomasses					
		Boue primaire	<i>Spirulina platensis</i>	Poudre Buffalo	FRASS	Fumier de porc	Paille de riz
C%	LHT	75.06	66.94	72.32	71.50	70.88	72.01
	Co-LHT*	N.R.	68.56	69.70	67.34	65.75	66.44
H%	LHT	11.31	9.44	9.86	8.27	7.89	7.16
	Co-LHT*	N.R.	9.59	9.70	8.74	8.83	8.93
N%	LHT	4.07	5.84	5.56	6.64	3.34	2.08
	Co-LHT*	N.R.	2.46	3.98	3.66	3.22	3.81
O% *	LHT	9.56	17.78	12.26	13.34	17.89	18.75
	Co-LHT*	N.R.	19.39	16.62	20.26	22.20	20.82
HHV (MJ/kg)	LHT	39.99	33.06	36.48	33.80	32.02	31.31
	Co-LHT*	N.R.	33.53	34.58	31.74	30.98	31.61

N.R.: non réalisée

*co-HTL avec boue primaire

Globalement, les processus de co-LHT ont entraîné une augmentation du rendement en biochar à plus de 19 %. De plus, une phase aqueuse acide riche en composés organiques a été obtenue, et la composition du biogaz comprenait des hydrocarbures, du CO, du CO₂ et de l'H₂.

MOTS-CLES DU THEME

Biomasse, Liquéfaction hydrothermale, co-Liquéfaction hydrothermale.

MOTS-CLES LIBRES

Résidu, Caractérisation complète de toutes les phases, Séparation des bio-huiles en huiles et asphaltènes

REFERENCES

- Dong, S., Liu, Z., Yang, X., 2023, Hydrothermal liquefaction of biomass for jet fuel precursors: A review, *Chinese Chemical Letters*, 109142, <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.109142>
- Hao, B., Yang, W., Wang, Y., Xu, D., Kapusta, K., et Guo, Y., 2022, Hydrothermal liquefaction of municipal sludge: *Coupling effects of temperature and time on nitrogen migration*, 165: 105562–105562, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105562>
- Iqbal, A., Noreen, N., Imran, M., Francisco Alves, J. L., da Silva, J. C. G., et Badshah, S. L., 2023, Valorization of the biomass of *Rhizoclonium hookeri* through slow pyrolysis and its thermokinetic investigation for bioenergy potential, *Biomass and Bioenergy*, 168: 106690, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106690>

Intensification de la production d'hydrogène par couplage fermentation sombre/nanofiltration

Gustavo TOTTOLI^{1,2}, Sylvain GALIER¹, Hélène ROUX-de BALMANN¹ et Eric TRABLY²

¹ *Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France.*

² *INRAE, Univ Montpellier, LBE, France*

gustavo.machado-tottoli-ferreira@univ-tlse3.fr

RESUME

Un vecteur prometteur pour la transition énergétique, l'hydrogène (H₂) est reconnu pour sa haute densité énergétique ainsi que sa combustion dite « propre », ne produisant que de l'eau. Toutefois, les méthodes conventionnelles de production d'hydrogène reposent largement sur les combustibles fossiles. Une alternative à faible teneur en carbone est l'hydrogène biologique (Bio-H₂) produit par fermentation sombre (FS) à partir des biodéchets. La FS utilise des microorganismes anaérobies pour décomposer des substrats organiques en composés plus simples, y compris H₂, CO₂, et des acides organiques (AO).

Cependant, il a été montré qu'une accumulation des AOs, notamment l'acétate, le butyrate, et le lactate à partir de concentrations de 50 mM dans les milieux de fermentation, pouvait limiter la production d'H₂ par Noguier et al. en 2022. Pour lever cette limitation, une étape de nanofiltration (NF) peut être ajoutée en aval de la FS afin d'en extraire les AOs, réduisant ainsi leur accumulation et leur effet inhibiteur dans la fermentation. De plus, des acides carboxyliques de faibles poids moléculaires comme l'acétate peuvent servir de substrat pour des procédés d'électrolyse microbienne de production de Bio-H₂ comme récemment suggéré par Magdalena et al. en 2023. De par son caractère sélectif vis-à-vis des AOs, la nanofiltration permet de modifier la composition du milieu de fermentation par Zhu et al. en 2021. La NF peut aussi réduire le stress induit par l'accumulation d'acides organiques sur les microorganismes fermentaires. L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité du couplage entre procédé de fermentation sombre et de nanofiltration afin d'optimiser la production d'hydrogène à partir de biodéchets.

Les résultats présentés sur le Tableau 1 indiquent la production d'hydrogène en mL d'H₂ cumulé ainsi que la composition des acides organiques en fin de fermentation pour trois tests différents effectués sur glucose comme substrat. Ces résultats indiquent une variabilité tant dans la production cumulée d'H₂ que dans la composition des acides organiques en fin de fermentation.

Tableau 1. Production d'hydrogène par fermentation et composition finale du milieu de fermentation.

	H ₂ cumulé (mL)	Proportion mol acétate (%)	Proportion mol butyrate (%)	Proportion mol lactate (%)	Concentration totale AO (mM)
Test 1	144,00	82,91	17,09	0	45,47
Test 2	243,02	11,12	62,57	30,33	47,58
Test 3	258,34	15,46	84,54	0	34,53

La variabilité de la composition en acides organiques observée dans les milieux de fermentation met en évidence la nécessité d'évaluer les performances de la NF face à des effluents de FS de compositions variées. Pour cela, des expériences avec des solutions synthétiques d'acétate, butyrate, et lactate ont été réalisées. Le caractère sélectif de la NF est évalué à partir du facteur de séparation calculé par l'équation 1.

Ce facteur mesure un enrichissement en comparant les proportions du composé A (p_A) par rapport au composé B (p_B) dans le perméat, relativement à leurs proportions dans l'alimentation. La Figure 1 présente la variation du facteur de séparation acétate/butyrate en fonction du flux de filtration dans un milieu ternaire, incluant également le lactate, pour différentes proportions d'alimentation.

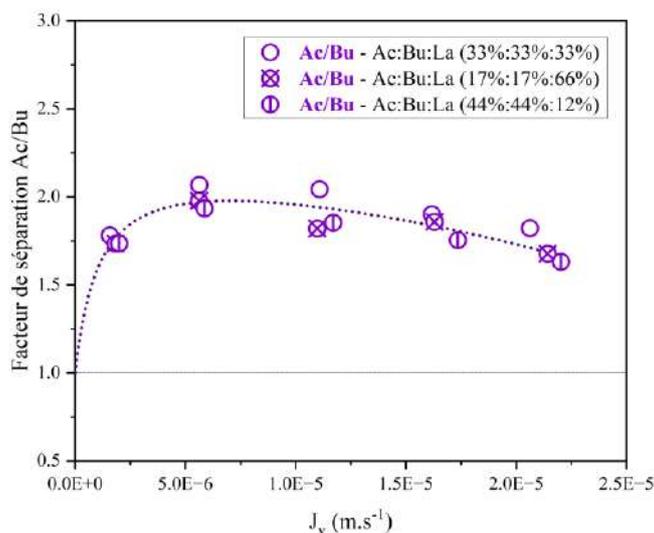


Fig. 1 Facteur de séparation binaire acétate/butyrate en mélange avec lactate à une concentration totale 150 mM et pH 8. Cellule de filtration agitée « dead-end » équipée d'une membrane polymérique NF270 (Dow FilmTec).

Les résultats montrent que le facteur de séparation ne varie pas significativement avec différentes proportions d'alimentation. Dans ces conditions, le caractère sélectif de la NF est donc indépendant de la composition du milieu. Cette robustesse de la nanofiltration supporte la faisabilité du couplage FS et NF. Les perspectives pour ce travail incluent l'utilisation des effluents de fermentation réels en nanofiltration ainsi que l'effet du pH sur le facteur de séparation.

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie, bio procédés, Génie des procédés pour l'agroalimentaire.

MOTS-CLES LIBRES

Fermentation sombre, hydrogène biologique, inhibition par acides, nanofiltration, facteur de séparation.

REFERENCES

- Noguer, M. C., Escudié, R., Bernet, N., & Eric, T. (2022). Populational and metabolic shifts induced by acetate, butyrate and lactate in dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(66), 28385-28398. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.163>
- Magdalena, J. A., Pérez-Bernal, M. F., Bernet, N., & Trably, E. (2023). Sequential dark fermentation and microbial electrolysis cells for hydrogen production: Volatile fatty acids influence and energy considerations. *Bioresource Technology*, 374, 128803. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128803>
- Zhu, Y., Galier, S., & Roux-de Balmann, H. (2020). Nanofiltration of solutions containing organic and inorganic salts: Relationship between feed and permeate proportions. *Journal of Membrane Science*, 613, 118380. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118380>

Combined fungal and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass for biogas production enhancement: effect of pretreatment order and fungal strains

Shruthi MEENAKSHISUNDARAM¹, Vincenzo CALCAGNO^{1,2}, Claire CEBALLOS¹, Antoine FAYEULLE¹, Estelle LÉONARD¹, Virginie HERLEDAN², Jean-Marc KRAFFT², Yannick MILLOT², Xiaojun LIU¹, Claude JOLIVALT² and André PAUSS¹

¹TIMR, Université de technologie de Compiègne, Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale, France

²LRS, Sorbonne Université, CNRS, France

shruthi.meenakshisundaram@utc.fr

ABSTRACT

Combining fungal and chemical pretreatment has been shown to reduce the drawbacks of sole pretreatment while improving biofuel yields. White rot fungi are well known for their unique oxidative enzyme system, which is capable of mineralizing lignin. However, their uncertainty of performance and long reaction time make them limited in their application. Therefore, combining fungal with Fenton pretreatment, which is a type of reaction used naturally by the fungi to oxidize the biomass, could help to improve the efficiency of the fungal pretreatment. Therefore, in this project, the efficiency of combined white rot fungal and Fenton pretreatment to improve the methane production from wheat straw is assessed against sole fungal pretreatment. The efficiency of two different fungi strains and the order of the sequential pretreatment is also evaluated.

Sole fungal pretreatment (FP) was studied using two strains of *Pleurotus ostreatus*, namely PO3 and HK35. The efficiency of combined pretreatment was evaluated for both orders of sequential pretreatment, namely fungal followed by chemical pretreatment (FP+CP) and chemical followed by fungal pretreatment (CP+FP). The chemical pretreatment was carried out using low-level Fe²⁺ and H₂O₂ at pH 3 for the Fenton reaction to occur. The biomethane potential (BMP) test was carried out in an Automatic Methane Potential Test System-II (AMPTS, BPC, Sweden). A systematic study of physicochemical changes before and after pretreatment was carried out using various techniques such as scanning electron microscopy (SEM), Simons' staining, elemental analysis (CHNSO), attenuated total reflectance (ATR), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and thermogravimetric analysis (TGA).

From Figure 1, it can be observed that sole fungal pretreatment (FP) with PO3 was seen to improve the biomethane yield by 27.5%, whereas there was no improvement when treated with the HK35 strain. Therefore, even though PO3 and HK35 are two different strains of the same species, *Pleurotus ostreatus*, there is a difference in their efficiency in degrading biomass and improving the BMP. However, subsequent chemical pretreatment (FP+CP) helped to improve the BMP for the HK35 strain by 22.6%. For both strains, the chemical followed by fungal pretreatment (CP+FP) was less efficient than the converse order of pretreatments. This is because when Fenton pretreatment (CP+FP) is carried out first, carbohydrates are made more bioavailable for subsequent fungal pretreatment. Fungi use the readily available carbohydrates as a carbon source for their growth and fruiting and therefore, a lesser substrate quantity is available for conversion to biogas. This resulted in the formation of a fruiting body in CP+FP samples. Therefore, the order of pretreatments in combined pretreatment and the strain of fungi used plays an important role in the improvement of methane yield. The first derivative of the thermogravimetric analysis (TGA) curve over temperature can be used to obtain the biomass composition (as shown in Table 1) by deconvolution using an asymmetrical Gaussian function. The relative lignin content is seen to decrease after pretreatment, while hemicellulose content increases. Overall, the relative percentage of polysaccharides (cellulose and hemicellulose) is seen to be higher for the PO3 strain, which could explain the higher BMP obtained as compared to HK35.

This work was funded by the French Ministry of Higher Education, Research, and Innovation (MESRI) and the initiative of "Maîtrise des systèmes technologiques sûrs et durables" of the Alliance Sorbonne Université.

MOTS-CLES DU THEME

Bioprocédés, biocarburant, nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES

Méthanisation, biogaz, paille, prétraitement fongique, prétraitement physico-chimique.

FIGURES

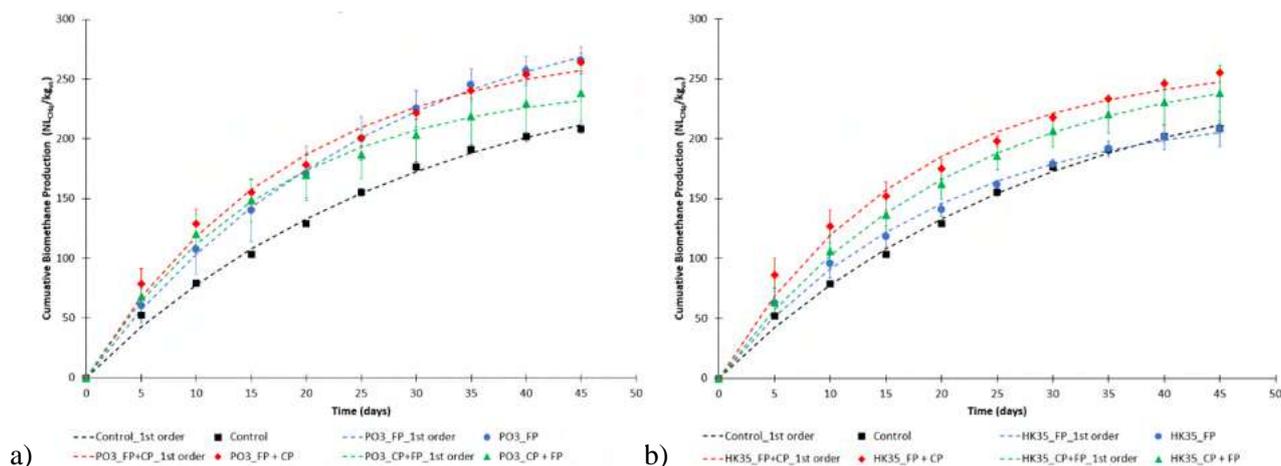


Fig. 1. Cumulative biomethane production over time and its modeling for sole fungal pretreatment and combined fungal and chemical pretreatment of straw for the (a) PO3 and (b) HK35 strain.

Tableau 1. Composition of control and pretreated straw obtained using DTG deconvolution.

Sample name	% Moisture	% Hemicellulose	% Cellulose	% Lignin	% Residual Weight
Control	3.69	19.66	31.54	28.44	16.67
PO3_FP	3.29	25.72	32.21	21.95	16.82
PO3_FP+CP	2.28	31.11	34.48	21.80	10.34
PO3_CP+FP	2.15	30.31	30.36	19.80	17.37
HK35_FP	3.93	22.40	31.29	20.61	21.77
HK35_FP+CP	3.26	31.91	30.76	18.76	15.32
HK35_CP+FP	2.74	28.85	27.78	20.70	19.92

Stockage du CO₂ par précipitation de carbonates de calcium induite par voie biologique

Morgane CARRIER¹, Matthieu PEYRE-LAVIGNE², Simon Dubos¹, Myriam Mercade¹, Pascale Lepercq¹,
Claire DUMAS¹ et Mathieu SPERANDIO¹

¹TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, France

²CRITT GPTE, France

mcarrier@insa-toulouse.fr

RESUME

Ce projet vise à explorer le potentiel de microorganismes photosynthétiques, les bactéries phototrophes anoxygéniques sulfureuses (APSB), pour le traitement et la valorisation du CO₂ et de H₂S d'effluents industriels ou du biogaz. En effet, par leur métabolisme autotrophe, les APSB présentent l'avantage d'oxyder H₂S sous forme de sulfate et d'utiliser le CO₂ comme source de carbone, en induisant des conditions favorables à la précipitation des carbonates (Fig. 1.). La bioprécipitation des carbonates est un processus naturel, qui une fois amplifié dans un BioRéacteur Anaérobie Phototrophique (PAnBR), pourrait permettre l'utilisation du CO₂ comme source de carbone, tout en le stockant de manière stable et durable. Ce bioprocédé pourrait alors être considéré comme une NETP (Negative Emission Technologies and Practices) (Cobo et al., 2022).

Pour se faire, l'étude s'est portée dans un premier temps sur la précipitation abiotique des carbonates de calcium, d'un point de vue expérimental et numérique. Des expériences de précipitation ont été réalisées avec différentes conditions abiotiques similaires à celles nécessaires à la croissance des APSB (milieu nutritif complexe, pH alcalin, différents indices de saturation). Des données ont ainsi pu être récupérées sur la cinétique de précipitation et les formes cristallines obtenues, permettant la conception d'un modèle sur le logiciel Aquasim. Ce modèle prend en compte les différentes réactions de précipitation, les polymorphes formés, ainsi que d'autres précipités qui pourraient venir parasiter la précipitation des carbonates de calcium, comme les phosphates de calcium.

Dans un second temps, l'étude s'est concentrée sur les conditions de culture des APSB. Des batchs de culture de la souche pure *Allochromatium vinosum* ont été menés en fioles sacrificielles de 20mL exposées à de la lumière infrarouge (LED), afin d'obtenir des données sur leur cinétique de croissance. Le carbone inorganique, les espèces soufrées réduites, les sulfates, les ions ammonium, la DCO, la densité optique et le pH ont été mesurés pour suivre la croissance et l'activité photoautotrophe de *A.vinosum*. En parallèle, un modèle numérique a été développé pour représenter la croissance des APSB sur différents substrats soufrés (H₂S, S⁰, S₂O₃²⁻). La consommation de ces substrats impacte le pH, donc la précipitation, ce qui en fait des paramètres clés de cette étude. Le modèle a été calibré à partir de données de la littérature (Egger et al., 2020; Franz et al., 2009; Hidayati, 1998). Il a ensuite été complété avec les résultats des batchs. Grâce aux résultats expérimentaux et au modèle, des expériences de sélection de l'activité photoautotrophe des APSB ont été conçues et réalisées en fioles et PAnBR à partir d'eaux usées.

Le modèle de précipitation permet une bonne prédiction des cinétiques de précipitation des carbonates de calcium dans nos conditions, et le modèle de croissance des APSB a été raisonnablement calibré. En effet, le modèle de croissance, bien que calibré avec les données d'une seule publication, permet également de représenter les résultats des deux seules autres publications trouvées (Fig. 1.). Les deux modèles ont donc été couplés. Concernant la culture de *A.vinosum*, un taux de croissance de 0,09h⁻¹ a été trouvé dans nos conditions, ce qui est proche des valeurs trouvées dans la littérature qui sont de 0,098h⁻¹ (van Gernerden, 1968) et 0,086h⁻¹ (Egger et al., 2020). La consommation des espèces soufrées était également similaire à ce qui est renseigné dans la littérature, et nos analyses ont permis de considérer et représenter plus de paramètres comme

la DCO ou la consommation de nutriments (N, P). L'impact des espèces soufrées consommées sur le pH a aussi été mieux compris et pris en compte dans le modèle.

Le modèle couplé adapté avec ces paramètres permet de définir des conditions adéquates pour sélectionner et cultiver des APSB tout en maximisant la bioprécipitation des carbonates de calcium dans un PAnBR continu. Quelques expériences ont été construites pour tester ces hypothèses et évaluer la faisabilité de ce bioprocédé. Certaines sont actuellement en cours. À notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel modèle global est proposé pour la croissance autotrophe des APSB et la bioprécipitation des carbonates.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet, Bio procédés, Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLES LIBRES

Bactéries pourpres sulfureuses, Bioprécipitation, Bioréacteur Anaérobie Phototrophique, Traitement du soufre, Modélisation.

FIGURES

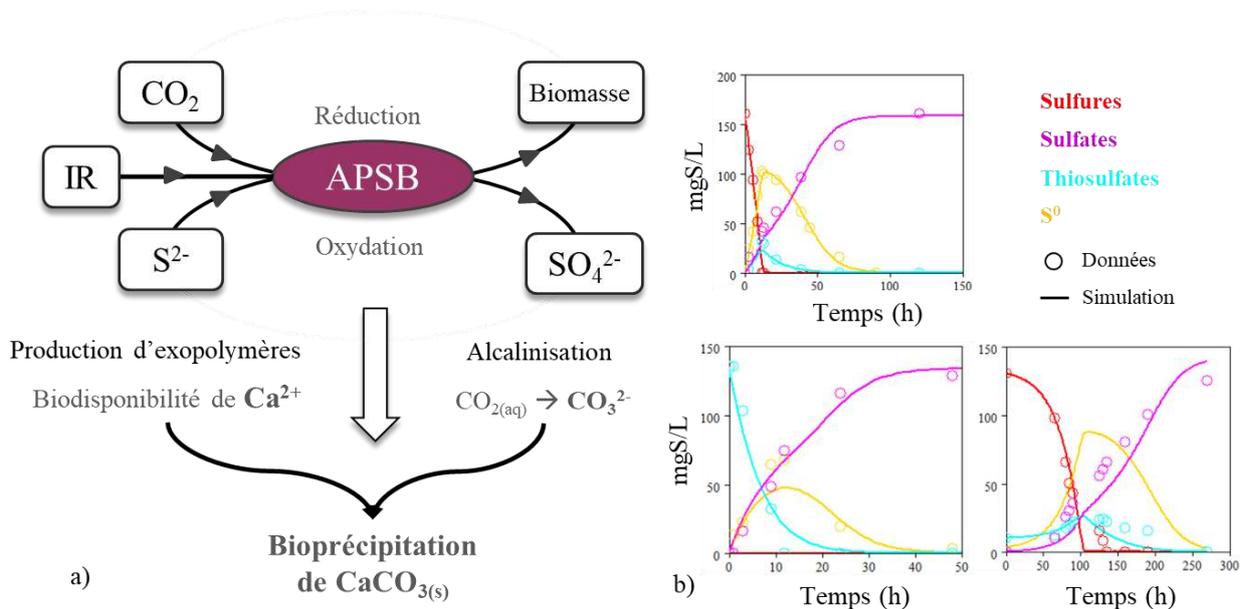


Fig. 1. a) Métabolisme des APSB et conditions favorables à la précipitation des carbonates de calcium, b) Modélisation de la consommation des substrats soufrés sur Aquasim basée sur trois publications

REFERENCES

- Cobo, S., Negri, V., Valente, A., Reiner, D.M., Hamelin, L., Mac Dowell, N., Guillén-Gosálbez, G., 2022. Sustainable scale-up of negative emissions technologies and practices: where to focus. *Environ. Res. Lett.* <https://doi.org/10.1088/1748-9326/acacb3>
- Egger, F., Hülsen, T., Tait, S., Batstone, D.J., 2020. Autotrophic sulfide removal by mixed culture purple phototrophic bacteria. *Water Research* 182, 115896. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115896>
- Franz, B., Gehrke, T., Lichtenberg, H., Hormes, J., Dahl, C., Prange, A., 2009. Unexpected extracellular and intracellular sulfur species during growth of *Allochromatium vinosum* with reduced sulfur compounds. *Microbiology* 155, 2766–2774. <https://doi.org/10.1099/mic.0.027904-0>
- Hidayati, D.T., 1998. Feasibility study of a biological process for treating sour natural gas using photosynthetic bacteria (Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of science in petroleum engineering). New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico.
- van Gemerden, H., 1968. Growth measurements of *Chromatium* cultures. *Archiv. Mikrobiol.* 64, 103–110. <https://doi.org/10.1007/BF00406968>

Vers la modélisation de l'extrusion bi-vis pour la bioraffinerie des biomasses ligno-cellulosiques et l'obtention d'agromatériaux

Trystan DOMENECH¹, Françoise BERZIN¹, Philippe EVON², Guadalupe VACA-MEDINA², Virginie VANDENBOSSCHE², Laure CANDY³, Johnny BEAUGRAND⁴, **Guy DELLA VALLE⁴** et Magdalena KRISTIAWAN⁴

¹ Fractionnement des Agro-Ressources & Environnement (FARE), Université de Reims Champagne-Ardenne, INRAE, France

² Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA), Université de Toulouse, INRAE, Toulouse INP, France

³ Centre d'Application et de Traitement des Agroressources (CATAR), Toulouse INP, France

⁴ Biopolymères, Interactions & Assemblages (BIA), UR1268 INRAE, France

Guy.della-valle@inrae.fr

RESUME

De par son aptitude à fournir un traitement thermo-mécanique intense, en continu, à des matières concentrées, et par sa faible production d'effluents, l'extrusion bi-vis est un procédé fréquemment rencontré dans la bioraffinerie. Elle peut être appliquée à une grande variété de matières premières, par exemple pour la structuration de matériaux bio-composites (Uitterhaegen et al., 2018; Berzin et al., 2017), le raffinage des biomasses par fractionnement Liquide/Solide (L/S) (Li et al., 2022), et l'extraction de biopolymères d'intérêt à partir de déchets des IAA (Ralet et al., 1993). Ses potentialités en tant qu'un extracteur L/S continu ont été mises en évidence sur des machines de tailles différentes pour couvrir des plages de débit allant de 1 à 200 kg/h de matière sèche, tout en valorisant les deux fractions ainsi générées, le filtrat (extrait liquide), en tant que biomolécules pour des domaines divers (alimentation, énergie, cosmétique, etc.) et l'extrudat (fraction solide résiduelle riche en fibres), pour la mise en forme d'agro-matériaux (Evon et al., 2018; Vandebossche et al., 2019).

En raison de la complexité des matières premières et de la méconnaissance des mécanismes mis en œuvre, il est difficile de prévoir ses variables de sortie (VS : énergie mécanique spécifique EMS, perte de charge, température de la matière, etc) en fonction des variables d'entrée (VE : propriétés des matières premières, conditions opératoires et configuration d'extrudeuse), et, *a fortiori*, de relier ces variables à des critères de qualité, qui sont spécifiques à chaque application (Fig. 1). De ce fait, l'utilisation de l'extrusion bi-vis et le développement d'applications en bioraffinerie font largement appel aux connaissances et au savoir-faire des équipes de recherche, et reposent essentiellement sur des démarches empiriques, en milieu industriel.

Par ailleurs, une approche reposant sur un modèle 1D d'écoulement de la matière, à base de biopolymères, considérée comme un fluide visqueux homogène, au sein d'une extrudeuse bi-vis, conduit à de bonnes prévisions des variables physiques (ou VS) qui régissent la transformation de la matière, dès lors que son comportement rhéologique est correctement appréhendé (Della Valle et al, 1993 ; Berzin et al., 2010). La qualité du matériau extrudé peut ensuite être prédite si des relations entre les propriétés qui la définissent et les VS ont été préalablement établies, comme dans le cas de produits céréaliers et des légumineuses (Kristiawan et al., 2022), ou de nano-fibrilles de cellulose (Rol et al., 2020).

Après un tour d'horizon des possibilités offertes par ce procédé en bioraffinerie, cette présentation s'efforcera de montrer sous quelles hypothèses tester ce modèle mécanique simple, afin d'établir sa pertinence pour ces différentes applications impliquant des milieux hétérogènes, et ainsi de déterminer les lacunes de connaissances qui limitent son utilisation en tant qu'outil de prévision de la qualité des produits extrudés en bioraffinerie. A terme, il s'agit de proposer une démarche générique (Fig. 1), par l'extension du modèle initial, au fractionnement L/S des biomasses lignocellulosiques en extrusion bi-vis.

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie ; chimie du végétal; Nouveaux matériaux ; biosourcé, végétal, déchet; Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée

MOTS-CLES LIBRES

Modèle mécanique; Filtre; Liquide/Solide; Qualité; Rhéologie.

FIGURE

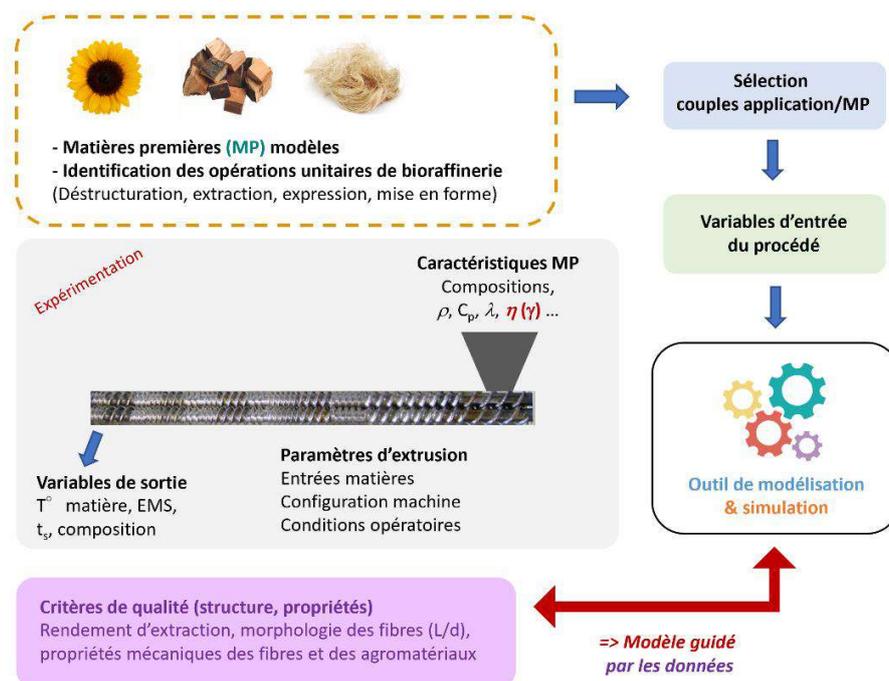


Fig. 1. Schéma de principe de la modélisation de l'extrusion bi-vis pour la bioraffinerie

RÉFÉRENCES

- Berzin, F., Beaugrand, J., Dobosz, S., Budtova, T. and Vergnes, B., 2017, Lignocellulosic fiber breakage in a molten polymer, *Composites Part A-Applied Science and manufacturing*, 101: 422-431 <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.009>
- Berzin, F., Tara, A., Tighzert, L. and Vergnes, B., 2010, Importance of Coupling Between Specific Energy and Viscosity in the Modeling of Twin Screw Extrusion of Starchy Products, *Pol.Eng. Sci.*, 50: 1758-66, DOI 10.1002/pen.21702
- Della Valle G., Barrès C., Plewa J., Tayeb J., and Vergnes B., 1993, Computer simulation of starchy products transformation by twin screw extrusion, *J. Food Eng.*, 19: 1-31, [doi.org/10.1016/0260-8774\(93\)90059-S](http://doi.org/10.1016/0260-8774(93)90059-S)
- Evon, Ph., Vandebossche, V., Candy, L., Pontalier, P.Y. and Rouilly, A., *Twin-screw extrusion: a key technology for the biorefinery. Biomass extrusion and reaction technologies: principles to practices and future potential* (1st Edition), American Chemical Society, ACS Symposium Series, eBooks, Ayoub, A. and Lucia, L. Eds, 2018, pp 25-44.
- Kristiawan, M., Della Valle, G. and Berzin, F., 2022, Extrusion simulation for the design of cereal and legumes foods. *Foods Special Issue « Food Rheology and Applications in Food Product Design »*, 11, 1780. <https://doi.org/10.3390/foods11121780>
- Li, J., Evon, Ph., Ballas, S., Khai Trinh, H., Xu, L., Van Poucke, C., Van Drogenbroeck, B., Motti, P., Mangelinckx, S., Ramirez, A., Van Gerrewey, T. and Geelen, D., 2022, Sunflower Bark Extract as a Biostimulant Suppresses Reactive Oxygen Species in Salt-Stressed Arabidopsis, *Frontiers in Plant Science - Plant Abiotic Stress*, 13: 837441, DOI10.3389/fpls.2022.837441
- Ralet, M-C., Della Valle, G. and Thibault, J-F., 1993, Raw and extruded fibre from pea hulls, *Carb. Polymers* 20: 17-23, DOI10.1016/0144-8617(93)90028-3
- Rol, F., Vergnes, B., El Kissi, N. and Bras, J., 2020, Nanocellulose Production by Twin-Screw Extrusion: Simulation of the Screw Profile To Increase the Productivity, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8: 50-59, DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01913
- Uitterhaegen, E., Burianová, K., Ballas, S., Véronèse, T., Merah, O., Talou, T., Stevens, C.V., Evon, Ph. and Simon, V., 2018, Characterization of volatile organic compound emissions from self-bonded boards resulting from a coriander biorefinery, *Industrial Crops and Products*, 122: 57-65, doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.050
- Vandebossche, V., Candy, L., Evon, Ph., Rouilly, A. and Pontalier, P.Y., *Green Food Processing Techniques: Preservation, Transformation and Extraction*, Elsevier, Chemat, F. and Vorobiev, E. Eds, 2019, pp. 289-314.

Analyse environnementale de l'intégration partielle des cendres de chaufferie biomasse dans les bétons durables

Hayet DJELAL, Reynald LHERBIER Soufiane RHALLABI et Lise SWERTVAEGER

Unilasalle-Ecole des Métiers de l'Environnement, Cyclann, Campus de Ker Lann, 35 170 Bruz, France

hayet.djelal@unilasalle.fr

CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Dans le cadre de la Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC) (<https://www.ecologie.gouv.fr/strategie-nationale-bas-carbone-snbc>), la neutralité carbone devrait être atteinte en 2050. Les chaufferies biomasse, système de réseau de chaleur alimenté par des matières végétales, permettant d'approvisionner des communes en énergie, devraient permettre d'atteindre cet objectif. Le réseau de chaleur issu des chaudières biomasse s'est développé sur presque 1700 km de réseau entre 2009 et 2015. Cela s'explique par les politiques du gouvernement à favoriser la mise en place d'installations durables, notamment auprès des collectivités (Biomasse énergie, 2020). Le bois-énergie est la première énergie renouvelable produite en France et devient un enjeu majeur du développement durable (ADEME, 2019). Toutefois, une chaufferie biomasse génère des cendres, cendres sous-foyer (CSF) et cendres volantes (CV) en quantité non négligeable. Les cendres peuvent être stockées dans des installation de stockage de déchets ou être valorisées en épandage agricole ou dans le bâtiment et les travaux publics (BTP). Justement, l'incorporation des cendres dans les matériaux de construction serait un atout pour la réduction de l'empreinte carbone de la chaîne de valeur cycle de vie du bâtiment. En effet, cette dernière représente 153 Mt CO₂ en 2019, soit 25% des 605 Mt de CO₂e de l'empreinte carbone des Français en 2019. Or, cet empreinte carbone doit passer de 153 à 96 Mt eq CO₂ en 2030 puis à 16 Mt eq CO₂ en 2050, représentant une diminution de près de 90% entre 2019 et 2050 (<https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/8-3-Empreinte-carbone.pdf>). Du point de vue du cycle de vie et compte tenu du calendrier d'atténuation, la question de la réduction des émissions intrinsèques de gaz à effet de serre (GES) retient l'attention des pouvoirs publics. Dans un béton c'est le ciment qui est responsable de la majorité de l'impact sur le changement climatique, il est donc important de le réduire. Dans le ciment c'est le clinker qui est responsable des émissions de CO₂. Le clinker peut être justement substitué par des cendres de chaufferies biomasse (Ferraille et al, 2022). La technologie de combustion à lit fluidisé favorise la production de cendres volantes (90%), constitué de 95% de sable (Schlupp et al, 2023). L'objectif principal de cette analyse est d'estimer la pertinence environnementale de l'intégration de cendres de chaufferie biomasse à lit fluidisé dans la formulation de béton.

METHODOLOGIE DE L'ETUDE

Une analyse environnementale d'un procédé, basée sur l'analyse cycle de vie (ACV) a été réalisée. Il s'agit d'un procédé d'intégration de cendres issues de la chaufferie biomasse de Lens (62) fonctionnant en lit fluidisé dans la préparation de béton en substitution au sable. Les données ont été récupérées auprès du Laboratoire LGCge de l'IUT de Béthune, Université de l'Artois (62) (essais de faisabilité de substitution partielle du sable par les cendres), et Biallais Industrie (62) (essais à l'échelle industrielle). L'unité fonctionnelle choisie est de 1 m² de paroi de bloc de béton assurant la fonction de mur porteur, avec une durée de vie typique de 100 ans. Les données de fabrication du bloc de béton (formulation, énergie) sont issues d'entretiens et de visites chez l'industriel Biallais Industries. Le logiciel utilisé est SimaPro et la base de données utilisée est Ecoinvent, la méthode de caractérisation utilisée est la méthode "Environmental Footprint". Les impacts environnementaux étudiés sont : changement climatique, destruction de la couche d'ozone, radiations ionisantes, utilisation des terres, utilisation de ressources (énergie et minerais). Trois scenarii ont été étudiés (55% CSF, 75% CSF et 55% de cendres (85% CSF + 15% CV) avec une comparaison avec un témoin (sans intégration de cendres).

RESULTATS ET CONCLUSION

Les travaux présentés ici ont eu pour but d'évaluer l'impact environnemental de l'application de cendres sous-foyer issus d'un lit fluidisé d'une chaufferie biomasse en substitution du sable pour la production de béton durable. Il faut noter que l'allocation de cendres de bois par rapport à la production d'énergie est si faible qu'elle peut être négligeable (Dufossé et al, 2021). Les principaux résultats sont consignés dans la Fig. 1.

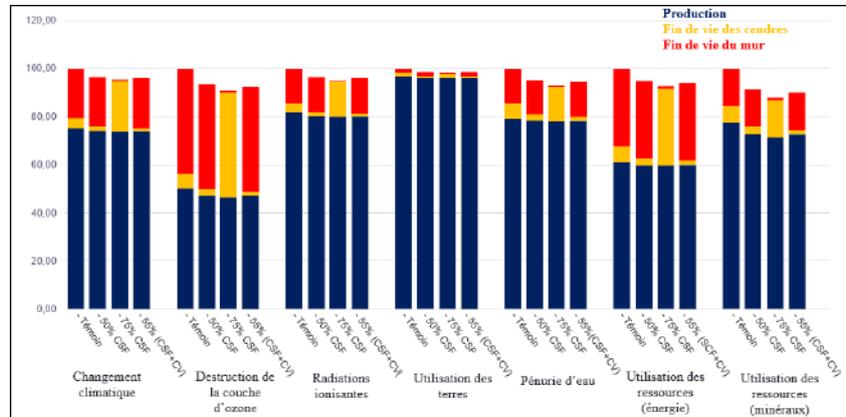


Figure 1 : Comparaison des scénarios avec les principaux contributeurs à l'impact

Les impacts environnementaux étudiés montrent globalement un bénéfice positif. Le procédé permettrait principalement une meilleure préservation de la couche d'ozone et une réduction de la tension sur la ressource minière. L'analyse Cycle de Vie montre que le principal contributeurs tout scénario confondu est la phase de production du mur. Le scénario le moins contributeur est celui qui intègre 75% de cendres sous-foyer. L'intégration des cendres de chaufferies biomasse à lit fluidisé, dans la préparation de béton permet la valorisation d'un co-produit d'un procédé de production d'énergie décarbonée.

Mots-clés : chaufferie biomasse ; lit fluidisé ; valorisation cendres ; béton durable ; étude environnementale.

REFERENCES

<https://www.ecologie.gouv.fr/strategie-nationale-bas-carbone-snbc> (consulté le 20 novembre 2023).

Biomasse énergie. Ministères Écologie Énergie Territoires (2020) <https://www.ecologie.gouv.fr/biomasse-energie>. (Consulté le 10 novembre 2023).

<https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/8-3-Empreinte-carbone.pdf> (consulté le 22 février 2024).

ADEME. Chaufferies biomasse et émissions atmosphériques, 2019. <https://www.bioenergie-promotion.fr/wp-content/uploads/2019/02/synthese-chaufferies-biomasse-emissions-atmospheriques-2019.pdf> (Consulté le 10 novembre 2023).

Dufossé, K., Marie-Charlotte, M., Augiseau, V., Henrion, T. and Djelal, H., 2022, Quantification and Environmental Assessment of Wood Ash from Biomass Power Plants: Case Study of Brittany Region in France », *Sustainability*, 14, 99, <https://doi.org/10.3390/su14010099>.

Feraille, A., Desbois, T. and Saade, M., 2022, L'ACV dans le domaine de la construction : le cas du matériau béton, *Academic Journal of Civil Engineering*, 40(2), 1-12.

Schlupp, F., Page, J., Djelal, C. and Libessart, L., 2023 Use of biomass bottom ash as granular substitute in mortar, *Journal Building Engineering* 75, 106927, <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.106927>.

REMERCIEMENTS

Les travaux ont été conduits dans le cadre du projet BIOGRAFIC (Valorisation des cendres de BIOMasse en tant que GRANulats et Filler dans des blocs de Construction) financé par l'ADEME Graine 2021-2024. Les auteurs souhaitent remercier l'ADEME pour le support financier. Ils remercient également, le Laboratoire LGCge de l'IUT de Béthune, Université de l'Artois (62) et Biallais Industrie (62) partenaires du projet pour les informations délivrées, nécessaires à cette étude.

Optimisation de l'accumulation de paramylons dans les microalgues *Euglena gracilis* pour la production de nouveaux matériaux

Visakha WU¹, Eric LEROY¹, Guillaume COGNE¹ et Jeremy PRUVOST¹

¹Nantes Université, UMR 6144 GEPEA, France

Suvanna-visakha.wu@univ-nantes.fr

RESUME

Euglena gracilis est un protiste photosynthétique qui a suscité un débat sur sa taxonomie en raison de son génome chimérique, qui présente à la fois des caractéristiques de microalgue et de protozoaire. Contrairement à d'autres espèces de microalgues qui stockent le carbone sous forme d'amidon, les euglènes stockent les sucres sous forme de β -1,3-paramylon. Ces dernières années, des brevets ont été publiés pour revendiquer l'utilisation du paramylon comme résine biosourcée et autres biomatériaux (Feuzing et al., 2022). En outre, le paramylon a démontré des activités biologiques, telles que l'activité antitumorale, antimicrobienne et immunostimulante, ce qui rend le paramylon intéressant en tant que biomatériau pour des applications dans le domaine de la santé (Barsanti et al., 2022). Cependant, il existe un fossé problématique entre la recherche et l'industrialisation du paramylon, qui réside dans la production à grande échelle (Suzuki, 2017). Les études concernant la production intensive de paramylon se concentrent sur les conditions hétérotrophes, avec peu de cultures photoautotrophes et hétérotrophes, et encore moins de cultures sous le cycle solaire. Dans les bassins de culture ouverts à grande échelle, *Euglena gracilis* cultivée de manière hétérotrophe est vulnérable aux contaminants, même à un pH faible de 3. Par ailleurs, la culture photoautotrophe a été signalée comme ayant une faible teneur en paramylons.

Traditionnellement, le stress azoté est un facteur critique pour améliorer l'accumulation de sucre dans les microalgues. La privation d'azote incite les microalgues à donner la priorité au stockage du carbone, ce qui leur permet de prospérer dans des environnements pauvres en nutriments (Ferrel Ballestas et al., 2023). En combinant la culture par privation d'azote et l'étude des propriétés radiatives d'*Euglena gracilis*, il est possible de combler les lacunes de l'industrialisation du paramylon, notamment en ce qui concerne la culture en cycle solaire. Cette étude vise à optimiser la production de paramylon dans le cadre d'un cycle solaire en étudiant la corrélation entre la limitation de l'azote et la disponibilité de la lumière.

La première partie de cette étude a consisté à cultiver *Euglena gracilis* dans un photobioréacteur airlift avec différentes intensités lumineuses et disponibilités en azote afin d'étudier la réponse biologique de la souche en cas de privation d'azote. La deuxième partie de cette étude est la culture à différentes intensités lumineuses et taux de dilution pour prédire la productivité maximale de la biomasse qui sera mise en œuvre par la suite sur la culture en cycle solaire. La croissance et la composition de la biomasse, la capacité de photosynthèse, le contenu en paramylons, E_a (section transversale d'absorption spécifique des pigments individuels) ont été contrôlés. Les résultats ont ensuite été traités à l'aide d'une approche simplifiée de prédiction de la productivité développée par Pruvost et al. (2023). Le taux de dilution optimal et la prédiction de la productivité optimale de la biomasse ont ainsi été obtenus. Après avoir défini les conditions de culture optimales, la souche sera cultivée selon les conditions choisies avec un appauvrissement en azote couplé à un cycle solaire.

Les résultats préliminaires de l'étude montrent que la privation progressive d'azote induit une accumulation de paramylons. Nous avons obtenu une teneur en paramylon supérieure à 65 % dans une culture entièrement photoautotrophe, dépassant celle obtenue dans des conditions photohétérotrophiques (33 %). L'étude à venir définira les conditions de culture optimales et approfondira les résultats du cycle solaire couplé à la culture sous stress azoté.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux, biosourcé, bioprocédés.

MOTS-CLES LIBRES

Euglena gracilis, paramylon, biosynthèse, biomatériaux, culture de microalgue.

FIGURES

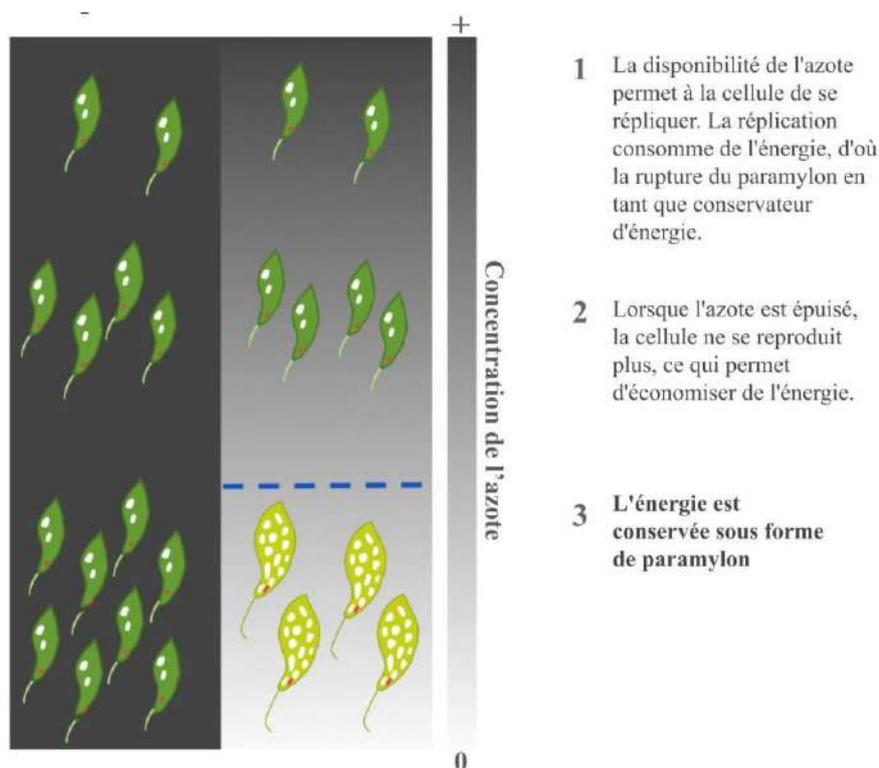


Fig. 1. Correlation entre l'accumulation de paramylons et la disponibilité de l'azote

REFERENCES

- Barsanti, L., Birindelli, L., & Gualtieri, P. (2022). Paramylon and Other Bioactive Molecules in Micro and Macroalgae. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(15), Article 15. <https://doi.org/10.3390/ijms23158301>
- Ferrel Ballestas, F. R., Titica, M., Legrand, J., Pilon, L., & Cogne, G. (2023). Prediction of the radiation characteristics and the light absorption rate of *Chlamydomonas reinhardtii* cultivated under a progressive nitrogen starvation and accumulating carbon reserves. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 309, 108708. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2023.108708>
- Feuzing, F., Mbakidi, J. P., Marchal, L., Bouquillon, S., & Leroy, E. (2022). A review of paramylon processing routes from microalga biomass to non-derivatized and chemically modified products. *Carbohydrate Polymers*, 288, 119181. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119181>
- Pruvost, J., Rasheed, R., Samhat, K., Kazbar, A., Aljabri, H., Dauchet, J., & Cornet, J. F. (2023). *A Simple New Approach Predicting How Microalgae Culture Systems Will Perform Under Sunlight and Artificial Light Conditions*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4618199>
- Suzuki, K. (2017). Large-Scale Cultivation of *Euglena*. In S. D. Schwartzbach & S. Shigeoka (Eds.), *Euglena: Biochemistry, Cell and Molecular Biology* (pp. 285–293). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54910-1_14

Méthode de sélection de solvants alternatifs pour l'extraction et la purification de mcl-PHA

Loïc PLETACHER, Amine CHARFI, Ridha MOSRATI et Joël BREARD

ABTE, Université de Caen-Normandie, France

loic.pletacher@unicaen.fr

RESUME

L'extraction de polymères à partir d'une biomasse bactérienne peut être réalisée à l'aide de différentes méthodes telles que la digestion enzymatique ou la disruption mécanique, mais celles basées sur les solvants restent les plus fréquemment utilisées en laboratoire et dans l'industrie comme expliqué par Wampfler, B en 2010. Les solvants chlorés tels que le chloroforme et le dichlorométhane ont été classiquement utilisés pour solubiliser les poly-hydroxyalcanoates (PHA), une matière au comportement plastique à la fois biosourcée et biodégradable. L'impact de ces solvants à la fois sur l'environnement et sur la santé humaine a conduit à la recherche de solvants alternatifs ou « verts » comme décrit par Chemat, F en 2019. Ces solvants alternatifs doivent non seulement avoir un impact moindre sur l'environnement et la santé humaine, ils doivent en outre avoir un impact limité sur la masse molaire, car certains peuvent provoquer une dégradation du polymère lors de l'extraction, phénomène notamment observé par Koller, M en 2013.

Dans cette étude, des solvants potentiels pour l'extraction de mcl-PHA ont été sélectionnés sur la base de leurs paramètres de solubilité, les paramètres du mcl-PHA étant déterminés par des méthodes prédictives et expérimentales. Les solvants ont ensuite été classés en fonction de leur empreinte environnementale (ACV) et de leur impact sur la santé humaine, mais également de leur point d'ébullition, ce dernier élément étant critique car une température trop élevée peut entraîner une dégradation du PHA. Certains de ces solvants ont ensuite été testés dans deux conditions, extraction au soxhlet ou à température ambiante. Les rendements, la pureté de l'extrait et l'importance de la perte de masse molaire (analysés par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie d'exclusion de taille) ont été comparés. Les paramètres de solubilité, les solvants potentiels pour la solubilisation et l'extraction et les propriétés du mcl et du scl-PHA tel que décrit dans la littérature ont ensuite été discutés.

Le mcl-PHA, un polymère amorphe et non cristallin contrairement au scl-PHA, est bien plus facile à solubiliser, une plus grande gamme de solvants peut donc être utilisée pour son extraction. En outre, il peut être solubilisé à température ambiante contrairement au scl-PHA. Cependant, de plus hautes températures d'extraction permettent d'obtenir des rendements plus élevés, en parallèle de temps d'extraction plus courts. L'extraction au soxhlet nécessitant la mise en ébullition du solvant, impose au polymère dans certains cas des températures élevées susceptibles de provoquer une perte en masse molaire. Ce résultat est notamment le cas pour certains solvants dits « verts » qui ont l'avantage d'être parfois biosourcés et moins toxiques, mais le désavantage d'avoir une température d'ébullition assez élevée comparée à des solvants classiques. Le 2-méthyl tétrahydrofurane et le méthoxycyclopentane sont deux exemples de solvants pouvant être produits à partir de matière lignocellulosique, moins toxiques que des solvants « classiques » et qui permettent des rendements d'extraction par soxhlet proche de 100% dès 15 minutes. Une perte en masse molaire est observée pour ces solvants, notamment lors d'exposition prolongée à de fortes températures. Cette perte en masse molaire est plus rare dans le cas d'extraction à température ambiante. En plus d'être moins contraignant à extraire, le mcl-PHA fond à une température bien inférieure à celle du scl-PHA et est moins visqueux, ce qui implique des utilisations différentes.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet ; bio procédés ; Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable.

MOTS-CLES LIBRES

mcl-PHA, solvants verts, extraction, purification, biopolymères.

RÉFÉRENCES

Wampfler, B. *et al.* (2010) 'Isolation and purification of medium chain length poly(3-hydroxyalkanoates) (mcl-PHA) for medical applications using nonchlorinated solvents', *Biomacromolecules*, 11(10), pp. 2716–2723. Available at: <https://doi.org/10.1021/bm1007663>.

Chemat, F. *et al.* (2019) 'Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects', *Molecules*, 24(16), p. 3007. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules24163007>.

Koller, M., Niebelschütz, H. and Braunegg, G. (2013) 'Strategies for recovery and purification of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] (PHA) biopolyesters from surrounding biomass', *Engineering in Life Sciences*, 13(6), pp. 549–562. Available at: <https://doi.org/10.1002/elsc.201300021>.

Extraction de colorants naturels assistée par CO₂ supercritique, comparaison aux procédés classiques et optimisation.

Alix GOMBERT¹, Christelle HARSCOAT-SCHIAVO¹, Christine Brunet², Arnaud Fertet², Anne de la Sayette² et Raphaëlle SAVOIRE¹

¹Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut CBMN-UMR 5248, France

²ARRDHOR - CRITT Horticole, France

raphaelle.savoire@ensmac.fr

RESUME

Les composés colorants sont largement présents dans divers secteurs (textile, cosmétique, alimentation) et les consommateurs recherchent de plus en plus des colorants naturels. Le développement des colorants synthétiques depuis le début du 20^e siècle a entraîné une perte de compétences dans le domaine des plantes tinctoriales et de l'extraction des composés tinctoriaux. Il est donc nécessaire de redécouvrir ces plantes et d'améliorer les performances d'extraction pour obtenir leurs composés colorants. La garance est cultivée pour ses colorants rouges depuis l'Egypte ancienne (Walter P. 1999). Ses racines contiennent des anthraquinones, principalement l'alizarine, la purpurine et leurs composés glycosylés (Cardon D. 2014 et Henderson RL 2013). L'extraction de ces colorants est classiquement réalisée par macération hydroalcoolique. L'objectif de ce travail était de mettre en œuvre différents procédés d'extraction afin d'intensifier l'extraction. Les rendements d'extraction, la pureté des extraits et l'efficacité tinctoriale ont été comparés.

Plusieurs procédés ont été utilisés pour obtenir des extraits colorés de racines de garance : (i) la macération hydroalcoolique (MAC), (ii) l'extraction assistée par ultrasons (UAE) à différentes intensités dans une solution hydroalcoolique et (iii) l'extraction assistée par CO₂ supercritique. Le CO₂ supercritique étant un solvant apolaire, des solutions hydroalcooliques ont été ajoutées comme cosolvants pour moduler la polarité du fluide d'extraction et sa sélectivité. Pour chaque extraction, la matière première a été extraite à la même température et avec le même rapport solvant/co-solvant/solide à des fins de comparaison. Les extraits ont été caractérisés par plusieurs techniques : spectrophotométrie pour l'intensité de la couleur, HPLC-UV/DAD pour l'identification et la quantification des molécules colorantes, et application textile sur la soie pour l'évaluation de la couleur. Différentes fractions ont été collectées au cours du temps afin de suivre la cinétique d'extraction en termes de rendement, de couleur et de composition (couleur).

Cette étude montre qu'il n'y a pas d'impact du procédé assisté par CO₂ supercritique sur le rendement de l'extraction, néanmoins, des différences significatives ont été observées sur la composition de l'extrait et sur la couleur. Différentes couleurs ont été obtenues, du orange au rouge. Les fractions issues de l'extraction assistée par CO₂ supercritique étaient invariablement orange, tandis que les fractions issues de la macération et de l'extraction par ultrasons passaient de l'orange au rouge au cours de l'extraction. La caractérisation des extraits par HPLC-UV/DAD a permis de quantifier 4 anthraquinones et dérivés glycosylés. Une relation claire a pu être établie entre la composition de l'extrait et l'intensité de sa couleur (Fig 1).

Afin d'obtenir le meilleur rendement possible et d'être sélectif sur la couleur de l'extrait, une optimisation de l'extraction assistée par CO₂ supercritique a été réalisée à travers un plan d'expériences, avec comme facteurs la composition du co-solvant hydroalcoolique, la température et le ratio du co-solvant. Selon les conditions opératoires, les rendements d'extraction variaient de 3 à 35% et les compositions des extraits étaient très différentes, avec 0,15% à 3,7% d'alizarine, par exemple. La composition du co-solvant a été le facteur le plus influent et a eu un impact important sur le rendement de l'extraction et la composition de l'extrait. En revanche, la température a eu peu d'influence dans la gamme considérée (40-60°C).

MOTS-CLES DU THEME

valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, nouveaux matériaux : biosourcé, végétal

MOTS-CLES LIBRES

Colorants naturels, extraction assistée au CO₂ supercritique, macération, ultrasons

FIGURES

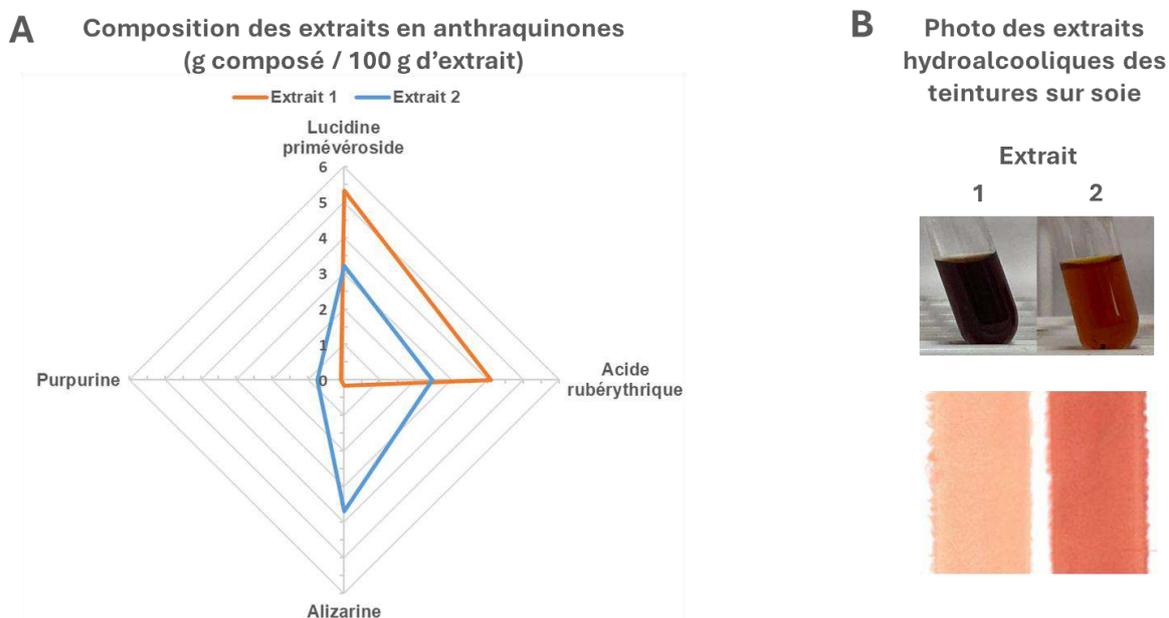


Fig. 1 : Caractérisation de deux extraits (A) composition en anthraquinones (B) photo d'extraits hydroalcooliques et teintures sur soie

RÉFÉRENCES

Botirov, E., Tadzhibaev, M., & Malikov, V. (1979). Flavonoids of *Reseda luteola*. *Chemistry of Natural Compounds - CHEM NAT COMPD*, 15, 643- 644. <https://doi.org/10.1007/BF00565952>

Derksen, G. C. H. (2001). *Red, Redder, Madder: Analysis and Isolation of Anthraquinones from Madder Roots (Rubia Tinctorum)*. Wageningen Universiteit.

Walter, P.; Martinetto, P.; Tsoucaris, G.; Brniaux, R.; Lefebvre, M. A.; Richard, G.; Talabot, J.; Dooryhee, E. Making Make-up in Ancient Egypt. *Nature* **1999**, 397 (6719), 483–484. <https://doi.org/10.1038/17240>.

Cardon, D. *Le monde des teintures naturelles*; Belin, 2014.

Henderson, R. L.; Rayner, C. M.; Blackburn, R. S. Isolation and Extraction of Lucidin Primeveroside from *Rubia Tinctorum* L. and Crystal Structure Elucidation. *Phytochemistry* **2013**, 95, 105–108. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2013.07.001>.

Economie Circulaire du marc de café : production en cascade de produits d'intérêt par extraction au CO₂ supercritique et pyrolyse

Mylène MARIN GALLEGO¹, Sophie THIEBAUD ROUX² et Séverine CAMY¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

²Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, Université de Toulouse, INRAE, INPT, France

mylene.maringallego@ensiacet.fr

INTRODUCTION

La France fait partie des 20 plus grands consommateurs de boissons caféinées au monde, représentant un total de 345 ktonnes de café importé en 2017. Un des déchets issus de ces boissons caféinées est le marc de café (MDC). D'après les propriétés chimiques, structurelles et énergétiques présentées par Ballesteros L.F en 2014, le MDC a le potentiel pour être une agro-ressource renouvelable qui n'entre pas en compétition avec l'alimentation. La conversion thermochimique du MDC par pyrolyse conduit à la production d'un biochar de grande qualité et de biohuiles, par Battista F., 2020. L'un des verrous principaux au déploiement de cette technologie est la nature des biohuiles produites par pyrolyse : un milieu hétérogène à la composition complexe, avec des goudrons. Une idée est de tirer avantage de la nature riche du marc de café par extraction de molécules bioactives au CO₂ supercritique. L'objectif de cette étude est d'établir expérimentalement les avantages d'un prétraitement du MDC au CO₂ supercritique en amont de la pyrolyse (voir Fig. 1).

MATERIEL ET METHODES

Analyses du marc de café : Le marc de café a été collecté à l'INP-ENSIACET (Labège, France). Les méthodes standards européennes ont été utilisées pour l'analyse proche (humidité UNE-EN 14774-1:2010, cendres UNE-EN 14775:2010, et matières volatiles UNE-EN 15148:2010), carbone fixe (par différence)). Des analyses thermogravimétrique ATG-DSC ont été réalisées et les compositions élémentaires (C, H, N, S, O) ont été déterminées par analyseur élémentaire CHNS-O.

Analyses des huiles extraites et biohuiles : Des analyses chromatographiques couplées à un spectromètre de masse (GC MS) ont été réalisées pour quantifier les biohuiles obtenues par pyrolyse du MDC. Une méthode d'analyse chromatographique phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme a été développée afin de caractériser les profils des ester d'acides gras présents dans les huiles extraites au CO₂ supercritique.

Expérimentations d'extraction au CO₂ supercritique : Les expériences d'extraction au CO₂ supercritique ont été réalisées dans un extracteur SF100 de Separex Chimie Finie France (extracteur tubulaire de 25 mL), pouvant opérer à une pression maximale de 100 MPa et une température de 473K. Un séparateur est connecté à la sortie de l'extracteur et la pression de l'extracteur est maintenue par un régulateur de pression, comme présenté par Safi, C en 2014. L'extracteur est rempli de poudre de MDC, et le CO₂ est introduit par le bas de l'extracteur. L'extraction a lieu durant 20 min aux conditions opératoires (333K et 20 à 50 MPa), et le CO₂ est introduit à un flux constant de 15 g/min.

Pyrolyse du marc de café : les expériences de pyrolyse ont été menées dans un réacteur semi-batch tubulaire d'une capacité de 2L, couplé à un système de condensation à deux étages. La poudre de marc de café est introduite dans le réacteur, une vitesse de chauffe de 10°C/min est contrôlée jusqu'à ce que plus d'huile pyrolytique ne soit produite, à une température maximale de 750°C maintenue pendant 30 min. Le système de refroidissement est maintenu aux températures de 80°C (premier étage) et 0°C (deuxième étage).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau 1 résume les analyses réalisées sur le marc de café avant toute transformation.

Extraction au CO₂ supercritique : Le rendement de l'extraction au CO₂ supercritique est de l'ordre de 10%. Les principales molécules bioactives identifiées dans les huiles extraites sont : la caféine, le kahweol ; les esters d'acides gras, en particulier les triacylglycerols et diacylglycerols (dérivés principalement d'acides palmitiques, oléiques, stéariques et linoléiques).

Pyrolyse du marc de café : concernant la pyrolyse, le rendement en solide est de 22% et le rendement en huiles est de 61%. Par différence, un rendement en gaz de 17% est obtenu. Initialement, les biohuiles ont été

entièrement collectées dans le second condenseur. Les familles chimiques identifiées dans les biohuiles sont : les acides, les esters, les aldéhydes, les cétones, les composés phénoliques et azotés. Les principaux composés valorisables sont le catechol, l'hydroquinone et le phénol. De faibles quantités de caféine, d'acide palmitique et d'acide linoléique ont aussi été observées.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude a démontré le potentiel de l'extraction au CO₂ supercritique comme méthode de prétraitement, permettant la valorisation de molécules bioactives à haute valeur ajoutée du marc de café. Ces résultats encourageants, en cohérence avec la littérature, ont été obtenus par extraction et pyrolyse du marc de café de façon indépendante. Des études sont en cours sur la valorisation du marc de café en cascade. La valorisation en cascade du marc de café, comme présenté dans la Fig. 1, propose une approche innovante de transformation du marc de café en un biochar valorisable et deux types différents de biohuiles. Des analyses sont en cours pour déterminer si le prétraitement au CO₂ supercritique a un effet ou non sur la qualité du biochar obtenu par pyrolyse du marc de café préalablement épuré. Ce traitement en cascade contribuera à rendre la gestion de ce déchet de façon durable et économiquement viable, et en minimisant les rejets.

MOTS-CLES DU THEME AGRO&BIO-RESSOURCES

Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal.

MOTS-CLES LIBRES

Marc de café, Biohuiles, Extraction, CO₂ supercritique, Pyrolyse.

FIGURES

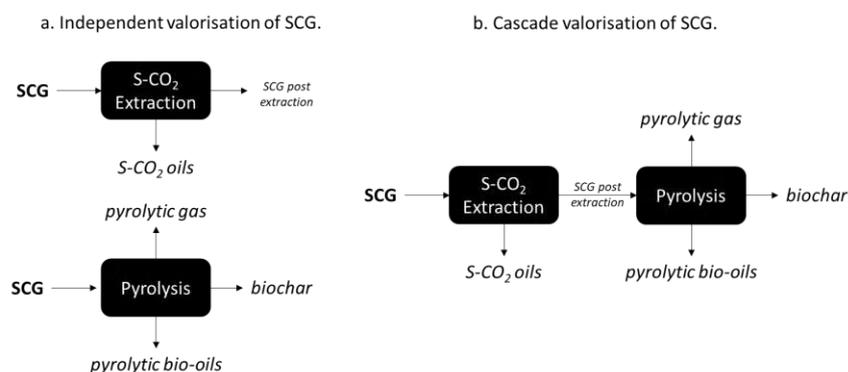


Fig. 1. Valorisation en cascade du marc de café

Tableaux

Tableau 1. Analyse proche et analyse ultime du marc de café brut.

Solide	Humidité	Proximate analysis, db (wt%)			Ultimate analysis, db (wt%)				
		Cendres	MV	CF	C	H	N	O	S
MDC brut	11.7	0.4	79.4	8.5	53,5	7.2	4.9	34.4	<DL

RÉFÉRENCES

- Ballesteros L. F., Teixeira J. A., Mussatto S. I.: Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin, *Food Bioprocess Technol.*, 7, 12, 3493- 3503 (2014).
- Battista F., Barampouti E. M., Mai S., et al.: Added-value molecules recovery and biofuels production from spent coffee grounds. *Ren. and Sust. Ener. Reviews*, 131, 110007 (2020).
- Coelho J. P., Filipe R. M., Robalo M. P., et al.: Supercritical CO₂ extraction of spent coffee grounds. Influence of co-solvents and characterization of the extracts. *J. of Sup.Fluids*, 161, 104825 (2020).
- Safi, C., Camy, S., Frances, C. *et al*: Extraction of lipids and pigments of *Chlorella vulgaris* by supercritical carbon dioxide: influence of bead milling on extraction performance. *J Appl Phycol*, 26, 1711–1718 (2014).

Optimisation de l'extraction de polyphénols à partir des feuilles matures de *Xanthosoma mafaffa* à l'aide des solvants eutectiques profonds

Essodjolon KANABIYA^{1,2}, Christelle MATHE¹, Kosi NOVIDZRO², Jairo CAMAÑO¹, Mamatchi MELILA², Phillipe ARNOUX¹, Fabrice MUTELET¹ et Laetitia CANABADY-ROCHELLE¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, Nancy, France

²Université de Lomé, LAGEPREN, 01 B.P. 1515 ; Lomé, Togo

essodjolon.kanabiya@univ-lorraine.fr

RESUME

Les substances naturelles, notamment celles d'origine végétale, ont été longtemps une source importante de composés bioactifs. Parmi ces composés, les polyphénols offrent un large éventail de bienfaits pour la santé grâce à leurs remarquables propriétés antioxydantes. En effet, leur capacité à protéger l'organisme contre le stress oxydatif causé par les radicaux libres leur confère une valeur inestimable dans la prévention des maladies chroniques telles que le cancer, les maladies cardiaques et la maladie d'Alzheimer (Valko M, et al., 2007). Cependant, les procédés d'extraction utilisés communément pour les polyphénols consomment d'énormes quantités de solvants organiques, non respectueux de l'environnement et dangereux pour la santé humaine. De plus, ces procédés d'extraction sont chronophages et énergivores. Ainsi, pour s'affranchir de ces inconvénients, l'extraction efficace des composés phénoliques à partir de plantes médicinales nécessite un choix adéquat des techniques d'extraction, mais aussi des solvants et des paramètres d'extraction. Récemment, l'extraction "verte" a pris une importance capitale dans la recherche liée à la production de biomolécules, en particulier celle des polyphénols (Pompeu DR, et al., 2023). L'utilisation des solvants eutectiques profonds (DESs) pour l'extraction des biomolécules répond bien aux critères de durabilité. Par conséquent, les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques opèrent une transition dans l'extraction conventionnelle vers les procédés d'extraction plus écologiques, utilisant des solvants alternatifs, rentables et respectueux de l'environnement (Alsaud N, et al., 2021).

Cette étude pour objectifs de développer et d'optimiser l'extraction à base des solvants eutectiques profonds (DESs) afin d'extraire plus efficacement les composés phénoliques notamment les flavonoïdes à partir des feuilles matures de *Xanthosoma mafaffa*, puis d'évaluer leur activité antioxydante.

Expérimentalement, deux solvants eutectiques profonds naturels (NaDESs) ont été étudiés : le chlorure de choline-glycérol (ChCl:Gly) et le chlorure de choline-acide lactique (ChCl:La), dans un rapport molaire de 1:2 (v/v). Les feuilles matures de *X. mafaffa* ont été récoltées dans la zone écologique III de la préfecture d'Ayomé-Amou (Togo) et broyées. La poudre obtenue a été soumise à la macération à différents ratios solide/liquide (2,5 %, 5 % ou 10 % w/v) dans 20 mL de solvant eutectique profond (DES : ChCl:Gly, ChCl:La) pendant 24 heures et à différentes température (20°C, 30°C ou 40°C) à l'aide d'un bain-marie thermostaté. Au total, 18 extraits ont été préparés. Pour chacun, les composés phénoliques totaux et les flavonoïdes totaux ont été quantifiés respectivement à base du test utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu et celui de trichlorure d'aluminium. La propriété antioxydante de chaque extrait a été ensuite évaluée. L'activité antiradicalaire des extraits a été déterminée grâce au test utilisant le réactif DPPH•. En outre, le pouvoir réducteur et les propriétés de chélation des métaux ont été étudiés par la méthode de réduction de l'ion complexe ferrique $K_3Fe(CN)_6$ et par le test de chélation des ions Cu^{2+} , respectivement. Les effets de la température d'extraction et du rapport solide-solvant sur le rendement des métabolites secondaires ont été optimisés statistiquement par l'analyse de variance à deux facteurs (ANOVA).

Les résultats ont montré un effet significatif du ratio solide-liquide d'après le test ANOVA (valeurs $p < 0,05$). En revanche, la température d'extraction n'a pas montré d'effet significatif sur le rendement des composés phénoliques. Les conditions d'extraction optimale ont été déterminées : température d'extraction = 30°C, ratio

solide-solvant = 10% w/v et solvant eutectique profond = ChCl:La (1:2). Dans ces conditions, l'extrait optimal contient $35,68 \pm 2,35$ mg d'équivalent acide gallique (EAG)/100 g de poids sec de polyphénols et $2,11 \pm 0,33$ mg d'équivalent quercétine (EQ)/100 g de poids sec de flavonoïdes. Cet extrait optimal est doté d'une capacité de piégeage des radicaux avec DPPH* avec $IC_{50} = 167,12 \pm 1,79$ µg/mL, d'une activité réductrice avec $EC_{50} = 331,45 \pm 3,89$ µg/mL et d'une activité de chélation du cuivre avec $EC_{50} = 168,03 \pm 1,56$ µg/mL. De plus, quel que soit le test antioxydant appliqué, le système de solvant eutectique profond ChCl:La (1:2) a donné les meilleurs résultats que celui de ChCl:Gly (1:2). Après analyse complète des extraits, ChCl:La (1:2) a été reconnu comme le meilleur DES durable.

En conclusion, l'extraction par des solvants eutectiques profonds est très efficace pour obtenir des extraits enrichis en polyphénols et en flavonoïdes, dotés de propriétés antioxydantes très appréciables.

En perspectives, l'identification par la spectrométrie de masse des biomolécules à fort pouvoir antioxydant, présentes dans l'extrait de plante *X. mafaffa*, pourrait constituer un enjeu majeur pour la recherche des additifs alimentaires d'intérêts.

MOTS-CLÉS

Xanthosoma mafaffa, solvants eutectiques profonds naturels, extraction verte, polyphénols, activité antioxydante.

Feuilles matures de *X. mafaffa*

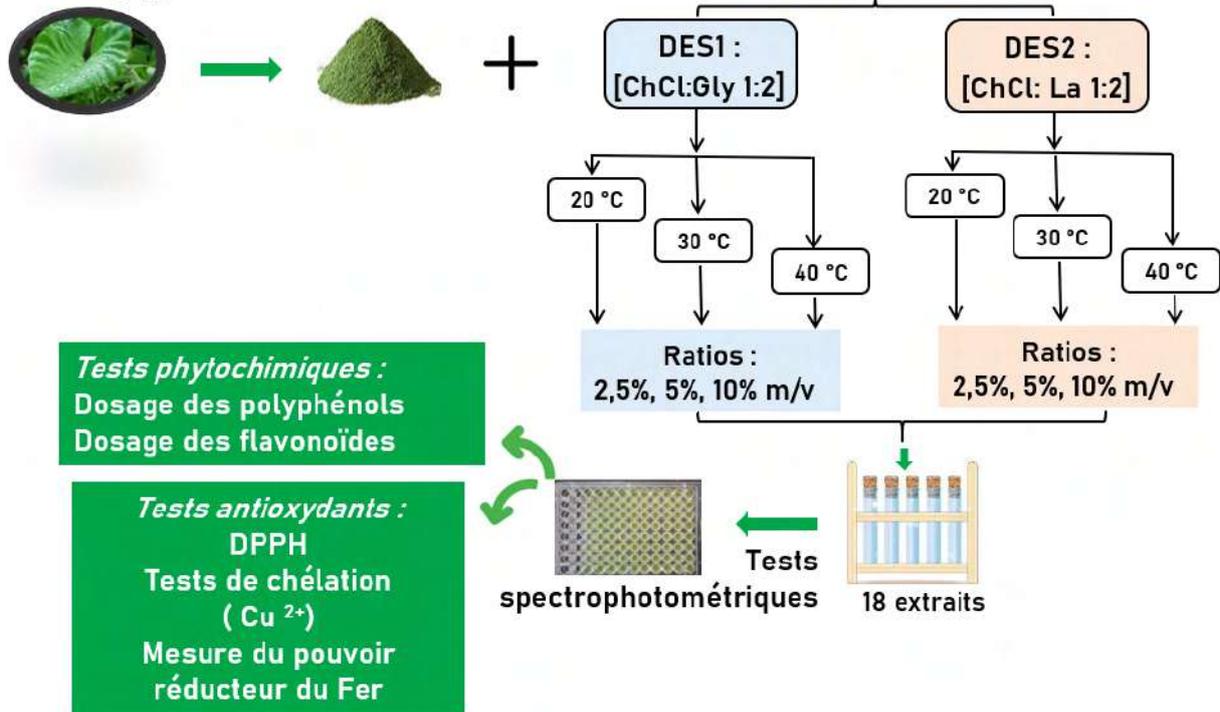


Fig. 1. Optimisation du procédé d'extraction de substances bioactives (polyphénols et flavonoïdes) de *X. mafaffa* mettant en jeu une extraction solide-liquide utilisant des solvants eutectiques profonds.

RÉFÉRENCES

- Valko M, Leibfritz D, Moncol J, Cronin MTD, Mazur M, Telser J. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *Int J Biochem* 2007;39(1):44-84.
- Pompeu DR, Silva EM, Rogez H. Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using Response Surface Methodology. *Bioresour Technol.* 2009 Dec 1;100(23):6076–82.
- Alsaud N, Shahbaz K, Farid M. Application of deep eutectic solvents in the extraction of polyphenolic antioxidants from New Zealand Manuka leaves (*Leptospermum Scoparium*): Optimization and antioxidant activity. *J Mol Liq.* 2021 Sep 1;337:116385.

Vers une filière low-tech de valorisation de peaux d'agrumes : choix de prétraitements adaptés à une filtration-compression optimale de peaux fraîches broyées

Emilie GUE, Angélique DESRIPPES, Emilie RUIZ, Michèle DELALONDE, et Christelle WISNIEWSKI

Qualisud, Univ Montpellier, CIRAD, Institut Agro, Avignon Université, Univ de La Réunion, Montpellier, France.

emilie.gue@umontpellier.fr

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire – Déchet – Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée

MOTS-CLES LIBRES

Filtration-compression, Traitement enzymatique, Pamplemousse, Polyphénols, Flavonoïdes.

RESUME

Introduction

La situation actuelle, en termes de transition écologique et souveraineté énergétique, incite à repenser les filières de transformation des agro-ressources afin d'y insérer des procédés les plus sobres possibles, tout en préservant leur efficacité. Cette démarche est d'autant plus essentielle dans le cadre de la valorisation de déchets, où la réussite de la mise en œuvre des filières repose sur un faible coût d'investissement, de fonctionnement et une sobriété énergétique. En ce qui concerne la valorisation des coproduits issus de la production de jus d'agrumes (pépins, résidus de pulpe, albédo et flavédo, riches en composés bioactifs [par Mahato, N en 2018]), les procédés d'extraction mis en avant dans la littérature (champs électriques pulsés, fluides supercritiques, micro-ondes...), de par leur haut degré de technicité et leur faible accessibilité, restent ainsi pour la plupart encore peu exploités sur les sites de production. Dans ce contexte, afin de faciliter la mise en place de filières de valorisation de peaux d'agrumes, ce travail porte sur le développement d'une filière ne mettant en jeu que des procédés conventionnellement adoptés ou connus par les transformateurs, à savoir un broyage, suivie d'une filtration-compression. Il s'agit ici de travailler sur des peaux fraîches de pamplemousses (riches en composés phénoliques, dont la naringine [par Deng, G en 2022]) et d'étudier spécifiquement la pertinence d'un prétraitement thermique ou enzymatique à la filtration-compression. L'intérêt de tels prétraitements repose sur l'étude de la filtrabilité des peaux broyées (purées) et de la répartition des composés d'intérêt dans les gâteaux et filtrats issus de l'étape de filtration-compression.

Matériel et méthodes

Albédo et restes de pulpe de pamplemousses roses (*Citrus paradisi*, variété Star Ruby) sont préalablement broyées avec une énergie proche de 10^6 J par kg de peaux humide. La purée obtenue (NT) est soit traitée thermiquement (TT), soit enzymatiquement (ET). La purée TT est obtenue par dilution aqueuse au demi de la purée NT puis chauffée sous agitation à 50°C durant 2 heures. La purée ET subit le même traitement thermique, associé ici à une dilution au demi par l'ajout d'une solution aqueuse enzymatique à base de polygalacturonases (Peclyve®, Soufflet biotechnologie®). 40 g de purée NT ou 80 g de purée TT ou ET (milieux de même teneur en matières sèches (MS)) sont ensuite filtrées-compressées sous 15 bar durant 16 heures dans une cellule de filtration-compression (600 mL, 6 µm). La masse de filtrat est mesurée en continu au cours de la filtration. La teneur en MS est mesurée dans les purées, gâteaux et filtrats, ainsi que les teneurs en polyphénols et flavonoïdes totaux, exprimées en équivalent naringine et dosées respectivement par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu et d' $AlCl_3$.

Résultats et discussion

La Fig. 1 présente l'évolution du rapport masse cumulée du filtrat/masse totale d'eau (masse d'eau intrinsèque pour la purée NT et masse d'eau intrinsèque + masse d'eau ajoutée pour les purées TT et ET) au cours de la filtration-compression. Cette représentation permet de différencier les purées en termes de filtrabilité mais également de rendement de filtration (rapport masse cumulée du filtrat/masse totale d'eau en fin de filtration). La purée NT présente la moins bonne filtrabilité et le plus faible rendement de filtration (25%). La phase liquide (liquide tissulaire, propre à la purée) est fortement liée aux composés solides présents. La purée ET présente nettement la meilleure filtrabilité, avec, durant les 30 premières minutes, autour de 60% de liquide extrait, qui semble d'ailleurs correspondre à l'eau ajoutée, libre d'écoulement, qui représente 56% de l'eau

totale. Le rendement de filtration de la purée ET atteint ensuite 90%, indiquant que les 34% restant correspondent au liquide tissulaire, intrinsèque de la purée. L'action des polygalacturonases, qui hydrolysent les chaînes de pectines et déstructurent les tissus cellulaires, est donc favorable à une meilleure filtrabilité et à une augmentation de la phase liquide mécaniquement extractible.

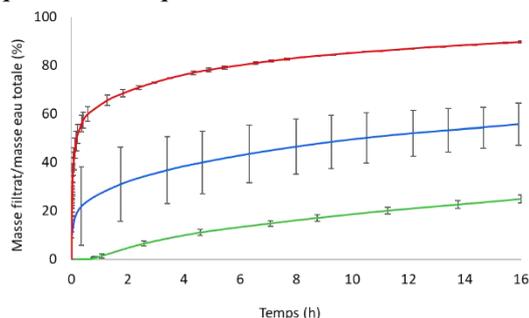


Fig.1. Evolution du rapport masse cumulée du filtrat/masse totale d'eau dans les purées au cours de la FC

Le traitement thermique de la purée conduit, quant à lui, à extraire entre 50 et 60% de liquide, laissant supposer que l'eau extraite correspond uniquement à celle ajoutée. Ainsi, le traitement thermique ne permettrait pas d'extraire le liquide tissulaire. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que le prétraitement thermique peut entraîner une gélification des pectines (polysaccharide constituée de chaînes hydrophiles), ce qui augmente leur capacité matricielle vis-à-vis de l'eau ; ceci est d'ailleurs conforté par la distribution granulométrique de la purée (non présentée ici) qui révèle une légère augmentation des grosses particules. La quantification des polyphénols et des flavonoïdes dans purée, gâteau et filtrat (Fig.2) montre que pour les purées NT et TT, ces composés sont préférentiellement localisés dans le gâteau (Fig.2a et 2b), alors que ceux-ci se retrouvent en majorité dans le filtrat de la purée ET (Fig.2c). Le traitement enzymatique conduit ainsi à l'entraînement des polyphénols et flavonoïdes vers le filtrat. Son action sur les pectines déstructure les parois cellulaires, augmentant la quantité d'eau mécaniquement extractible et permettant ainsi une meilleure libération des polyphénols initialement liés à la matrice. L'étude de la répartition de ces mêmes composés dans la purée TT permet de découpler l'action de la température de celle du traitement enzymatique. La température seule conduit à une conservation majoritaire des composés dans le gâteau même si une présence plus importante que pour la purée NT est notée dans le filtrat. L'étude du rapport flavonoïdes/polyphénols est toujours plus élevée dans le gâteau que dans le filtrat, quelle que soit la purée. Les flavonoïdes seraient donc plus liés à la matrice que les polyphénols non-flavonoïdes.

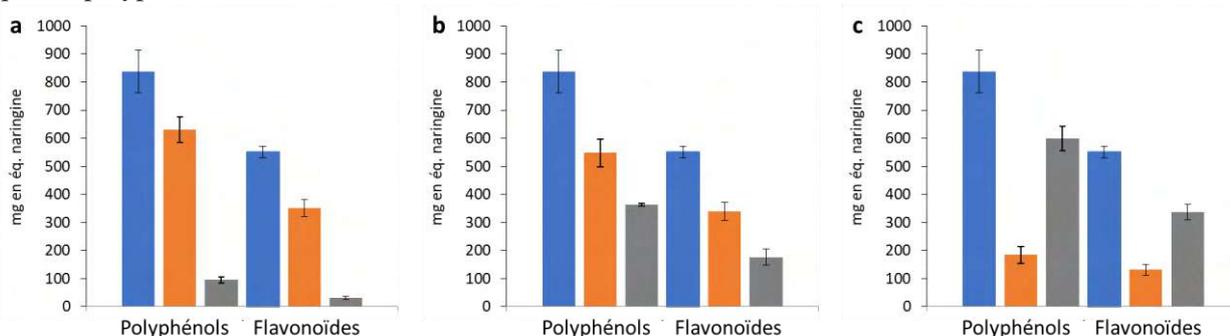


Fig.2. Polyphénols et flavonoïdes dans les purées (■), gâteaux (■) et filtrats (■) des purées NT(a), TT(b), ET(c).

Conclusion

Le travail réalisé, visant à orienter le choix d'un prétraitement adapté à une filtration-compression de peaux fraîches broyées dans un objectif d'extraction de composé bioactifs, conduit à privilégier le traitement enzymatique. Ce prétraitement conduit à une matrice de bien meilleure filtrabilité assurant un rendement d'extraction du liquide élevé et permettant de retrouver la majorité des composés bioactifs analysés dans le filtrat. Le choix de post-traitements à la filtration-compression, devant conduire à isoler et concentrer les composés bioactifs présents dans le filtrat, et respectant une même logique de sobriété, est désormais à l'étude.

RÉFÉRENCES

- [1] Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M. and Cho, M-H., 2018, Citrus waste derived nutra-/pharmaceuticals for health benefits: Current trends and future perspectives, *Journal of Functional Foods* 40:307-316
- [2] Deng, M., Dong, L., Jia, X., Huang, F., Chi, Z., Muhammad, Z., Ma, Q., Zhao, D., Zhang, M., Zhang, R., 2022, The flavonoid profiles in the pulp of different pomelo (*Citrus grandis* L. Osbeck) and grapefruit (*Citrus paradisi* Mcfad) cultivars and their *in vitro* bioactivity, *Food Chemistry*, doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100368

Lies de vin blanc : un sous-produit de la vinification source de composés bioactifs extraits par procédés responsables

Benjamin POULAIN, Delphine WINSTEL et **Claudia NIOI**

*Univ. Bordeaux, Bordeaux Sciences Agro, Bordeaux INP, INRAE, UMR OENO 1366, ISVV, F-33140
Villenave d'Ornon, France*

claudia.nioi@u-bordeaux.fr

RESUME

Après la fermentation alcoolique et l'élevage du vin blancs, des résidus de levures et des débris végétaux (bourbes) se déposent au fond des cuves de vinification. Ces résidus, également connus sous le nom de lies de vin, représentent environ 2 à 6 % du volume total du vin produit et sont considérés comme un sous-produit courant de la vinification (Fornairon-Bonnefond et al., 2001). Les lies de vin sont principalement composées de cellules de levure mortes, d'éthanol, d'acide tartrique et d'autres composés variés tels que des polyphénols, des protéines, des peptides, des polysaccharides, des lipides, des minéraux, etc. (Fornairon-Bonnefond et al., 2001).

En termes de quantité, les lies de vin représentent le deuxième sous-produit le plus important de la vinification, après les marcs de raisin (De Iseppi et al., 2020; Pérez-Bibbins et al., 2015a, 2015b). Bien que les marcs de raisin soient bien étudiés pour leur richesse en polyphénols, les lies de vin, en particulier celles de vin blanc, ont été relativement négligées sur le plan scientifique. Cependant, il est reconnu que les lies jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la qualité des vins pendant le processus d'élevage. Elles contribuent à améliorer les propriétés organoleptiques et la stabilité chimique du vin, en réduisant les risques de précipitations tartriques et protéiques (Fornairon-Bonnefond et al., 2001 ; Marchal et al., 2011). De plus, leur potentiel antioxydant en vinification, attribué à la présence du glutathion (GSH), a été bien documenté (Fornairon-Bonnefond et al., 2001; Dubourdiou et Lavigne-Cruege, 2004). Malgré ces propriétés prouvées, les lies de vin blanc sont peu étudiées et peu valorisées en tant que sous-produit. Cette étude propose donc une approche intégrée pour valoriser les lies de vin blanc à travers le développement de procédés responsables.

La méthodologie de surface de réponse (MSR) a été employée pour optimiser l'extraction des composés antioxydants des lies en utilisant des solvants verts. Les paramètres influençant l'extraction du glutathion ont été identifiés et les conditions optimales d'extraction définies (Winstel et al., 2023). Par ailleurs, d'autres composés bioactifs présentant une forte capacité antioxydante ont été extraits par eau subcritique, et les conditions opératoires d'extraction ont également été optimisées grâce à la MSR. Le potentiel antioxydant des lies de vin blanc semble en effet être lié non seulement à la présence du glutathion (GSH), mais plutôt à un ensemble de composés réducteurs. Enfin, nous avons étudié l'impact des extraits obtenus par des procédés verts sur la capacité à protéger les vins contre les phénomènes d'oxydation.

Cette étude met en lumière, pour la première fois, l'intérêt de valoriser les lies de vin blanc pour obtenir de nouveaux produits œnologiques à forte capacité antioxydante. Cette valorisation, ainsi que l'étude de nouvelles applications des extraits des lies dans d'autres domaines, pourraient contribuer à réduire l'empreinte carbone de l'industrie viti-vinicole.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée

MOTS-CLES LIBRES

Lies de vin blanc, économie circulaire, eau subcritique, méthodologie de surface de réponse, antioxydants

RÉFÉRENCES

De Iseppi, A., Lomolino, G., Marangon, M., Curioni, A., 2020. Current and future strategies for wine yeast lees valorization. *Food Res. Int.* 137, 109352. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109352>.

Dubourdiou, D., Lavigne-Cruege, V., 2004. The role of glutathione on the aromatic evolution of dry white wine. *Wine Internet Tech. J.* 2.

Fornairon-Bonnefond, C., Camarasa, C., Moutounet, M., Salmon, J.-M., 2001. New trends on yeast autolysis and wine ageing on lees: a bibliographic review. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 57–78, 22. <https://doi.org/10.20870/oenone.2001.35.2.990>

Marchal, A., Marullo, P., Moine, V., Dubourdiou, D., 2011. Influence of Yeast Macromolecules on Sweetness in Dry Wines: Role of the *Saccharomyces cerevisiae* Protein Hsp12. *J. Agric. Food Chem.* 59, 2004–2010. <https://doi.org/10.1021/jf103710x>

Pérez-Bibbins, B., Torrado-Agrasar, A., Pérez-Rodríguez, N., Aguilar-Uscanga, M.G., Domínguez, J.M., 2015a. Evaluation of the liquid, solid and total fractions of beer, cider and wine lees as economic nutrient for xylitol production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 1027–1039. <https://doi.org/10.1002/jctb.4405>

Pérez-Bibbins, B., Torrado-Agrasar, A., Salgado, J.M., Oliveira, R.P. de S., Domínguez, J.M., 2015b. Potential of lees from wine, beer and cider manufacturing as a source of economic nutrients: An overview. *Waste Manag.* 40, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.009>

Winstel, D., Marchal, A., Nioi, C., 2024. Optimization of extraction and development of an LC-HRMS method to quantify glutathione and glutathione disulfide in white wine lees and yeast derivatives. *Food Chem.* 439, 138121. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.138121>

Couplage d'une réaction enzymatique et d'une séparation pour récupérer les protéines de *Tetraselmis chui* lysées

Alexia POIDEVIN¹, Pascale GILLON¹, Alain RIAUBLANC² et Estelle COUALLIER¹

¹ Nantes Université, CNRS, Oniris, GEPEA, UMR 6144, F-44600 Saint Nazaire, France

²INRAE, UR BIA, F-44300, Nantes, France

alexia.poidevin@univ-nantes.fr

RESUME

Dans le contexte du changement climatique, de l'augmentation de la population et de l'accès difficile aux ressources durables, les microalgues sont considérées comme une source potentielle de biomolécules intéressantes telles que les protéines, les lipides, les glucides et les pigments (Amorim, et al. 2021). Mear et al. (2023) décrit *Tetraselmis chui* comme une espèce marine très prometteuse avec un taux de croissance rapide et contenant 50%MS de protéines. L'accès aux biomolécules est limité car elle possède une paroi cellulaire résistante et des structures complexes (Rahman, et al. 2022), la désintégration cellulaire est donc nécessaire. Cependant le fractionnement après lyse ne permet pas une récupération efficace des biomolécules (Garcia, et al. 2018, Mear, et al. 2023).

Les procédés membranaires, connus pour la séparation des biomolécules, ont déjà été testés dans le fractionnement des composés issus de microalgues telles que *Tetraselmis* mais leurs performances étaient limitées pour une récupération efficace des protéines (Schwenzfeier, et al. 2011, Teuling, et al. 2017, Garcia, et al. 2019, Gifuni, et al. 2019 ou Liu, et al. 2021). Après la lyse, les interactions entre les composés intracellulaires pourraient entraîner une réorganisation sous forme d'agrégats (Safi, et al. 2017).

Dans ce travail, des enzymes libres ont été utilisées pour dissocier les agrégats et faciliter la perméation des protéines à travers des membranes de microfiltration. L'objectif était d'évaluer les performances du couplage et de déterminer si une étape de dessalement préalable est nécessaire.

Tetraselmis chui a été utilisée dans son état physiologique fragile (Mear, et al. 2023). Après décongélation de la biomasse, une étape de dessalement a été testée pour évaluer si la présence de sels avait un impact sur l'activité enzymatique. Ensuite, une sonication a été utilisée comme lyse et l'extrait de *T. chui* a été clarifié par centrifugation pour obtenir un surnageant. Trois enzymes ont été testées seules ou en combinaison pendant 4h de réaction à 37°C sur le surnageant. Le mélange a ensuite été filtré en condition frontale dans une cellule Amicon®. La membrane est en nylon PA avec une taille de pores de 0,45µm. La concentration en protéines a été quantifiée à chaque étape du processus par un test BCA et le rendement de récupération des protéines en a été déduit.

Dans le surnageant, 40±15% et 41±7% des protéines initiales de la biomasse décongelée et 12±3% et 8±1% des cendres initiales ont été retrouvés, sans et avec dessalement respectivement. Une variabilité significative (coefficient de variation>10) de la quantité de protéines a été observée sur le surnageant pour une biomasse initiale identique. L'activité enzymatique n'est pas modifiée, avec ou sans l'étape de dessalement. Le couplage entre la réaction enzymatique et la filtration permet d'augmenter la récupération des protéines dans le perméat jusqu'à 70% par rapport aux protéines du surnageant. Ces résultats montrent l'intérêt du couplage. Ce procédé pourrait être étendu à la récupération d'autres biomolécules à des fins de bioraffinage, comme les lipides ou les carbohydrates.

MOTS-CLES DU THEME

Bioreffinerie, Bioprocédé, nouvelles sources de protéines,

MOTS-CLES LIBRES

Procédés membranaires, Enzymes, microalgues.

FIGURES

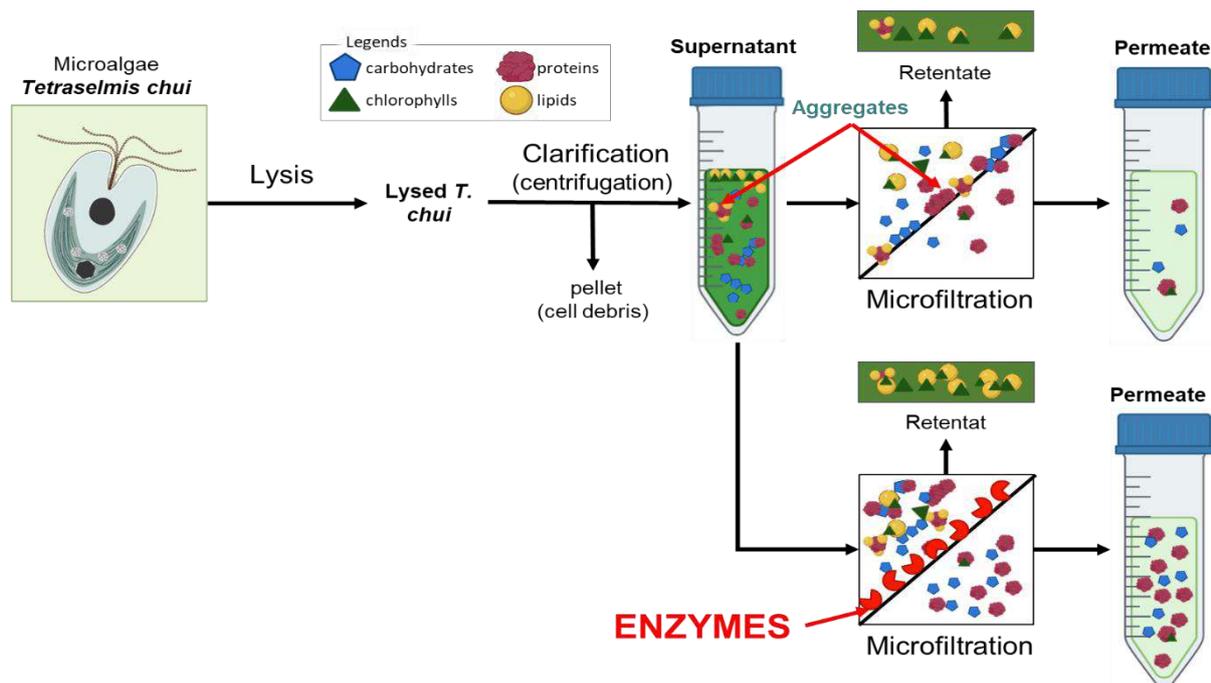


Fig. 1. Stratégie de récupération des protéines de *T. chui*

REFERENCES

- Amorim, Matheus Lopes, Jimmy Soares, Jane Sélia Dos Reis Coimbra, Mauricio de Oliveira Leite, Luiz Fernando Teixeira Albino, et Marcio Arêdes Martins. 2021. « Microalgae Proteins: Production, Separation, Isolation, Quantification, and Application in Food and Feed ». *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 61 (12): 1976- 2002. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1768046>.
- Garcia, Edgar Suarez. 2019. « Biorefinery of Functional Biomolecules from Algae ». <https://doi.org/10.18174/470566>.
- Gifuni, Imma, Antonino Pollio, Carl Safi, Antonio Marzocchella, et Giuseppe Olivieri. 2019. « Current Bottlenecks and Challenges of the Microalgal Biorefinery ». *Trends in Biotechnology* 37 (3): 242- 52. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.09.006>.
- Liu, Shuli. 2021. « Fractionnement de biomolécules issues de microalgues par filtration membranaire : impact du milieu complexe sur les performances du procédé ». These de doctorat, Nantes. <https://www.theses.fr/2021NANT4016>.
- Mear H, Gillon P, Gifuni I, Lavenant L, Poidevin A, Couallier E. Extraction of soluble proteins by bead milling from *Tetraselmis chui* in two different physiological states. *Algal Research*. 1 juill 2023;74:103180.
- Rahman, Md Mijanur, Nushin Hosano, et Hamid Hosano. 2022. « Recovering Microalgal Bioresources: A Review of Cell Disruption Methods and Extraction Technologies ». *Molecules* 27 (9): 2786. <https://doi.org/10.3390/molecules27092786>.
- Schwenzfeier, Anja, Peter Alexander Wierenga, et Harry Gruppen. 2011. « Isolation and Characterization of Soluble Protein from the Green Microalgae *Tetraselmis Sp.* ». *Bioresource Technology* 102 (19): 9121- 27. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.046>.
- Teuling, Emma, Peter A. Wierenga, Johan W. Schrama, et Harry Gruppen. 2017. « Comparison of Protein Extracts from Various Unicellular Green Sources ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 65 (36): 7989- 8002. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01788>.

Vers une production d'énergie durable : L'Apport Stratégique du Biochar dans la méthanisation des Biodéchets

Alaa SALMA, Lydia FRYDA et Hayet DJELAL

Unilasalle-Ecole des Métiers de l'Environnement, Cyclann, Campus de Ker Lann, 35 170 Bruz, France

hayet.djelal@unilasalle.fr

La valorisation énergétique des déchets organiques par la méthanisation est une avancée significative dans le traitement des biodéchets, permettant la transformation de ces derniers en biogaz riche en méthane, une alternative viable aux combustibles fossile. Ce processus complexe, nécessite une synergie efficace entre diverses bactéries et archées pour une conversion optimale (Wang et al, 2023). Cependant, les fluctuations dans la charge organique et les caractéristiques du substrat peuvent perturber cet équilibre, affectant négativement la conversion de la matière organique en méthane (Nie et al, 2024). Face à ces défis, l'intégration de biochar comme additif dans les réacteurs anaérobies présente une solution prometteuse (Chiappero et al. 2020, Salma et al. 2023). Des recherches récentes indiquent que le biochar améliore les rendements de méthanisation grâce à ses propriétés spécifiques, telles que la porosité et la conductivité électrique, qui varient en fonction de la matière première et du processus de fabrication (Tomczyk et al, 2020).

L'objet de notre étude porte sur l'addition de biochar (1% m/m) dans la digestion anaérobie de biodéchets issus de résidus d'une cantine scolaire. Les paramètres étudiés sont la nature du biochar (deux biochars qui se différencient par la matière première et la température de production), le prétraitement thermique du biochar (105°C, 2 heures) et l'hygiénisation des biodéchets (70°C, 1 heure). Les tests de Potentiel Méthanogène ont été conduits en batch à l'aide de l'incubateur *Automatique du Potentiel de Méthanisation II (AMPT II)*, à 37°C. Chaque essai a été réalisé en triplicata.

Les résultats indiquent une augmentation significative de la conversion de la matière organique en méthane, notamment avec le prétraitement thermique du biochar, montrant des augmentations de rendement de biométhane de 6,51% pour le biochar 1 et de 7,36% pour le biochar 2 (figure 1).

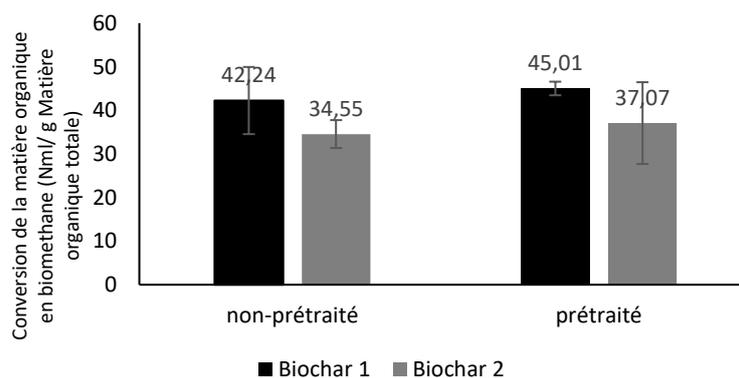


Fig. 1. Effet du prétraitement du Biochar sur la conversion de la matière organique en biométhane (NmL/g Matière organique totale) au bout de 15 jours

L'ajout de biochar 1 améliore également le rendement de biométhane pour les biodéchets, avec une augmentation notable de 28,00% pour les biodéchets non hygiénisés et de 20,19% pour les biodéchets hygiénisés (tableau 1). Cette différence souligne l'impact positif de l'hygiénisation, avec une augmentation de

rendement entre les biodéchets hygiénisés et non hygiénisés de 42,30% sans biochar, et de 33,62% avec biochar, validant ainsi l'efficacité du biochar en présence de différents traitements préalables des substrats.

Tableau 1. Conversion de la matière organique en biométhane (Nml/g Matière organique totale) après 28 jours.

Intrants	Sans Biochar	Avec Biochar 1	Augmentation relative (%)
Biodéchets non hygiénisé	77.87	99.67	28.00
Biodéchets hygiénisés (70°C pendant 1 heure)	110.81	133.18	20.19

L'augmentation relative montre l'effet bénéfique de l'ajout du biochar 1 sur la production de biométhane à partir de biodéchets, avec et sans hygiénisation préalable, soulignant l'impact significatif de cette addition sur l'efficacité de la méthanisation

Ces premiers résultats encourageants, serviront à établir les activités de recherche ultérieures, qui comprennent des tests dans des installations pilotes et le développement de chaînes locales de valorisation de la biomasse en biométhane et en biochar.

MOTS-CLES DU THEME

Méthanisation, Biochar, Biométhane.

MOTS-CLES LIBRES

Transition énergétique, Valorisation, Biodéchets, Pyrolyse, Micro-organismes.

REMERCIEMENTS

Les travaux ont été conduits dans le cadre du projet MethChar (Etude de l'impact de biochar sur l'activité microbologique et la production de biogaz dans la méthanisation) financé par la région Bretagne à travers le dispositif SAD 2022. Les auteurs souhaitent remercier la région Bretagne pour le support financier. Ils remercient également, l'unité de méthanisation CastelMetha (35) pour sa collaboration en fournissant les échantillons nécessaires à cette étude ainsi que le Restaurant Universitaire sur le Campus de Ker Lann (35).

REFERENCES

- Chiappero, M., Norouzi, O., Hu, M., Demichelis, F., Berruti, F., Di Maria, F., et al., 2020, Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 131: 110037, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110037>
- Nie, W., He, S., Lin, Y., Cheng, J. J., & Yang, C., 2024, Functional biochar in enhanced anaerobic digestion: Synthesis, performances, and mechanisms, *Science of The Total Environment*, 906:167681, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167681>
- Salma, A., Binti Faeruz, N. M., Fryda, L., & Djelal, H., 2023. Harnessing Digestate Potential: Impact of Biochar and Reagent Addition on Biomethane Production in Anaerobic Digestion Systems. *Processes*, 11(8), 2284. <https://doi.org/10.3390/pr11082284>
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P., 2020, Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 19: 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- Wang, Z., Hu, Y., Wang, S., Wu, G., & Zhan, X., 2023, A critical review on dry anaerobic digestion of organic waste: Characteristics, operational conditions, and improvement strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 176: 113208. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113208>

Decentralised green hydrogen production from agri-food by-products: Process simulation and environmental assessment

Juan Moreno^{1,2}, [Felipe Buendia](mailto:felipe.buendia-kandia@inrae.fr)², Martha Cobo¹, Nestor Sánchez¹,

¹ *Universidad de La Sabana, Energy, Materials, and Environmental Laboratory, Bogotá, Colombia*

² *Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120, Palaiseau, France*

felipe.buendia-kandia@inrae.fr

ABSTRACT

Energy demands are higher than ever and finding alternatives to fossil fuels is critical for sustainable development. While they may be economically profitable, fossil fuels' climate impact, mainly due to greenhouse gas (GHG) emissions, and the fact that, as non-renewable sources, their availability will decrease in the coming years, turn attention towards green technologies that allow the fulfilment of energy demands. Agri-food by-products are generated in several settings, (e.g., agriculture, urban areas, cattle raising, among others) being a highly available resource in most countries [1]. These characteristics make this organic resources one of the most promising renewable energy sources, provided that enough research and investment are directed towards its implementation at favourable circumstances, as several conditions through the processes of these by-products production and valorisation into valuable molecules or energy. While food by-products production in urban areas [2] and livestock systems [3], may generate high GHG emissions, residues of agricultural processes have been shown to be a low-emission resource, as most crops have the ability to absorb carbon dioxide (CO₂) during their growth phases. Thus, valorisation processes that use agri-food by-products as raw material are able to yield products with low carbon footprints that could reach negative emissions when paired with carbon capture and storage (CCS) technologies.

This work aims to estimate the green-H₂ production potential through the decentralised gasification of agri-food by-products in different territories in Colombia. To do so, the environmental impact of Colombia's most representative crops (i.e. sugarcane, rice, banana, coffee, corn, and oil palm) were evaluated. Gasification of the residues from the above crops were simulated in Aspen Plus® v.12 to calculate the H₂ yield and the direct emissions of carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), and carbon monoxide (CO). Environmental impacts were calculated through the Life Cycle Assessment (LCA) methodology that follows the ISO 14040 [4]. A *Cradle-to-gate* approach was employed, and the functional unit was selected as 1 kg H₂ at 160 bar, and 99.9 vol.%. Two scenarios were addressed. On one hand without carbon capture and storage (CCS). On the other hand, CCS was employed where pressure swing adsorption (PSA) and geological storage for CO₂ were selected as capture and storage technologies, respectively. Life cycle inventory (LCI) were gathered from simulation and literature. Global warming potential (GWP) was selected as the impact assessment category. Lastly, H₂ from each by-product was classified as gray-H₂, low-emission-H₂, and green-H₂ based on the H₂ certification scheme proposed for Colombia [5]. Results showed the importance of carbon capture technology on the environmental gains of this approach (Figure 1). The H₂ potential of these residues were 505.49 kg H₂/year that represent 27% of the national demand by 2050. Based on the above, CCS technologies must be deployed in Colombia in order to position gasification as a green-H₂ technology in Colombia. In addition, the utilization of low-impact fertilizers and pesticides in the value chain of other crops with high production volumes, such as banana and coffee, could enlarge the green-H₂ production potential of this technology, by increasing raw material diversity and availability.

THEME KEYWORDS

Génie des procédés pour l'agroalimentaire - Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable - bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal

MOTS-CLÉS LIBRES

Life-cycle assessment, modelling, process simulation, by-products valorisation

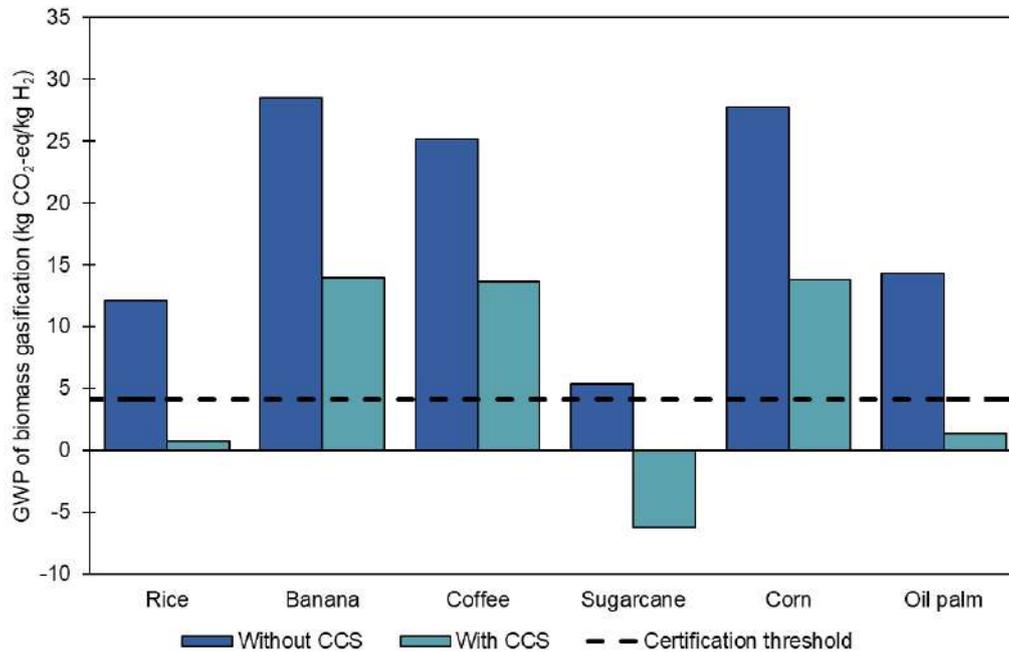


Figure 1. Global warming potential (GWP) of agri-food by-products gasification in Colombia with and without carbon capture technology.

References

1. D. Khan and Z. Wang, "Does biomass energy consumption help to control environmental pollution? Evidence from BRICS countries," *Sci. Total Environ.*, vol. 670, pp. 1075–1083, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.268.
2. F. Mayer, R. Bhandari, and S. Gäth, "Critical review on life cycle assessment of conventional and innovative waste-to-energy technologies," *Sci. Total Environ.*, vol. 672, no. 1, pp. 708–721, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.449.
3. K. Sakadevan and M. L. Nguyen, "Livestock Production and Its Impact on Nutrient Pollution and Greenhouse Gas Emissions," *Adv. Agron.*, vol. 141, pp. 147–184, 2017, doi: 10.1016/BS.AGRON.2016.10.002.
4. Tam, V. W., Zhou Y., Illankoon, C., Le, K.N. (2022). A critical review on BIM and LCA integration using the ISO 14040 framework. *Building and Environment*, 213, 1-14.
5. Moreno, J., Cobo, M., Barraza-Botet, C., Sanchez, N. (2022). Role of low carbon emission H₂ in the energy transition of Colombia: Environmental assessment of H₂ production pathways for a certification scheme. *Energy Conversion and Management: X*, 16, 1-15.

Torrefied lignocellulosic biomass: Main powder characteristics governing unconfined flowability

Reem KHAZEM¹, Julien COLIN^{1,2}, Joel CASALINHO¹ and François PUEL¹

¹Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, France

²Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS, Université de Lorraine, France

reem.khazem@centralesupelec.fr

ABSTRACT

Torrefaction is a mild pyrolysis usually employed as a pretreatment step for biomass before gasification. Wood energy density, hydrophobicity, and grindability are enhanced through the removal of moisture and some chemical changes. After grinding, this pretreatment also impacts the powder flow behavior, as shown by Pachon J. in 2019. Maintaining proper powder flow along any process optimizes storage, handling, and transportation and improves product quality. Thus, it is relevant to foresee the flowability of biomass powders in confined and unconfined configurations to design the plant's equipment. This study deals with assessing powder flowability in unconfined flow conditions, without constraint, and particularly evaluates the key parameters influencing the flowability of torrefied wood powder.

Spruce (softwood) wood boards were cut into chips of size 60×80×15 mm³ and then dried to an anhydrous state. To investigate the effect of torrefaction intensity on flowability, different temperatures were applied for 1 hour: 220, 240, 260, 280, and 300 °C (Fig. 1). A low oxygen level (<1%) inside the oven is required to prevent thermal runaway, that is reached thanks to a 5 l/min nitrogen flow. All chips were grinded using cutting mill (Retsch, SM300) with blades rotating at 1500 rpm and a bottom sieve of 1 mm trapezoid holes at the outlet. Each powder batch was sieved using a vibratory sieve shaker (Retsch, AS 200) at an amplitude of 1.8 mm for 20 minutes. The different cuts allow us to study the effect of particle size on powder flowability. Granular morphological properties of powders were analyzed with a granulometer (Sympatec, QICPIC). Fig. 2 compares the particle size of two powder samples (sieve cut 200-500 μm from raw and from 280 °C torrefied wood) using the minimum and maximum Feret diameters. These diameters are respectively the shortest and the longest distances between two parallel tangents drawn on opposite sides of each particle, which are complementary for characterizing irregular shapes. It is noticed that the raw powder has bigger particle size and higher elongation than the torrefied one.

To examine how the variation in the characteristics between powder samples of raw and torrefied spruce affect their flowability in a non-consolidated regime, an in-house rotating drum was previously developed to characterize the dynamics of the powder (Fig. 3). The drum was designed to fulfill some constraints: appropriate range of rotational speeds, smooth rotation to prevent any perturbation of the intrinsic powder behavior, drain of electrical charges to decrease electrostatic force effects, and uniform lighting. This device consists of a stainless-steel cylinder (10 cm diameter, 2 cm width) that is half filled with powder, and a CMOS camera (Photron, AX100) for capturing images (50 fps). A MATLAB code was developed to process the images and calculate different parameters such as the projected powder area, centroid angle, angle of repose, profile irregularity, surface fluctuations, avalanches, etc. The challenge is to identify which of these parameters serve as good "flowability descriptors". According to A. Neveu in 2022, the interface standard deviation, denoted as $\sigma(x)$, was calculated by comparing the series of interfaces to the average interface through the whole number of images. The developed code registers the pixels along the y-axis at each discrete horizontal position (along the x-axis) to detect transitions between powder and air. Powder surface fluctuation at 1 rpm is presented in Fig. 4 to compare the flowability of the raw and torrefied (280 °C) spruce cuts with glass beads (1 mm diameter) that are a representation of non-cohesive particles. For glass beads, the interface was approximately stable along the diameter. However, for spruce the surface was clearly fluctuating, and the deviations were more important for the raw spruce than the torrefied one. The $\sigma(x)$ is averaged over the whole interface to obtain the Cohesive Index *CI*, that was 51.3, 43.2 and 2.5 for raw spruce, torrefied spruce, and glass beads respectively. Therefore, torrefaction improved the flowability of the wood by producing powder with rounder particles, smaller and more dispersed particle size due to the loss of biomass's mechanical resilience.

THEME KEYWORDS

Bio-processes

FREE KEYWORDS

Powder, flowability, particle size distribution, wood.

FIGURES



Fig. 1. (a) Photo of the torrefaction unit. (b) Chips collection from raw to highly torrefied

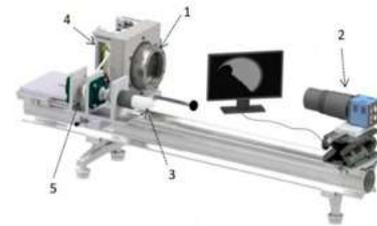


Fig. 3. Rotating drum system. Setup- 1: rotating cylinder, 2: camera, 3: motor, 4: light panel, 5: drive system.

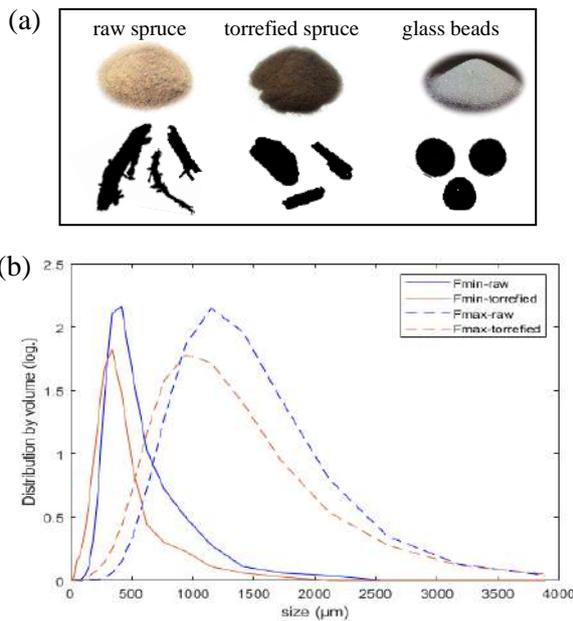


Fig. 2. (a) Typical particles' shape of some powders (b) Particle size distribution of raw and torrefied spruce powder.

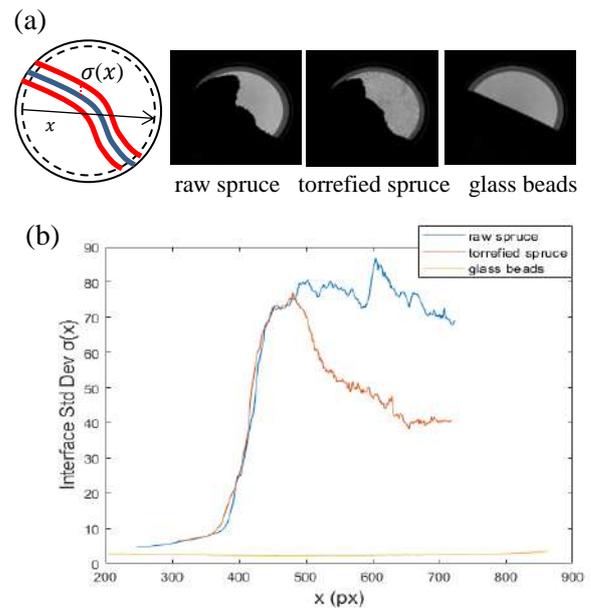


Fig. 4. Comparison of raw and torrefied spruce powders and glass beads (a) Powder profiles (b) Powder surface fluctuation $\sigma(x)$ at abscissa x

REFERENCES

Pachón-Morales, J., Colin, J., Pierre, F., Puel, F. and Perré, P., 2019, Effect of torrefaction intensity on the flow properties of lignocellulosic biomass powders, *Biomass and Bioenergy* 120:301-312, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.017>

Neveu, A., Francqui, F. and Lumay, G., 2022, Measuring Powder Flow Properties in a Rotating Drum, *Measurement* 200:111548, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111548>

Utilisation du SiC et du biochar comme absorbeurs de micro-ondes lors de la pyrolyse des sargasses en cavité micro-ondes mono-mode.

Randal DE LA CRUZ-ITURBIDES¹, Lilivet UBIERA¹, Ulises JAUREGUI-HAZA², Isabelle POLAERT¹

¹INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, LSPC UR 4704, F-76000 Rouen, France

²Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Avenida de Los Próceres #49, Los Jardines del Norte 10602, Santo Domingo, República Dominicana.

isabelle.polaert@insa-rouen.fr

RESUMÉ

La biomasse est considérée comme une ressource intéressante à valoriser comme source d'énergie car elle répond aux exigences établies en termes de respect de l'environnement (Lee et al., 2020). Les sargasses sont des macroalgues appartenant à la troisième génération de production de biocarburants, une fortement présentes ces dernières années sur les côtes de la République dominicaine et d'autres pays des Caraïbes (Liranzo et al., 2021). Cette macroalgue a démontré un potentiel énergétique pour la production de carburant par voie pyrolytique (Lee et al., 2020). La valorisation des sargasses par pyrolyse par micro-ondes constitue donc une option intéressante et prometteuse. La pyrolyse sous micro-ondes est capable d'améliorer les propriétés physiques ou chimiques des produits pyrolytiques obtenus, grâce à un mécanisme de chauffage non conventionnel qui permet une augmentation de la température de l'intérieur vers l'extérieur de la biomasse. Cependant, les propriétés des produits pyrolytiques dépendront fortement et naturellement de la composition de la biomasse et des conditions opératoires utilisées. Selon la biomasse de départ, le chauffage nécessite parfois des absorbeurs de micro-ondes car les végétaux sont plus ou moins réceptifs de l'énergie électromagnétique.

L'objectif de ce travail est d'étudier la pyrolyse discontinue des sargasses dans une cavité micro-ondes monomode en utilisant du carbure de silicium (SiC) et, pour la première fois, du biochar de sargasses comme absorbeurs de micro-ondes. Les absorbeurs de micro-ondes facilitent l'initiation et l'intensification du processus de pyrolyse. A notre connaissance, l'utilisation du biochar de sargasse dans la pyrolyse des sargasses par micro-ondes n'a jamais été étudiée. L'objectif final est de développer un procédé de pyrolyse continue par micro-ondes des sargasses, visant à valoriser les sargasses échouées sur la côte caraïbe. Ce processus aboutira à la production de biocharbon, de bio-huiles et de gaz à valeur industrielle.

Les sargasses utilisées dans cette recherche sont originaires de la République Dominicaine (Punta Cana) et sont composées d'un mélange de deux espèces *Sargassum fluitans* et *Sargassum natans*. La biomasse a été séchée par exposition au soleil et circulation d'air libre pendant cinq jours, puis broyée et tamisée jusqu'à une taille de particules de 300 à 500 μm . L'humidité peut être variable et elle a été systématiquement mesurée avant chaque utilisation par analyse thermogravimétrique (TGA) dans un analyseur d'instrument SDT Q600-TA. Les teneurs en matières volatiles, en carbone fixe et en cendres ont également été déterminées par TGA. Les teneurs totales en C, H, N et S des sargasses ont été mesurées à l'aide d'un analyseur élémentaire CHN Flash 2000 (ThermoFisher Scientific).

Cette recherche a utilisé une cavité micro-onde monomode de type WR340, constituée d'un magnétron de marque SAIREM qui fonctionne à une fréquence de 2,45 GHz avec une puissance maximale de 2000 W. De plus, certains adaptateurs d'impédance ont été utilisés pour maximiser la puissance absorbée par la biomasse. Cette puissance absorbée a été mesurée par la différence entre la puissance incidente et la puissance réfléchie des micro-ondes enregistrées par deux bolomètres (Agilent). Une charge à eau a également été utilisée pour protéger le magnétron des ondes réfléchies.

En comparant les sargasses utilisées avec une autre espèce d'algue brune telle que *S. horneri* pour laquelle la composition en hémicellulose est de 16,75 à 22,64 %, la composition en cellulose est de 28,29 à 39,88 % et la lignine est de 22,10 à 27,20 %, nous observons des valeurs plus faibles dans notre cas. Les valeurs des métaux lourds, alcalins et alcalino-terreux dans les sargasses sont similaires aux résultats publiés précédemment et effectués sur plusieurs plages de la République Dominicaine de 2015 à 2020. Il est important de souligner les valeurs élevées de Na, K, Mg et Ca, mais aussi du Fe et de l'As parmi les métaux lourds. Aucune trace de Hg n'a été détecté dans nos échantillons.

La pyrolyse du biochar de sargasse lui-même a été réalisée pour déterminer son comportement inerte ou non pendant le processus de pyrolyse par micro-ondes. La génération de composés volatils a été observée sans production d'huiles dans le condenseur et une perte de masse de 17,6% par rapport à la masse initiale du biochar a été atteinte, ce qui indique que le biochar de sargasse subit une décomposition lors du processus de pyrolyse sous micro-ondes et qu'elle se produira simultanément pendant la pyrolyse des sargasses.

Les figures 1 et 2 montrent les profils de puissance incidente, réfléchiée et absorbée obtenus lors de la pyrolyse micro-onde des sargasses. Dans les deux cas, les graphiques sont divisés en deux sections. La première section montre peu de stabilité de la courbe de puissance absorbée en raison de multiples processus qui se produisent lors de l'irradiation par micro-ondes, tels que : l'évaporation de l'eau et la décomposition de l'hémicellulose, des biopolymères, de la cellulose et des glucides qui provoquent une augmentation de la puissance réfléchiée. Il faut indiquer que la diminution de cette dernière dépend aussi de la manipulation des adaptateurs d'impédance. Dans la deuxième section des graphes, une plus grande stabilité des puissances est observée, ce qui indique la lente décomposition de la lignine et du carbone. Sur la figure 1, on observe qu'au bout de 150 secondes, la puissance réfléchiée est très faible. Ceci est dû notamment à deux raisons : d'une part, le processus de pyrolyse a déjà eu lieu en grande partie, de sorte que le milieu étudié est essentiellement composé de carbone. La permittivité spécifique élevée du carbone permet une absorption efficace des micro-ondes. Deuxièmement, au bout de 150 secondes, le milieu étudié subit des modifications insignifiantes. Ce phénomène facilite le réglage du système en ajustant le système d'adaptation d'impédance. Par conséquent, maintenir la puissance réfléchiée à un niveau minimal est assez simple.

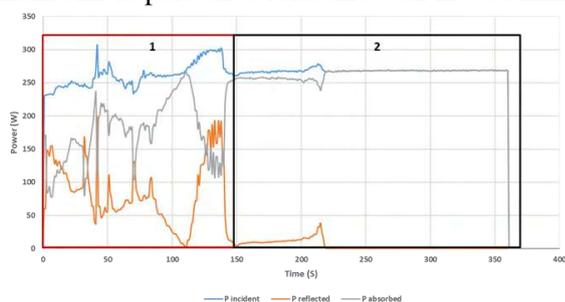


Figure 1. Profil de puissance incidente, réfléchiée et absorbée lors de la pyrolyse micro-onde des sargasses utilisant du SiC. $P_{\text{incident}} = 265 \text{ W}$, $t_{\text{irradiation}} = 6 \text{ min}$, $m_{\text{sargassum}} = 4.5 \text{ g}$, $m_{\text{SiC}} = 0.9 \text{ g}$, $Q_{\text{N}_2} = 200 \text{ mL/min}$.

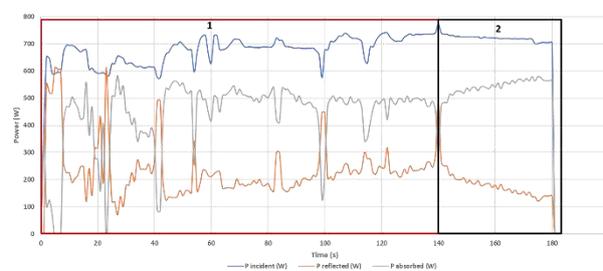


Figure 2. Profil de puissance incidente, réfléchiée et absorbée lors de la pyrolyse micro-onde des sargasses utilisant du biochar. $P_{\text{incident}} = 686 \text{ W}$, $t_{\text{irradiation}} = 3 \text{ min}$, $m_{\text{sargassum}} = 4.5 \text{ g}$, $m_{\text{sargassum biochar}} = 1.125 \text{ g}$, $Q_{\text{N}_2} = 200 \text{ mL/min}$.

L'utilisation du biochar comme absorbeur de micro-ondes par rapport au SiC est particulièrement intéressante car le biochar est produit in situ, ne nécessite pas de séparation supplémentaire contrairement au SiC. La transformation des sargasses par pyrolyse micro-ondes en gaz, huiles et biochar donne une nouvelle utilisation à un déchet considéré comme polluant. L'huile obtenue est moins acide qu'avec le SiC, contient majoritairement des cétones et beaucoup moins de composés azotés. Le gaz est riche en hydrogène et en CO, mais la production de biogaz est plus élevée lorsque le biochar est utilisé comme absorbeur. Le biochar produit par pyrolyse micro-ondes reste à étudier plus en profondeur mais présente déjà des surfaces spécifiques et des volumes poreux intéressants, sans aucun traitement supplémentaire.

MOTS-CLES DU THEME

nouveaux matériaux, biosource, végétal.

MOTS-CLES LIBRES

réacteur micro-ondes, pyrolyse de biomasse, sargasses, biochar, réacteur discontinu.

RÉFÉRENCES

- Lee, X. J., Ong, H. C., Gan, Y. Y., Chen, W.-H. and Mahlia, T. M. I., 2020, State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production, *Energy Conversion and Management*, 210:112707, <http://doi: 10.1016/j.enconman.2020.112707>.
- Liranzo-Gómez, R. E., García-Cortés, D. and Jáuregui-Haza, U., 2021, Adaptation and sustainable management of massive influx of Sargassum in the Caribbean, *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*, 8: 543–553.

Dimensionnement et optimisation de fonctionnement d'un système de filtration-concentration-fractionnement multi-étagé continu : approche basée sur une étude paramétrique réalisée en mode batch et illustrée dans le cadre de la microfiltration de lait

Geneviève GESAN-GUIZIOU¹, Maksym LOGINOV¹, Juliette CANY¹, Mariana BRAUSE CORREA¹, Nadine LECONTE¹, Fabienne GARNIER-LAMBROUIN¹, Ibra SALL¹, Claire FARGUES², Hedi ROMDHANA² et Violaine ATHES-DUTOUR²

¹UMR STLO, INRAE – Institut Agro, France

²UMR SayFood, Université Paris-Saclay – INRAE – AgroParisTech, France

genevieve.gesan-guiziou@inrae.fr

RESUME

Introduction. La filtration membranaire est largement utilisée pour la séparation et concentration des solutés et/ou des colloïdes. Par exemple, la microfiltration tangentielle, MF du lait écrémé est appliquée pour la séparation de protéines sériques PS (macromolécules, qui peuvent traverser la membrane et passer dans le perméat) des micelles de caséine MC (nanoparticules, qui sont retenues par la membrane et s'accumulent dans le rétentat) et la concentration des micelles de caséine dans le rétentat.

La transmission des solutés TR (e.g., la transmission de PS, TR_{PS}) et le flux de la perméation (J_p) sont deux paramètres majeurs qui définissent l'efficacité de la séparation-concentration membranaire. Pour un module de filtration donné, TR et J_p dépendent des paramètres opératoires de la filtration (notamment, la pression transmembranaire PTM , et la vitesse de recirculation du rétentat v) et de la composition du rétentat (qui est classiquement prise en compte *via* la valeur du facteur de réduction volumique du rétentat, FRV).

La MF est normalement réalisée en continu dans un système multi-étagé où chaque étage i est composé de plusieurs modules de filtration, qui fonctionnent à FRV_i constant. Le rétentat issu de l'étage $i - 1$ alimente l'étage i de sorte que $FRV_1 < FRV_2 < \dots < FRV_{i-1} < FRV_i < \dots < FRV_N$ (avec N , le nombre total d'étages). Les valeurs de N et de FRV_N sont classiquement imposées par les coûts d'investissement et de fonctionnement (plus N est grand, plus le nombre de pompes, de capteurs ... est élevé) et le cahier de charges du procédé de concentration-séparation (FRV_N doit correspondre au taux de concentration des molécules/particules cibles souhaité dans le produit issu du système MF).

Le débit volumique du rétentat issu de chaque étage est défini par le débit volumique d'alimentation de cet étage ainsi que par $n_i \cdot S \cdot J_{pi}$, le débit volumique de perméat produit (où n_i est le nombre de modules de l'étage i , S est la surface membranaire d'un module, et J_{pi} le flux de perméation de l'étage i , qui dépend de la composition du rétentat i , notamment de FRV_i , PTM_i , et v_i).

Pour concevoir un système de filtration continue multi-étagé, il est nécessaire (1) de minimiser la surface membranaire (nombre de modules de filtration) nécessaire pour assurer le fonctionnement continu du système, et (2) de maximiser la séparation (i.e. le taux de récupération des PS et la séparation des PS et des MC dans le cas de la MF de lait) en définissant la meilleure combinaison des FRV_i ($i = 1 \dots N$) et de paramètres opératoires (PTM_i et v_i) pour chaque étape. Cette conception doit également intégrer les coûts d'investissement et de fonctionnement qui seront minimisés.

L'approche de Jeantet et al. (2011), qui repose sur des bilans matières (global et sur chaque étage), peut être utilisée pour définir la surface membranaire à mettre en œuvre sur chaque étage pour des FRV_i données, ainsi que pour calculer la meilleure combinaison des FRV_i , qui correspond à la surface membranaire minimale du système (Objectif 1). Cette approche nécessite la connaissance de la relation J_{pi} vs. FRV_i , qui peut être obtenue expérimentalement (classiquement, dans un système qui fonctionne en mode batch pour raison de simplicité). Cependant, cette approche ne prend pas en compte les relations complexes entre l'efficacité de la séparation

et les paramètres opératoires (Objectif 2).

Objectifs. Ce travail porte sur le développement d'une méthode générale de conception et de dimensionnement de systèmes multi-étagés continus qui prend en compte simultanément les objectifs de minimisation de surface (Objectif 1) et d'efficacité de séparation (Objectif 2). Basée sur des approches de bilan matière (théorique), cette méthode vise l'identification des paramètres clés du dimensionnement (en plus de la surface membranaire et de FRV de chaque étage) et propose le design d'une étude multiparamétrique pour obtenir les résultats expérimentaux (comme les valeurs de J_p et TR en fonction de la composition du rétentat, PTM , et v) en mode batch. La démarche est illustrée par le dimensionnement d'un système de microfiltration multi-étagé pour séparer-concentrer les protéines du lait.

Résultats et conclusions. La méthode développée a démontré qu'un compromis doit être trouvé entre la minimisation de la surface membranaire de modules et l'augmentation du taux de la séparation de solutés dans le perméat.

Il a été mis en évidence que dans un cas général, les essais réalisés dans un système qui fonctionne en mode batch sans modification du produit à filtrer ne permettent pas d'obtenir des rétentats de composition similaire à la composition de rétentats obtenus en mode continu dans un système multi-étagé, ce que remet en question l'applicabilité des dépendances J_p vs. FRV et TR vs. FRV obtenus en mode batch pour le dimensionnement de systèmes multi-étagés. Par conséquent, le changement du ratio entre le composé retenu et le soluté transmissible dans les essais réalisés en mode batch est nécessaire pour obtenir les résultats pertinents pour un tel dimensionnement.

Les essais de MF de lait ont été réalisés à l'échelle pilote (mode batch, système UTP, membrane céramique, taille de pores $0.1 \mu\text{m}$) dans une gamme des paramètres opératoires compatibles à celle utilisée industriellement pour la concentration-séparation de protéines laitières : $PTM = 0.4 - 1.0$ (bar), $v = 6.0 - 7.0$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), et $FRV = 1.0 - 3.5$. Le rôle de la durée de la filtration sur J_p et TR_{PS} a été également étudié ($t = 30 \text{ min} - 4 \text{ h}$).

Il a été démontré que la TR_{PS} dépendait de la concentration en PS dans le rétentat ainsi que de la durée de la filtration à FRV donné, mais que cette dépendance avait une faible influence sur le dimensionnement de la microfiltration du lait écrémé et pouvait être négligée dans le cas de la MF du lait ($FRV_N = 3.5$, $t = 8 \text{ h}$).

Remerciements. Ce travail est fait l'objet d'un financement de la part du Carnot Qualiment® soutenu par l'ANR (convention #20 CARN 0026 01), dans le cadre de son appel à projets de ressourcement scientifique 2021.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés – mesure, analyse de données – process analytical technology.

MOTS-CLES LIBRES

Filtration membranaire, concentration-séparation, système multi-étagé, dimensionnement, optimisation, protéines laitières, lait.

REFERENCES

Jeantet, R., Brulé, G. et Delaplace, G., *Génie des procédés appliqué à l'industrie laitière*, Lavoisier, 2011.

Green Solvent and Catalyst Synergy: Maximizing Furfural Yield from Xylose Dehydration with a Co-Solvent System

Daniel EDUMUJEZE¹, Marie-Christine FOURNIER-SALAÜN¹ and Sébastien LEVENEUR¹

¹ LSPC- Université de Rouen Normandie, France

daniel.edumujeze@insa-rouen.fr

RESUME

This work presents a novel strategy to improve furfural yield (>70%) while reducing side reactions. We accomplished this by using the amberlyst-15 as catalyst in conjunction with a biobased alcohol-co-solvent system. Comparative studies support this approach to be superior, effectiveness and provide a sustainable solution to our urgent energy challenge.

As we gradually recover from the impact of the global COVID-19 pandemic, the world is currently faced with an alarming energy crisis. Our dependency on the use of petroleum and its products as energy source and petrochemicals has led to an ever-increasing climate change and energy poverty. On a global scale, fossil fuel contributes to about 80% of the greenhouse gases. To achieve the Paris agreement and its goals to mitigate the global temperature rise to less than 2°C by 2050, the transition from the dependency of fossil fuel into renewables must be swift and sustainable.

Furfural is a high-value-added molecule which can be obtained from lignocellulosic biomass. Furfural and its derivatives are widely used as transportation fuels, gasoline additives, lubricants, organic solvents, resins, decolorizing agents, flavour enhancer for food, drinks and many other applications. The global market value of furfural was evaluated to about \$520 million in 2021 and is expected to reach \$817.8 million by the end of 2031.

Commercially, Furfural is produced from the mineral acid dehydration of lignocellulosic biomass with relatively high concentration of hemicellulose. Low furfural yield (<50%), corrosion of equipment and high cost of products-catalyst separation and recovery are some problems associated with the existing industrial process.

Numerous methods have been proposed for the production of furfural from literature with a singular aim of increasing its yield. Due to side degradation reactions occurring concurrently (condensation, fragmentation and resinification) there have been no significant improvement in the process.

Herein we proposed the use of an heterogenous solid catalyst (amberlyst-15) and a bio-based alcohol: co-solvent system for the dehydration reaction. It was observed that the co-solvent system was able to hinder the side reactions, thus promoting high furfural yield (> 70%) at a shorter reaction time (3hr). The inclusion of the co-solvent to the solvent system facilitate faster dehydration of xylose than pure alcohol and reduction in the formation of humins which are able to reduce the catalyst activity and thus hinder its reusability. Fig 1 illustrate pictorially the reduction of the dark humin formation as certain portion of co-solvent was included in the solvent mixture. Fig 2. displays the trend in furfural yield with and without the addition of co-solvent while in Table 1, we compared our result with proposed strategies found in literature. The result confirms that our strategy was superior in terms of furfural yield (75.3%), reaction time (3hr) and amount of catalyst utilized 4:1).

THEME KEYWORDS

Sustainable development, biofuel, valorisation of molecules with high added value

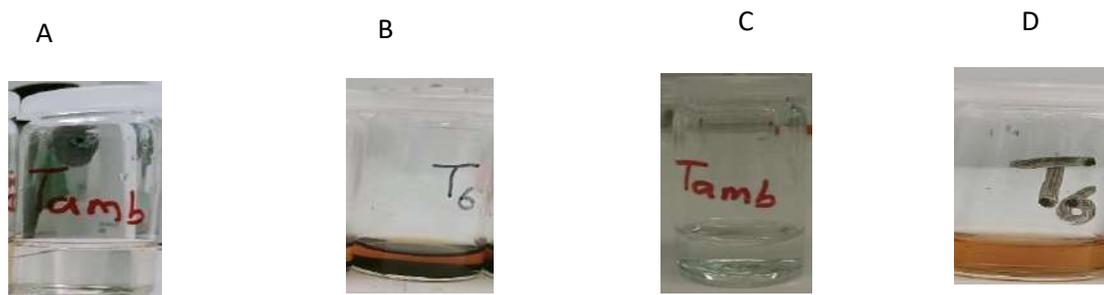


Fig 1. Comparison of humin formation with and with the addition of co-solvent (CS)

^AReactive mixture before experiment with 0%CS ^CReactive mixture before experiment 30%CS

^BReactive mixture at the end of reaction with 0%CS ^DReactive at the of reaction with 30%CS

1. Comparison of performance

CATALYST	SOLVENT	Xylose to Catalyst ratio	REACTION TIME (hours)	FURFURAL YEILLD (%)	REFERENCE
Amberlyst-15	70%ALOH:30%CS	4:1	3	75.2	This work
Amberlyst-15 et Γ -Al ₂ O ₃	DMF	0.003:1	8	46	[1]
Amberlyst-15 et Hydrotalcite	N,Ndimethylformamide	0.5:1	3	51	[2]

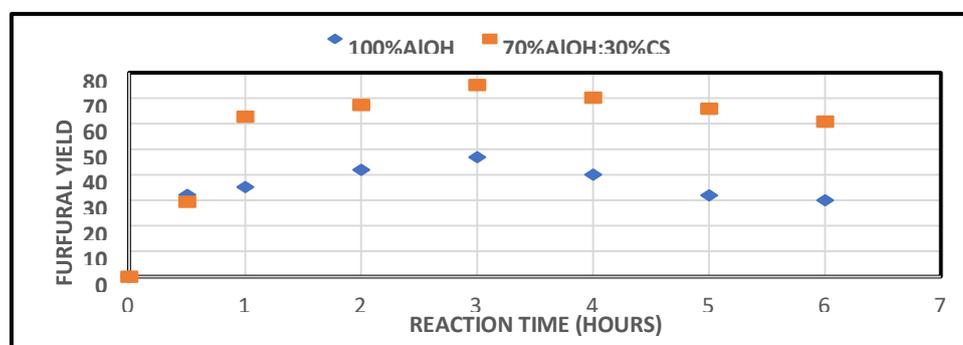


Fig 2. Effect of co-solvent on the furfural yield

REFERENCES

^[1]Shirotori, Nishimura, et Ebitani, One-Pot Synthesis of Furfural from Xylose Using Al₂O₃-Ni-Al Layered Double Hydroxide Acid-Base Bi-Functional Catalyst and Sulfonated Resin, *Chemistry Letters*, Volume 45, Issue 2, February 2016, Pages 194–196, , <https://doi.org/10.1246/cl.151064>

^[2]Takagaki et al., One-Pot Formation of Furfural from Xylose via Isomerization and Successive Dehydration Reactions over Heterogeneous Acid and Base Catalysts, *Chemistry Letters*, Volume 39, Issue 8, August 2010, Pages 838–840, <https://doi.org/10.1246/cl.2010.838>

Catalyseurs biosourcés à base de nickel et fer pour réaction directe (WGS) et inverse (RWGS) de gaz à l'eau en thermoconversion des bioressources

Théodore GRAUL^{1,2}, María GONZÁLEZ MARTÍNEZ¹ et Ange NZIHOU¹

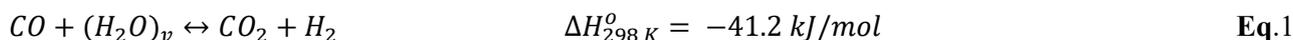
¹Centre RAPSODEE UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, France

²Département fluides et thermique, UC3M, Espagne

maria.gonzalez-martinez@mines-albi.fr

RESUME

La production d'hydrogène (H₂) à partir de biomasse et biodéchets joue un rôle fondamental dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) de l'industrie, selon l'IPCC. Le gaz de synthèse, contenant principalement H₂ et CO, peut être produit par thermoconversion de bioressources (500-1000°C). La réaction de gaz à l'eau (WGS) permet d'amplifier la production de H₂ par l'effet de la vapeur d'eau ((H₂O)_v) sur le monoxyde de carbone (CO) (180-500°C, Eq.1).



Des catalyseurs commerciaux à base de métaux nobles ou rares comme le platine ou le cobalt sont souvent utilisés en WGS et, plus généralement, dans les réactions de thermoconversion, par Plata et al en 2016. De plus, l'extraction de ces métaux requiert des procédés intenses en énergie et en solvant, avec un fort impact environnemental. Des métaux plus abondants et moins toxiques, comme le nickel (Ni) et le fer (Fe), ont montré une activité catalytique en thermoconversion de la biomasse, par Said et al. en 2017. Ainsi, la thermoconversion de bioressources chargées en métaux catalytiques pour une application donnée produirait un biochar qui pourrait être utilisé en tant que catalyseur biosourcé. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de produire, caractériser et utiliser des catalyseurs biosourcés pour la réaction directe (WGS) et inverse (RWGS) de gaz à l'eau, très présente dans les procédés de thermoconversion de la biomasse et des biodéchets.

Les catalyseurs biosourcés ont été produits par pyrolyse à 800°C à partir de fougère (F) et de saule (W) bruts (R) ou imprégnés avant (B) ou après pyrolyse (A) avec des sels de fer et/ou nickel. 1g de catalyseur mélangé avec 1g d'alumine inerte a ensuite été introduit dans un réacteur à lit fixe (8 mm diamètre, 25 cm hauteur). Avant réaction, l'humidité a été enlevée (Ar, 120°C, 1h) et le catalyseur a été réduit (60 %v H₂, 500°C, 2h). Pour l'étude de la réaction WGS, la température de réaction a été augmentée de 180°C à 280°C par intervalles de 20°C toutes les 1h30. Les débits de gaz entrants, préchauffés à 120°C, étaient de 20mL/min de CO, 150mL/min d'Ar et 110mL/min de vapeur d'eau préchauffée à 180°C. La réaction inverse (RWGS) a été étudiée à 400°C, entre 3 et 72h, sous un débit de gaz composé de 60 mL/min d'H₂, 20 mL/min de CO₂ et 150 mL/min d'Ar. Les gaz permanents secs ont été analysés en ligne en sortie de réacteur par µGC/TCD. Les catalyseurs ont été caractérisés avant et après réaction en termes d'analyse élémentaire (CHNS et ICP-AES), surface spécifique (BET) et groupements fonctionnels de surface (TPD, TPR, TPO). Les performances des catalyseurs ont été évaluées à travers leur sélectivité (S_{CO}, S_{CO₂}) par rapport au CH₄, et la conversion de CO ou CO₂ (X_{CO}, X_{CO₂} Tableau 1). Les catalyseurs ont été comparés à un catalyseur métallique (Fe₂O₃, rouille).

Les résultats ont montré que la réaction de WGS est cinétiquement pilotée (Tableau 1). Les catalyseurs biosourcés ont montré de meilleures performances que la rouille, et ceux à base de Ni ont montré la meilleure conversion (FNiFe-A, >10 %). La sélectivité CO₂/CH₄ obtenue était supérieure à 85 % dans tous les cas, et une augmentation de la température inhibait la production de CH₄. En ce qui concerne RWGS, les catalyseurs biosourcés ont montré une forte sélectivité envers le CO (>84%) et une conversion acceptable (<17%) par rapport à la rouille (81%, 30%, respectivement, Tableau 2). Aucune perte d'activité n'a été observée même avec des temps d'utilisation longs (288h). Il a été observé que les métaux inhérents à la biomasse favoriseraient le transfert d'électrons et l'adsorption des gaz réactifs, diminuant les barrières énergétiques de la réaction. Les meilleurs résultats en RWGS ont aussi été observés pour les catalyseurs à base de nickel, dû à l'effet synergique des métaux inhérents, aux sites oxygénés libres et à la forte interaction métal-carbone favorisée lors de la production de ces catalyseurs.

MOTS-CLES DU THEME

nouveaux matériaux : biosourcé, déchet, carburants (gaz, liquide), Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable.

MOTS-CLES LIBRES

Biochar, Catalyseur, Réaction de gaz à l'eau, Nickel, Fer.

TABLEAUX

Tableau 1. Impact du type de catalyseur biosourcé et de la température sur S_{CO_2} et X_{CO} en WGS

	T (°C)	Rouille	FFe-B	RF	FNiFe-A	FNi-B	FNi-A	FNiFe
S_{CO_2} (%)	180	6.4	8.2	7.2	8.4	8.1	8.3	8.4
	200	6.7	8.3	7.0	8.3	7.9	8.3	8.0
	220	6.7	8.0	6.9	8.2	7.9	8.4	8.4
	240	6.6	8.0	7.1	8.4	8.1	8.9	8.6
	260	6.6	7.9	7.0	8.4	8.5	9.0	9.5
	280	6.9	7.9	7.0	8.5	9.0	9.6	10.3
X_{CO} (%)	180	100.0	100.0	22.6	96.7	100.0	100.0	100.0
	200	100.0	93.8	84.6	95.8	95.8	97.3	100.0
	220	96.0	98.1	100.0	92.1	92.3	92.6	100.0
	240	100.0	100.0	98.2	92.2	86.8	94.8	100.0
	260	97.0	88.9	100.0	100.0	93.7	95.1	100.0
	280	100.0	100.0	96.7	100.0	94.3	98.5	99.7

Tableau 2. Impact du type de catalyseur biosourcé sur S_{CO} et X_{CO_2} dans la réaction de RWGS à 400°C

	Contenu en metal		Conversion (%)	Selectivité (%)		Contenu en metal		Conversion (%)	Selectivité (%)
	(wt% BC)		X_{CO_2}	S_{CO}		(wt% BC)		X_{CO_2}	S_{CO}
RF	-	-	10	100	RW	-	-	9.1	100
FNi-B	Ni	3.96	8.5	97.8	WNi-B	Ni	2.41	8	99.4
FNi-A	Ni	1.43	15.5	88.3	WNi-A	Ni	1.81	8.8	97.4
FFe-B	Fe	13.17	16.1	98	WFe-B	Fe	4.64	9.2	98.2
FFe-A	Fe	0.51	5	100	WFe-A	Fe	0.23	5.7	100
FNiFe	Fe, Ni	10.30, 8.08	14.3	96.7					
FFe-B long (288h)	Fe	13.17	17.1	97.5	Rouille	Fe	-	29.6	81

REFERENCES

IPCC, <https://www.ipcc.ch/about/>

Plata, J.J., Graciani, J., Evans, J., Rodriguez, J.A., Sanz, J.F., 2016, Cu Deposited on CeOx-Modified TiO2(110): Synergistic Effects at the Metal–Oxide Interface and the Mechanism of the WGS Reaction, *ACS Catal.*, 6:4608-4615, <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00948>

Said, M., Cassayre, L., Dirion, J.-L., Joulia, X., Nzihou, A., 2017, Effect of Nickel Impregnation on Wood Gasification Mechanism. *Waste Biomass Valor.*, 8:2843–2852, <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9911-3>

Caractérisation comparative de la bio-huile de pyrolyse catalytique par FT-IR, GC-MS et FT-ICR-MS haute résolution, avec trois sources d'ionisation : ESI (+), ESI (-) et APCI (+)

Gian ARIAS¹, Lokmane ABDELOUAHED¹, Jason DEVEAUX², Melanie MIGNOT² et Bechara TAOUK¹

¹ LSPC, INSA Rouen Normandie, France

² COBRA, INSA Rouen Normandie, France

gian.arias_ramirez@insa-rouen.fr

RESUME

La pyrolyse catalytique (PC) est une technologie prometteuse pour convertir la biomasse en biocarburants et en produits chimiques, offrant une alternative durable aux combustibles fossiles. Le produit liquide de la pyrolyse, la bio-huile (BOP), présente un grand potentiel en tant que source d'énergie renouvelable. Cependant, quelques défis restent à surmonter avant que son utilisation comme biocarburant soit applicable. La bio-huile contient nombreux composés oxygénés, tels que des aldéhydes, des cétones, des dérivés phénoliques et des acides, qui contribuent à son acidité élevée, à son faible pouvoir calorifique et à sa faible stabilité (Mortensen, P; Isahak, W). Ces propriétés rendent la bio-huile impropre à une utilisation directe, c'est pourquoi des traitements d'amélioration sont nécessaires. Afin d'optimiser ces traitements, il est important de connaître avec précision la composition de la BOP. Récemment, certains chercheurs ont utilisé des techniques analytiques de haute résolution pour caractériser la BOP, telles que FT-ICR-MS (Hertzog, J). Leurs résultats ont montré le grand potentiel de cette approche pour avoir accès à la distribution en masse des constituants de la bio-huile, et pour fournir des informations précises sur la composition moléculaire, puisque la précision de mesure d'un tel appareil permet de remonter à une formule brute unique pour chaque signal.

Notre travail vise à étudier le potentiel de certains catalyseurs à désoxygéner la bio-huile de pyrolyse de la biomasse. La bio-huile a été produite à partir de bois de hêtre en utilisant deux catalyseurs à base de zéolithe HZSM-5 : le premier sous sa forme commerciale initiale, et le second après modification par dopage au fer et au nickel (FeNi/HZSM-5), à un pourcentage massique de 1,4%. La modification, qui a déjà été étudiée par notre équipe (Jaafar, Y), est réalisée par imprégnation humidité naissante suivie d'une calcination sous air à 500°C. Un réacteur à lit fluidisé chargé de catalyseur est utilisé pour effectuer la pyrolyse de la biomasse. La bio-huile résultante est caractérisée en utilisant les trois techniques suivantes : FT-IR, GC-MS et FT-ICR-MS avec trois sources d'ionisation différentes : ESI (+), ESI (-) et APCI (+). Par ailleurs, une étude comparative a été menée avec la bio-huile produite sans catalyseur mais en utilisant un lit de sable comme matériau inerte, servant de référence. Le schéma de cette démarche est illustré dans la Fig. 1.

Les résultats de caractérisation par FT-IR montrent une diminution de l'intensité des pics relatifs au groupe -OH, attribués aux alcools, acides carboxyliques et phénols lorsque les catalyseurs sont utilisés (Fig. 2a). Parmi les deux catalyseurs, HZSM-5 a montré la plus forte diminution de l'intensité de ces pics. Les autres groupes fonctionnels identifiés n'ont pas montré de variation notable.

La plupart des composés identifiés par GC-MS étaient des composés oxygénés, principalement des phénols, des cétones et des acides carboxyliques pour les trois échantillons. Environ 4000 formules moléculaires ont été attribuées par FT-ICR-MS avec l'ESI et l'APCI en mode d'ionisation positif et environ 1000 avec l'ESI en mode d'ionisation négatif. Des composés oxygénés avec un maximum de 15 oxygènes ont été retrouvés. Le graphique Fig.2b, montre que la composition de la bio-huile obtenue en présence de sable (inerte) ou en présence de HZSM-5 est similaire en termes de nombre d'oxygène par molécule, et nombre de formules attribuées. L'échantillon obtenu en présence de FeNi/HZSM-5 est constitué en majorité de molécules contenant peu d'oxygène (inférieur à 5), avec un maximum d'oxygène par molécule de 9 contre 15 pour les bio-huiles sans catalyseur ou avec HZSM-5.

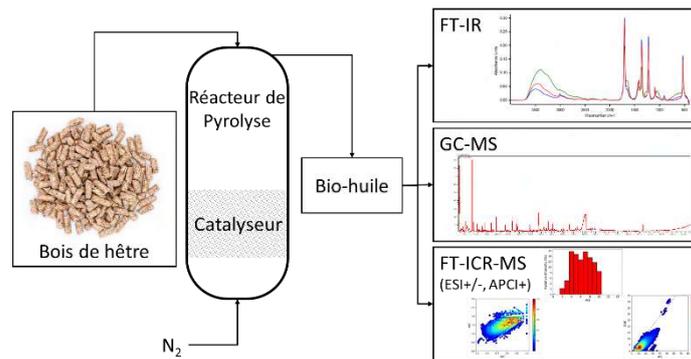


Fig. 1. Résumé graphique

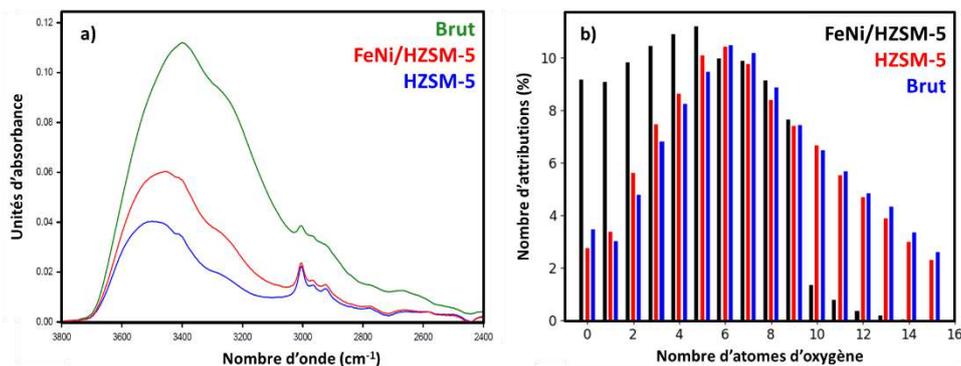


Fig. 2. a) Spectres FT-IR de bio-huiles obtenues avec du sable (supérieur), FeNi/HZSM-5 (milieu) and HZSM-5 (inférieur). b) Nombre d'attributions (%) en fonction du nombre d'atomes d'oxygène dans les formules moléculaires obtenues avec FT-ICR-MS en ESI (+)

MOTS-CLES DU THEME

Nouvelles énergies - bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal, - nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet.

MOTS-CLES LIBRES

Biomasse, bio-huile, pyrolyse, caractérisation des bio-huiles, approche pétrochimique,

RÉFÉRENCES

Mortensen, P.M. *et al.* (2011) 'A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels', *Applied Catalysis A: General*, 407(1), pp. 1–19. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.

Isahak, W.N.R.W. *et al.* (2012) 'A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), pp. 5910–5923. Disponible sur : <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>.

Hertzog, J. *et al.* (2021) 'Characterization of Heavy Products from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis by Chromatography and Fourier Transform Mass Spectrometry: A Review', *Energy & Fuels*, 35(22), pp. 17979–18007. Disponible sur : <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02098>.

Jaafar, Y. *et al.* (2023) *Co-Pyrolysis of Plastic Polymers and Biomass: Effect of Beech Wood/Plastic Ratio and Temperature on Enhanced Oil Production in a Semi-Continuous Pyrolyzer*. Disponible sur : <https://doi.org/10.2139/ssrn.4427123>.

Culture de coccolithophores pour le stockage de CO₂ à long terme

Maëlle LE MOIGNE, Jordan BOURRIQUET, Marie RENAUDIE, Pierre ALBRAND, Guillaume COGNE
et Pascale GILLON

GEPEA, Nantes Université, CNRS, ONIRIS, IMT, France

jordan.bourriquet@univ-nantes.fr

RESUME

Dans le contexte de la bioremédiation du CO₂, ces travaux portent sur les conditions de culture de coccolithophores. Ces microalgues marines jouent un rôle important dans le cycle du carbone via leurs processus cellulaires de photosynthèse et de calcification., ce qui leur permet de fixer le CO₂ sous forme organique mais aussi sous forme inorganique en carbonate de calcium (CaCO₃). Les écailles, appelées coccolithes, sont synthétisées de façon intracellulaire avant d'être externalisées pour former la coccosphère (Paasche, E. 2002). Photosynthèse et formation de calcite sont étroitement liées, puisqu'il est suggéré qu'au-delà de sa fonction de protection contre les prédateurs (virus, bactéries, brouteurs et microzooplanctons) (Monteiro, F. *et al.*, 2016), cette superposition d'écailles joue aussi un rôle sur sa capacité à absorber la lumière et notamment à se protéger des UV. Les coccolithes suscitent un intérêt croissant pour le développement de procédés de bioconversion et de stockage à long terme du CO₂ (Moheimani, N.R. *et al.*, 2012) et de composés valorisables le secteur des nanotechnologies (Skeffington, A.W. et Scheffel, A. 2018). Cette étude préliminaire a pour objectifs de mettre en œuvre la culture de coccolithophores. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à deux espèces modèles (Fig. 1) : *Emiliania huxleyi* et *Chrysolita carterae* (Moheimani, N.R. *et al.*, 2012).



Fig. 1. Image en microscopie électronique à balayage de *Emiliania huxleyi* et *Chrysolita carterae* (d'après Nannotax)

Deux régimes d'illumination ont été choisis pour comparer la croissance cellulaire des espèces considérées : illumination continue et cycle jour/nuit de 12 h. La culture est effectuée en erlenmeyers de 500 mL, en milieu de culture ES, à température ambiante (20°C). L'intensité lumineuse appliquée est 100 $\mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Le pH et le dénombrement cellulaire sont suivis au cours de la culture. Les résultats obtenus en fonction du temps sont présentés Fig. 2. Après une phase de croissance exponentielle, on atteint une phase plateau rapidement suivie d'une phase de déclin. Le dénombrement cellulaire se révèle de plus en plus difficile au cours de la croissance à cause de l'agrégation des cellules, surtout en fin de phase exponentielle. Il est montré que *E. huxleyi* croit plus vite sous illumination continue que soumise au cycle jour/nuit de 12 h tandis que *C. carterae* ne montre pas de différence notable entre les 2 conditions d'illumination. Le pH passe de 7 à 8 dans le cas de *E. huxleyi* tandis qu'il est plus élevé dans le cas de *C. carterae* avec un maximum de 9,4 en phase exponentielle avant de se stabiliser vers 7,5 en phase stationnaire.

Deux milieux de cultures ont par ailleurs été comparés : un milieu eau de mer naturelle (F/50) (Moheimani, N.R. *et al.*, 2011) et un milieu artificiel (ESAW optimisé pour la culture de *E. huxleyi*) (Jakob, I. *et al.*, 2018).

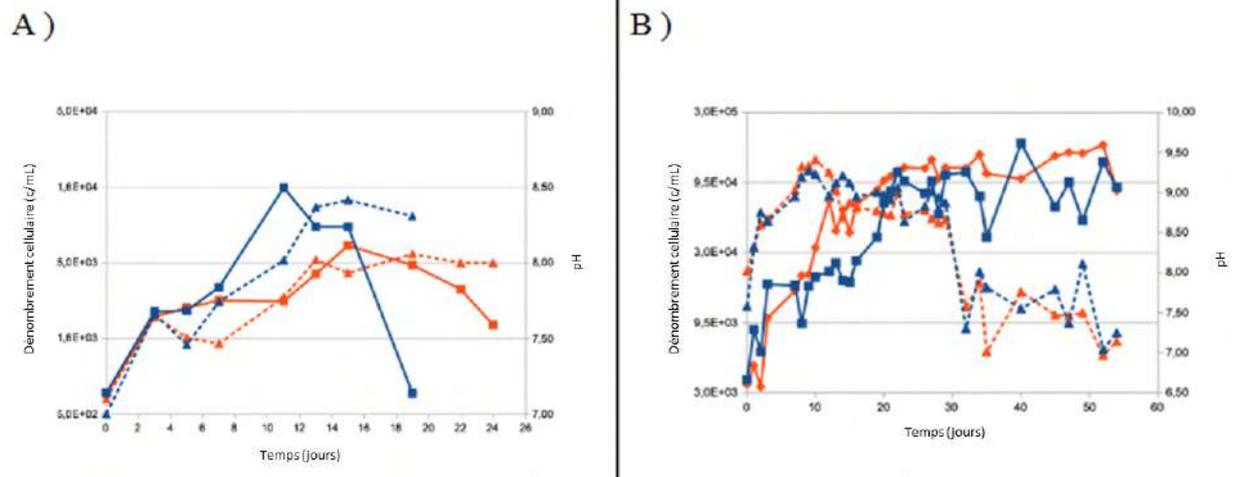


Fig. 2. Cinétique de croissance de *Emiliana huxleyi* (A.) and *Chrysothyla carterae* (B.) sous deux conditions d'illumination : continue en bleu et cycle 12 h jour/ nuit en orange (nombre de cellules - carré, pH- triangle)

La comparaison des deux milieux de culture met en évidence une production de *C. carterae* plus importante et un taux de croissance plus élevé dans l'eau de mer naturelle. *E. huxleyi* s'adapte aussi très bien en milieu artificiel à condition que la transition entre le milieu naturel et le milieu artificiel s'effectue progressivement.

MOTS-CLES DU THEME AGRO&BIORESSOURCES

Génie des bioprocédés, stockage de CO₂, matériaux biosourcés.

MOTS-CLES LIBRES

Microalgues, coccolithophores.

RÉFÉRENCES

Nannotax3. <http://www.mikrotax.org/Nannotax3>

Moheimani.N.R , Isdepsly.A , Lisec .J , Raes.E and Borowitzka.M.A. 2011. Coccolithophorid algae culture in closed photobioreactors, *Biotechnology and Bioengineering* 108, 9: 2078-2087 <https://doi.org/10.1002/bit.23161>

Monteiro F., Bach M. *et al.* 2016. Why marine phytoplankton calcify ». *Science Advances* . 2,7: e1501822. 2016. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501822>

Moheimani N.R., Webb J.P., Borowitzka M.A., 2012 Bioremediation and other potential applications of coccolithophorid algae: A review. *Algal research*, 1,2 : 120-133. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2012.06.002>

Paasche, E. « A Review of the Coccolithophorid *Emiliana Huxleyi* (Prymnesiophyceae), with Particular Reference to Growth, Coccolith Formation, and Calcification-Photosynthesis Interactions ». *Phycologia* 40, no 6 (novembre 2001): 503-29. <https://doi.org/10.2216/i0031-8884-40-6-503.1>.

Skeffington, Alastair W, et André Scheffel. « Exploiting Algal Mineralization for Nanotechnology: Bringing Coccoliths to the Fore ». *Current Opinion in Biotechnology* 49 (février 2018): 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2017.07.013>.

Jakob, I., F. Weggenmann, et C. Posten. « Cultivation of *Emiliana Huxleyi* for Coccolith Production ». *Algal Research* 31 (avril 2018): 47-59. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.01.013>.

Absorbant de CO₂ issu de sous-produits de la valorisation de la biomasse.

Aliénor BEUCHAT¹, Murad MALIKZADE¹, Ksenia PARKHOMENKO¹, Claire COURSON¹, Marine GUILMONT², Bénédicte RETY², Dominique BEGIN¹, Roger GADIOU², Nicolas THEVENIN³ et Lionel RUIDAVETS³

¹*Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France*

²*Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS, Université Haute-Alsace, Mulhouse, France*

³*RITMO Agroenvironnement®, Colmar, France*

claire.courson@unistra.fr

RESUME

Il est essentiel, aujourd'hui, de développer des moyens durables pour réduire les émissions de CO₂ principal contributeur aux émissions de gaz à effet de serre et le principal moteur du changement climatique. La recherche d'adsorbants présentant des performances intéressantes tout en ayant un faible coût de production est la clé pour développer des technologies de captage du CO₂ à grande échelle. Les biochars peuvent être utilisés comme adsorbants efficaces de CO₂ et comme alternative prometteuse pour remplacer le charbon actif conventionnel. Actuellement, de nombreuses recherches ont été menées pour améliorer les propriétés physiques et chimiques des biochars en les soumettant à une activation physique ou chimique qui améliore significativement leur capacité d'adsorption (Bennici, S en 2019).

Dans ce travail, l'objectif est de proposer de nouvelles voies de valorisation pour des biomasses complexes en les valorisant sous forme de biochar composite. Des matières issues de différents types de biomasses lignocellulosiques (bois et marc de raisin) et de résidus organiques (boues d'épuration) sont pyrolysées séparément ou en mélange. Les biomasses lignocellulosiques apportent une forte teneur en carbone associée à des propriétés physico-chimiques et morphologiques améliorées par rapport aux oxydes métalliques habituellement utilisés en adsorption de CO₂ alors que les boues d'épuration sont riches en composés inorganiques (cendres). Ces matériaux sont testés en adsorption de CO₂ afin d'évaluer leur capacité d'adsorption mais aussi leur régénéralité au cours de cycles d'adsorption/désorption.

Les biochars simples sont issus des trois biomasses étudiées : bois (noté W), marc de raisin (GP) et boues d'épuration (S). Les biochars composites sont issus de mélanges de bois et boues d'épuration (WS) ou de marc de raisin et boues d'épuration (GPS). Tous les biochars ont été préparés par co-pyrolyse lente selon les conditions suivantes : séchage des biomasses à 110°C pendant 12 heures, mélange mécanique des biomasses tamisées (pour les biochars composites), pyrolyse à 800°C (vitesse de chauffe 10°C/min) sous azote.

Les biochars (W, GP, S, WS et GPS) ont ensuite été activés physiquement à la vapeur d'eau dans le but d'obtenir les échantillons W-A, GP-A, S-A, WS-A et GPS-A ayant une structure micro-mésoporeuse et une surface spécifique améliorées. Cette activation a été réalisée post-synthèse à 800°C (10°C/min) pendant 2h.

Les propriétés des biochars composites ont été évaluées par XRF (analyse élémentaire), DRX (structure), physisorption de N₂ (surface spécifique) et ATG (capacité d'adsorption du CO₂). Ces caractérisations réalisées sur les biochars simples et composites avant et après activation, permettent de mettre en évidence l'importance des mélanges de biomasses et de l'étape d'activation.

L'analyse élémentaire (XRF) révèle des teneurs massiques en carbone les plus élevées dans les biochars de bois (94%) et de marc de raisin (78%). Elle indique aussi une teneur massique en inorganiques la plus élevée pour le biochar de boues d'épuration (60%) avec une grande part de Si (9%) et une part non négligeable (1 à 5%) d'autres éléments tels que Fe, Al, P, Ca, K, Mg, Na. Le biochar de marc de raisin, le plus riche en espèces volatiles, contient aussi une part importante d'inorganiques (13%) dont majoritairement K, Mg et Ca (1 à 3%). Les biochars composites contiennent 50 à 60% massique de carbone et environ 40% d'inorganiques provenant essentiellement des boues d'épuration mais aussi du marc de raisin.

La structure des différents biochars simples et composites est inchangée par l'étape d'activation. La Fig. 1 présente les diffractogrammes des biochars après activation. Ils révèlent la présence de phases cristallines riches en calcium dans les biochars issus du marc de raisin (GP-A et GPS-A) et des phases cristallines riches en fer dans les biochars issus des boues d'épuration (S-A, GPS-A et WS-A) en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire.

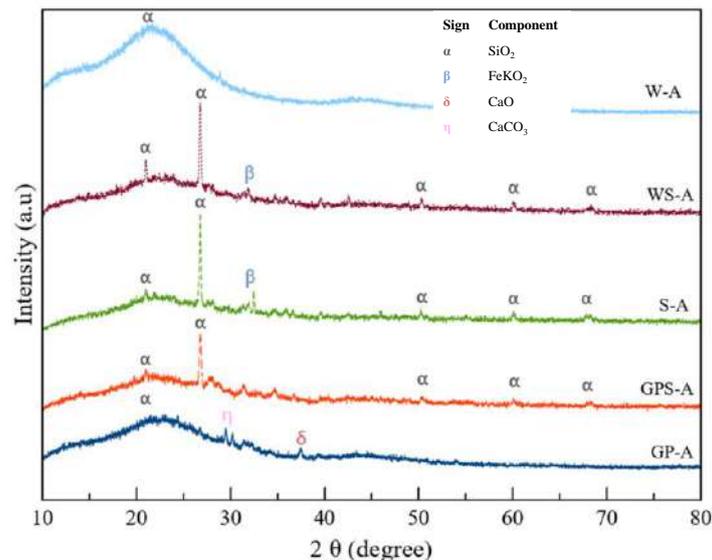


Fig. 1. Diffractogrammes des biochars après activation

La surface spécifique (SSA) et la capacité d'adsorption de CO₂ à 30°C pour les différents biochars sont indiquées dans le Tableau 2. Cette étude met en évidence des valeurs intéressantes de surfaces spécifiques et capacités d'adsorption de CO₂, surtout pour les matériaux activés à la vapeur en comparaison à d'autres adsorbants de CO₂ référencés (par Megías-Sayago, C en 2019 et Zhao, W en 2017). Ces résultats sont d'autant plus prometteurs qu'aucune optimisation de la préparation ni de l'activation n'ont encore eu lieu.

Tableau 2. Surfaces spécifiques et capacités d'adsorption de CO₂ à 30°C de différents biochars.

Biochar	SSA, m ² /g	Capacité d'adsorption de CO ₂ , mmol/g
Bois activé (W-A)	557	2,05
(Bois + Boues) non activé (WS)	221	0,86
(Bois + Boues) activé (WS-A)	475	1,03
(Marc de raisin + Boues) non activé (GPS)	46	1,04
(Marc de raisin + Boues) activé (GPS-A)	261	1,74

Ces résultats seront complétés par l'ensemble des résultats sur les biochars simples et composites avant et après activation et par ceux de l'étude de leur stabilité au cours des multiples cycles d'adsorption/désorption, permettant la régénération des adsorbants après saturation.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux biosourcés

MOTS-CLES LIBRES

Biochars, capture de CO₂, biomasse, valorisation, économie circulaire.

RÉFÉRENCES

Bennici, S. and Courson, C., 2019, Applications in catalysis. in Char and Carbon Materials Derived from Biomass: Production, Characterization and Applications, M. Jeguirim and L. Limousy (Eds), Elsevier Inc., pp 291 – 339. <https://oa.mg/work/10.1016/c2017-0-02406-0>

Megías-Sayago, C., Bingre, R., Huang, L., Lutzweiler, G., Wang, Q. and Louis B., 2019, CO₂ Adsorption Capacities in Zeolites and Layered Double Hydroxide Materials, *Frontiers in Chemistry* 7:551, <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2019.00551>

Zhao, W., Luo, L. and Fan, M., 2017, Preparation and Characterization of Nitrogen-Containing Cellular Activated Carbon for CO₂ and H₂ Adsorption, *Nano* 12:1750007, <http://dx.doi.org/10.1142/s1793292017500072>

Calcul Haute Performance et conception d'un atelier polyvalent de transformation

Martial MADOUMIER¹, Francis COURTOIS² et Daniel GOUJOT³

¹UMR Qualisud, Institut Agro, Univ Montpellier, Avignon Univ, CIRAD, IRD, Université de La Réunion, France

²UMR Qualisud, Univ Montpellier, Avignon Université, Cirad, Institut Agro, IRD, Université de La Réunion, France

³Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, France

francis.courtois@umontpellier.fr

RESUME

En Afrique subsaharienne, les revenus des producteurs agricoles sont faibles et les pertes post-récoltes de fruits et légumes sont importantes. Les unités mobiles de transformation des aliments sont une réponse possible à ces enjeux et favorisent le développement économique. C'est pourquoi, dans le cadre de la thèse de Savouré, T en 2022, une unité mobile de transformation de fruits et légumes a été conçue à l'aide d'un outil d'aide à la décision informatique (Savouré, T *et al.* en 2024). Cette unité polyvalente a été conçue pour transformer du gombo, de la mangue et de l'ananas en purée et jus. Ses performances (rentabilité, qualité finale du produit, consommations, etc.) dépendent des valeurs données aux différentes variables de conception : température de traitement, capacités de production, itinéraire de transformation, etc.

L'outil d'aide à la décision informatique permet de simuler le fonctionnement de l'unité mobile, d'en prédire les performances, et, au-delà, de rechercher la solution de conception représentant le meilleur compromis entre différents critères de performance. Il s'agit donc d'optimisation multicritère, qui est implémentée à l'aide d'un algorithme génétique. Or, du fait du grand nombre de solutions de conception possibles, correspondant aux différents choix de variables de conception, le temps de calcul nécessaire pour obtenir une solution optimale est de 5 jours sur un ordinateur portable.

Avec un temps de calcul aussi long que 5 jours, il n'était pas possible de tester certains paramètres clés de l'optimisation par algorithme génétique (e.g. taux de mutation, taille de la population, ...). Dans ce travail, nous avons ainsi montré, qu'en jouant sur ces facteurs, il était possible de trouver un meilleur optimum.

Afin de pouvoir tester différentes possibilités d'amélioration, nous avons fait des choix génériques pour accélérer l'optimisation :

- a. Choix d'une boîte à outils python (scoop par Hold-Geoffroy, Y en 2014) pour adapter le code source à une architecture informatique parallèle.
- b. Usage d'un nombre de processeurs (jusqu'à 1000 cœurs) de calcul en réseau, au mésocentre de Montpellier, adapté aux dimensions du problème et assurant un bon compromis entre coût de calcul et réduction du temps de calcul.
- c. Renforcer la robustesse de l'optimisation en démultipliant les initialisations (*random seed*) du générateur de nombres aléatoires
- d. Etude de sensibilité de la convergence aux paramètres de l'algorithme génétique : taux de mutation, nombre d'individus par population, de critère d'arrêt de l'algorithme génétique, ...

Les deux premiers points (a et b) ont réduit le calcul de l'optimisation à seulement 43 minutes sur 125 cœurs de calcul, comme visible sur la Fig. 1, et nous ont permis d'étudier c.

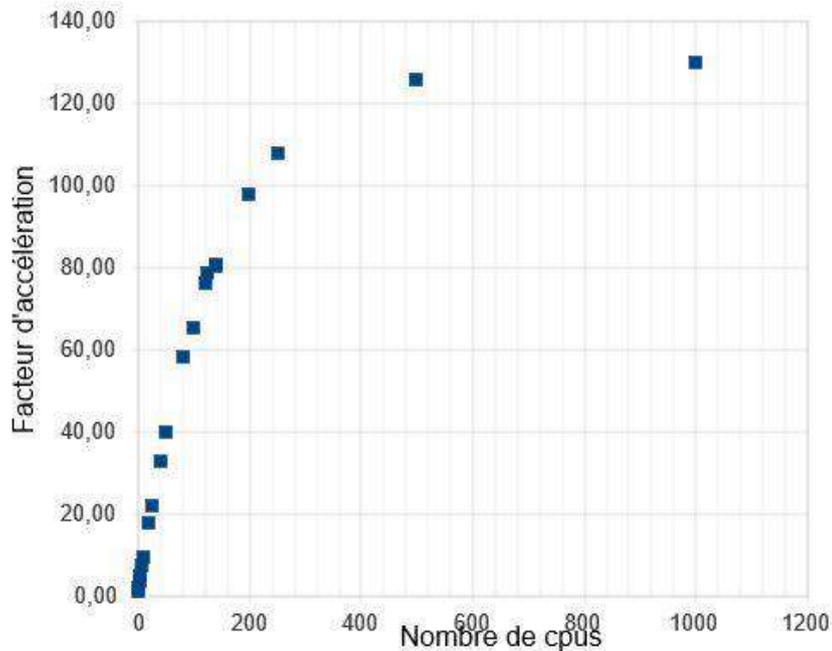


Fig. 1. Facteur d'accélération en fonction du nombre de CPU

Les points a, b et c ont permis d'étudier d, ce qui, au-delà du seul gain de temps de calcul, a donné une solution de conception meilleure que celle obtenue par Savouré, T et al en 2024. Dans le cas présent, le terme "meilleure" signifie que c'est la performance globale qui est augmentée. Elle correspond à l'agrégation, à l'aide d'une méthode mathématique d'aide à la décision multicritère, des indicateurs de performance de l'unité mobile.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés, Génie des procédés alimentaires, Innovation

MOTS-CLES LIBRES

Optimisation Multi-objectif, Calcul parallèle, Outil d'aide à la conception, Unité Mobile de Transformation

REFERENCES

Savouré, T., Madoumier, M., Rivier, M., Dornier, M. and Collignan, A., 2024, Integrated, multi-scale and multi-objective design of batch food processing plants. Part 2: Application to a mobile fruit and vegetable processing unit, *Food and Bioproducts Processing* 144:61-74, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2024.01.004>

Hold-Geoffroy, Y., Gagnon, O. and Parizeau, M., 2014, Once you SCOOP, no need to fork, *Proceedings of the 2014 Annual Conference on Extreme Science and Engineering Discovery Environment*, <https://doi.org/10.1145/2616498.2616565>

Caractérisation des biocomposites élaborés à partir de biochar et d'acide polylactique (PLA)

Guillermina FELIZ^{1,2}, Mohamed RAGOUBI², Nathalie LEBLANC², Bechara TAOUK¹ et Lokmane ABDELOUAHED¹

¹ INSA Rouen Normandie, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques, UR 4704, France.

² UniLaSalle, Unité de recherche Transformations et Agroressources, VAMI2N (EA 7519 UniLaSalle-Université d'Artois), France.

guillermina.feliz_florian@insa-rouen.fr

RESUME

La dépendance croissante à l'égard des matériaux polymères et le besoin de produits durables et respectueux de l'environnement ont conduit au développement de produits biosourcés dont les propriétés sont similaires à celles des dérivés du pétrole (Ferreira et al., 2021). L'acide polylactique (PLA), un polyester recyclable et biodégradable d'origine naturelle, semblent être un bon candidat à cette fin. Cependant, certaines propriétés telles que l'hydrophobicité limitent ses applications. Pour améliorer ses propriétés et multiplier ses applications, des composites ont été formulés avec différentes phases de renforcement (Murariu & Dubois, 2016).

Le biochar, un solide poreux riche en carbone, présente de nombreuses caractéristiques remarquables, telles qu'une surface spécifique élevée, des pores bien structurés et une abondance de groupes fonctionnels. Il est obtenu par des traitements thermochimiques de la biomasse. Ses propriétés varient selon la biomasse source et les conditions de pyrolyse (Li et al., 2023). Généralement, le biochar est un matériau économique et polyvalent, ce qui le rend attrayant pour une utilisation comme renfort dans la fabrication de biocomposites (Aup-Ngoen & Noipitak, 2020). Cette recherche analyse les propriétés des biocomposites d'acide polylactique (PLA) renforcés par du biochar, préparés par des techniques de pressage à chaud et d'extrusion. Le biochar utilisé est issu de la pyrolyse lente à 600 °C dans un réacteur semi-continu, à partir de deux types de biomasse : des granulés de bois de hêtre et de la paillette d'algues *Laminaria Digitata*. Des analyses élémentaires et proximales ont été utilisées pour caractériser la matière première de la biomasse. Les résultats révèlent que le bois de hêtre possède une teneur en carbone supérieure à celle de la paille d'algues, avec respectivement 46,8 % et 33,42 %. La morphologie de surface du biochar a été analysée par microscopie électrique à balayage (MEB).

La Fig. 1, montre que le biochar de bois de hêtre (BCBH) présente un plus grand nombre de pores et une organisation poreuse plus structurée, avec des formes distinctes pour chaque type de biochar. Le biochar d'algues *Laminaria Digitata* (BCALD) a des pores plus arrondis, alors que dans le cas de BCBH ils sont plus allongés. D'autre part, les caractéristiques chimiques des biochars et les changements chimiques qui se produisent dans le biopolymère PLA après l'ajout de biochar ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Il a été révélé que l'ajout de 10 % de biochar n'affecte pas significativement les caractéristiques chimiques du PLA. Cependant, il a été observé que les biocomposites PLA-BCALD provoquent un changement plus notable que les biocomposites PLA-BCBH, comme illustré dans la Fig. 2. Les propriétés thermiques des biocomposites ont également été examinées à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

MOTS-CLES DU THEME

Matériaux biosourcé, valorisation des ressources végétales.

MOTS-CLES LIBRES

Biochar, biocomposite, biomasse, pyrolyse.

FIGURES

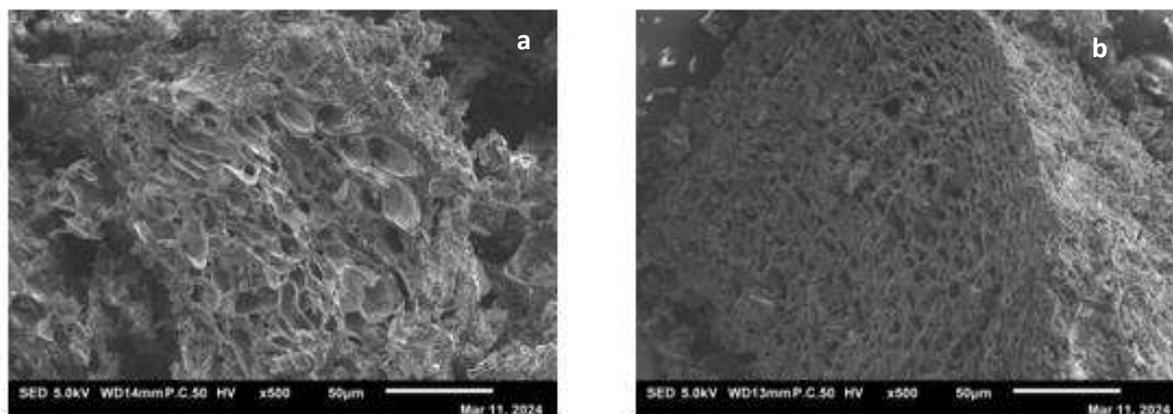


Fig. 1. Images SEM de biochar préparé à partir de (a) algues *Laminaria Digitata*, (b) bois de hêtre.

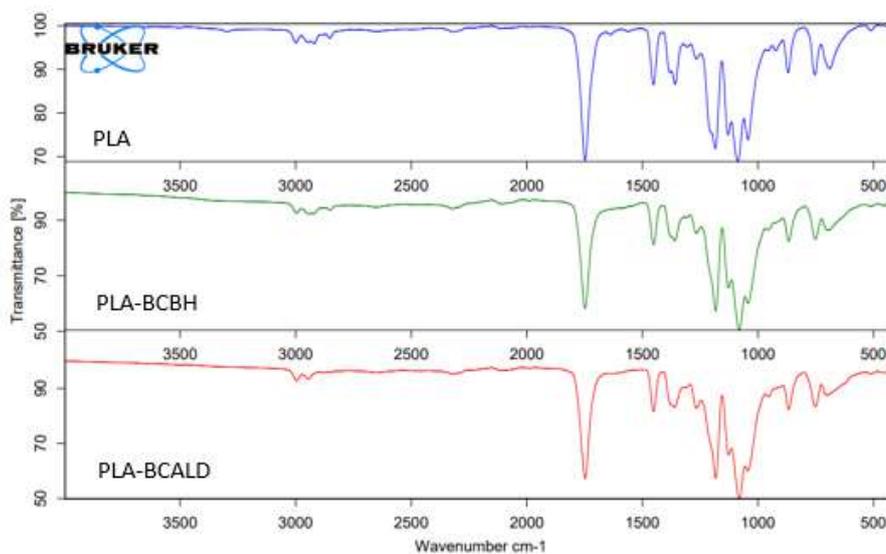


Fig. 2. Spectres FT-IR du PLA et des composites : PLA 10 % BCBH et PLA 10 % BCALD

REFERENCES

- Aup-Ngoen, K., & Noipitak, M. (2020). Effect of carbon-rich biochar on mechanical properties of PLA-biochar composites. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *15*, 100204. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100204>
- Ferreira, E. da S. B., Luna, C. B. B., Siqueira, D. D., dos Santos Filho, E. A., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. (2021). Production of Eco-Sustainable Materials: Compatibilizing Action in Poly (Lactic Acid)/High-Density Biopolyethylene Bioblends. *Sustainability*, *13*(21), Article 21. <https://doi.org/10.3390/su132112157>
- Li, Y., Gupta, R., Zhang, Q., & You, S. (2023). Review of biochar production via crop residue pyrolysis: Development and perspectives. *Bioresource Technology*, *369*, 128423. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128423>
- Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *107*, 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>

Caractérisation des protéines contenues dans les membranes coquillières

Jeanne LE LOEUFF, Alice HABEN, Kevin CROUVISIER-URION et Marie de LAMBALLERIE*

ONIRIS, Génie des Procédés Environnement – Agroalimentaire, France

*marie.de-lamballerie@oniris-nantes.fr

RESUME

Les membranes coquillières, appartenant à la coquille de l'œuf, présentent une forte teneur en protéines. Ce travail s'est intéressé à l'impact des procédés de cuisson et de conservation des membranes coquillières par lyophilisation sur la teneur en protéines totales. La composition en acides aminés a également été étudiée pour différents lots de membranes. L'objectif de ce travail est de déterminer les procédés à appliquer en vue de valoriser les membranes coquillières. L'impact de la lyophilisation sur les protéines et les acides aminés ne diffère pas entre les membranes issues d'œufs crus ou cuits. Néanmoins, le procédé de cuisson des œufs semble être un procédé qui impacte la composition du produit.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Acides aminés, coquilles d'œufs, membranes coquillières, protéines

INTRODUCTION

La consommation d'œufs de poule (*Gallus gallus*) en France est importante avec une production d'œufs de 15,7 milliards en 2021 à l'échelle nationale (par Coulombel, L. en 2022). Riches en protéines, les œufs sont aussi bien utilisés dans des préparations sucrées que salées. Cependant, cette forte consommation s'accompagne d'un tonnage élevé de co-produits, à savoir les coquilles d'œufs et leurs membranes coquillières. Utilisés notamment comme amendement pour les sols, ces co-produits sont peu valorisés en nutraceutique. Néanmoins, ces valorisations tendent à être développées. Les membranes coquillières correspondent à un produit riche en protéines et en collagène. L'objectif de ces travaux est de caractériser la matière afin de déterminer les voies de valorisation possible pour cette biomasse. Cette étude s'est intéressée aux membranes issues de coquilles d'œufs crues et cuites. Une stabilisation par lyophilisation a également été appliquée et son impact sur les teneurs en protéines et acides aminés a été étudié.

MATERIELS ET METHODES

Les analyses ont été effectuées sur des membranes coquillières ayant subi différents traitements, ainsi que des membranes crues comme référence. Les différents lots étudiés sont des membranes crues et des membranes cuites lors de la cuisson des œufs, tous deux déshydratés par lyophilisation. La teneur en protéines a été déterminée par la méthode DUMAS sur un analyseur d'azote FP828 (Leco, St Joseph, Michigan, USA) avec un facteur de conversion de 5,68. Les analyses ont été réalisées dix-huit fois par échantillon. Les acides aminés de plusieurs lots ont été dosés en triplicata par chromatographie en voie liquide à haute performance (HPLC) (Model D-7000IF, Merck, Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan) après une hydrolyse acide à 110 °C. De plus, la stabilité thermodynamique à l'équilibre et le mécanisme de repliement des protéines ont également été étudiés avec une calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (par Villamonte, G. en 2013) sur des échantillons réhydratés à 60 % (par Torres, F.G. en 2013) en triplicata. L'enthalpie de dénaturation des membranes coquillières pour différents traitements thermiques a ainsi pu être déterminée.

RESULTATS

Le dosage des protéines par la méthode DUMAS a permis de connaître l'impact de plusieurs traitements thermiques sur la composition des membranes coquillières. La Fig. 1 présente ces résultats. Il s'avère que la cuisson de l'œuf a un impact significatif sur les protéines avec 84,40 % de protéines dosées par la méthode

DUMAS contre 89,22 % pour les membranes crues. De plus, les membranes coquillières issues du commerce (NEM) présentent une teneur nettement inférieure en protéines, leur procédé de stabilisation, non connue, doit donc avoir un fort impact sur ce composé, ou le produit ne contient pas uniquement des membranes coquillières.

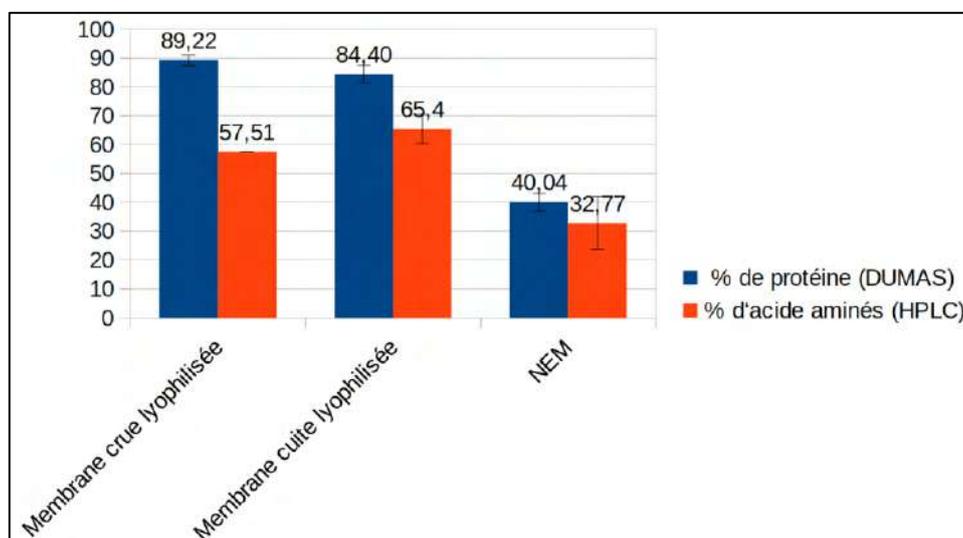


Fig. 1. Teneur en protéines et en acides aminés des membranes coquillières ayant subies différents traitements ($\text{g}_{\text{protéines}}/100 \text{ g}_{\text{MS}}$) et comparaison avec un échantillon du commerce (NEM)

En revanche, la détermination des acides aminés par HPLC sur des membranes (cuites ou crues) lyophilisées présente des résultats différents par rapport à ceux obtenus avec la méthode DUMAS. En effet, la teneur en acides aminés est plus importante pour les membranes cuites lyophilisées que pour les membranes crues lyophilisées excepté pour la cystéine qui semble un peu plus élevée dans les membranes crues. Cela peut s'expliquer par le fait que la cystéine contient de nombreux ponts disulfures et que le chauffage dû à la cuisson des membranes ait pu générer l'oxydation d'une partie des cystéines. De plus, la somme de tous les acides aminés dosés ne correspond pas à la teneur en protéines dosée par la méthode DUMAS comme visible sur la Fig. 1. Cette différence pourrait être liée à plusieurs hypothèses comme le dosage de plusieurs composés contenant de l'azote et présents dans les membranes qui seraient dosés lors de cette méthode, ou encore la non-caractérisation de certains acides aminés qui pourraient également être présents dans cette matrice.

La DSC sur les différents lots de membranes a permis de déterminer les enthalpies de dénaturation des membranes coquillières, ainsi que les températures associées. Les membranes cuites et lyophilisées présentent l'enthalpie de dénaturation la plus faible avec $13,92 \text{ J}_{\text{g}_{\text{protéines}}^{-1}}$ alors pour les autres membranes, les résultats sont proches des $30 \text{ J}_{\text{g}_{\text{protéines}}^{-1}}$.

CONCLUSION

Ces travaux ont révélé que la cuisson des œufs impacte la membrane coquillière. En effet, des différences sont visibles sur les thermogrammes issus de la DSC entre les membranes issues d'œufs cuits ou d'œufs crus. Bien que le taux d'azote et la composition en acides aminés n'aient pas significativement varié, les protéines fonctionnelles semblent avoir été impactées par le procédé de cuisson.

REFERENCES

Coulombel, L., 2022, Œuf : le produit français anti-crise qui maintient le cap de la souveraineté alimentaire malgré les turbulences ! Conférence de presse du Comité National pour la Promotion de l'Œuf, Paris

Torres, F.G., Troncoso, O.P. and Montes, M.R., 2013, The effect of temperature on the mechanical properties of a protein-based biopolymer network, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111:1921–1925, <https://doi.org/10.1007/s10973-0122915-0>

Villamonte G., Simonin S., Duranton F., Chéret R. and de Lamballerie M., 2013, Functionality of pork meat proteins: impact of sodium chloride and phosphates under high-pressure processing, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 18:15-23, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.12.001>

Cinétiques d'extraction par CO₂ supercritique à partir de pétales de *P. halepensis* : Transfert de masse et modélisation

Amel CHAMMAM¹²³⁴, Irina SMIRNOVA¹, Mehrez ROMDHANE², Jalloul BOUJILA³, Luc FILLAUDEAU⁴ et Carsten ZETZL¹

¹Génie des procédés, TUHH, Allemagne

²Génie chimique et des procédés, Univ.Gabes, Tunisie

³Chimie analytique, UPS-tlse3, France

⁴Génie des procédés, INSA TOULOUSE, France

chammam@insa-toulouse.fr

RESUME

La demande de produits de santé naturels connaît une expansion rapide tant dans les pays développés que dans les pays en développement. L'utilisation de fluides supercritiques pour l'extraction de composés bioactifs naturels suscite l'intérêt de diverses industries telles que l'agroalimentaire, la pharmacie et les cosmétiques, offrant ainsi de nouvelles opportunités attractives grâce des solvants respectueux de l'environnement, des moyens scientifiques et numériques pour l'optimisation du procédé, et des coûts réduits des équipements haute pression. Cette étude aborde les cinétiques et la modélisation de l'extraction des composés bioactifs à partir des pétales de *P. halepensis* (PA-P) par le dioxyde de carbone supercritique (SC-CO₂). Après séchage, broyage et tamisage, quatre classes de PA-P de diamètre moyen en volume, 1200 µm (brut), 1400 µm (coarse), 1100 µm (inter) et 120 µm (fine) ont été étudié. L'extraction en batch (Fig.1) par SC-CO₂ a été réalisée dans un lit fixe (d=1.4 cm, h=16 cm, V=25 cm³). Les conditions opératoires imposées sont : une température de 35 °C, un débit de CO₂ de 4 g/min, une masse de substrat de 4±0.8 g, une plage de pression de 200 à 500 bars et une durée d'extraction de 5 à 120 minutes. Toutes les données expérimentales ont été modélisées à l'aide d'un algorithme initialement présenté par Tan et Liu (1988), présenté par Brunner (1994). Le modèle, basé sur les bilans de masse différentiels (Eq.1-4), a été utilisé pour ajuster les données expérimentales et estimer les paramètres du processus de diffusion (D), de désorption (K) et de dispersion (D_{ax}).

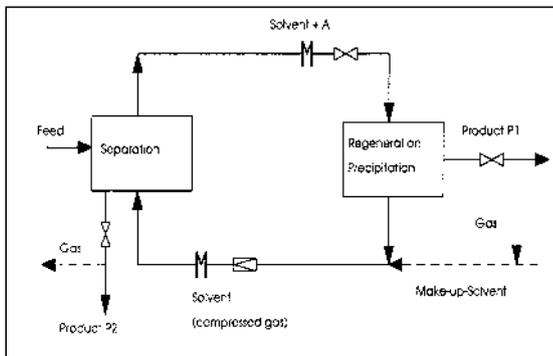


Fig. 1. Schéma de l'extraction par SC-CO₂.

Les bilans de masse différentiels : Eq. 1-4

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C_F(z)}{\partial z^2} - \frac{U_z}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_F(z)}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{c}(z)}{\partial t} \quad \text{Phase fluide}$$

$$\frac{\partial \bar{c}_s(z)}{\partial t} = a \cdot k_{oG} \left(C_F(z) - \bar{c}_s(z) \cdot \frac{K(\bar{c}_s)}{\rho_s} \right) \quad \text{Phase solide}$$

$$\frac{\beta_F}{k_{oG}} = 1 + \frac{Bi \cdot K(\bar{c})}{6} \quad \text{avec } Bi = \frac{\beta_F \cdot R}{D} \quad \text{Cinétique de transfert}$$

$$K(\bar{c}_s) = \frac{C_F^*}{\bar{c}_s} \quad \text{Phase d'équilibre}$$

Le phénomène de transfert de masse, représenté par le nombre de Sherwood (Sh), est décrit selon différents modèles semi-empiriques du type $\frac{Sh}{\sqrt{Sc}} = A Re^n + B$ avec $Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$ et $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$, A, B et n sont des constantes (Tan, Liang et Liou (1988)). Les résultats mettent en évidence l'impact significatif de la pression et de la granulométrie sur le rendement de l'extraction par SC-CO₂ (Fig.2). Le rendement le plus élevé atteint 15.2 % m/m, obtenu à 500 bars et durant 120 min avec la fraction « fine » (120 µm). En revanche, le rendement le plus faible, soit 4,5 % m/m, est observé à 300 bars durant 120 min avec la fraction « coarse » (1400 µm). Les rendements d'extraction par SC-CO₂ sont plus importants que ceux obtenus par Soxhlet (hexane, T_{emb}= 68 °C) à la pression atmosphérique et pendant 24h (2% m/m pour la fraction « coarse »). En se basant sur la régression par la méthode des moindres carrés, le modèle de Tan, Liang et Liou (1988) lisse efficacement toutes les données expérimentales. L'augmentation de la pression entraîne une diminution à la fois du coefficient de transfert de masse apparent global du gaz (β) et du coefficient de diffusion (D), tandis que la désorption (K) augmente. L'augmentation de la densité et de la viscosité du CO₂ supercritique avec la pression accrue explique

ce phénomène. L'augmentation de la pression entraîne une diminution des nombres de Reynolds et de Sherwood à débit constant de CO₂ (Fig.3a) Les résultats obtenus, Sh-Re (Fig.3) sont confortés par les travaux précédents (Valle et al. (2004)) obtenu à partir de graines d'églantier.

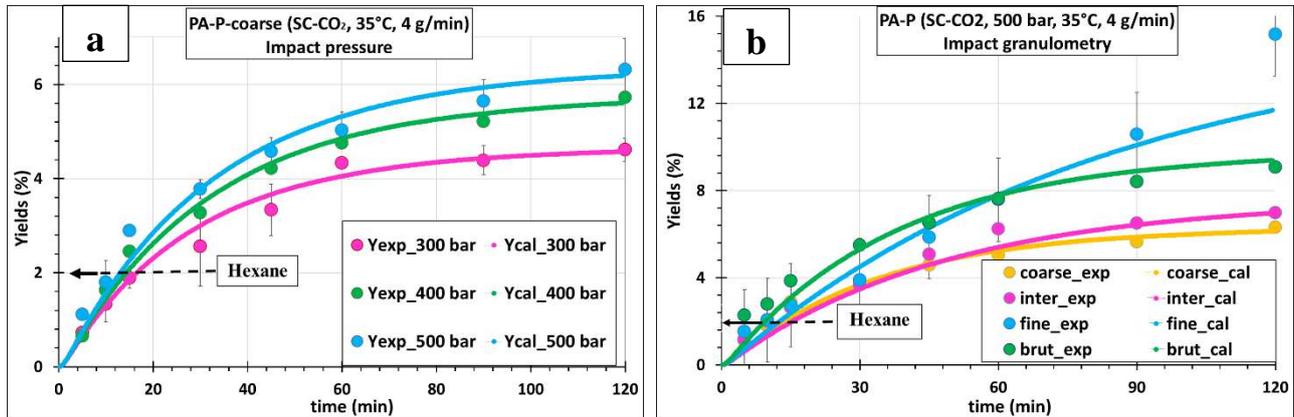


Fig. 2. Evolution des rendements d'extraction par CO₂ supercritique (mode batch, 35°C et 4 g/min) en fonction du temps, de la pression (300, 400 et 500 bars-Fig2.a) et de la granulométrie (brut, coarse, inter et fine à 500 bars -Fig2.b). Comparaison avec l'extraction Soxhlet (Hexane, P_{atm}, T_{eb}= 68 °C).

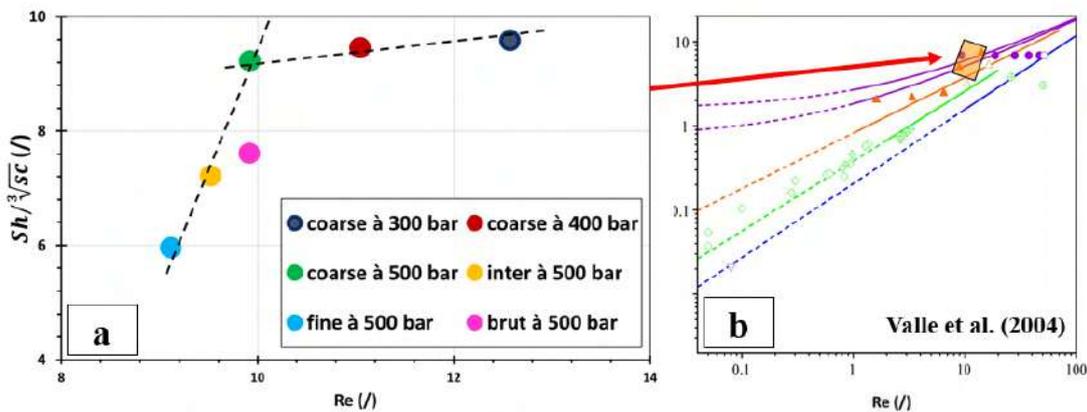


Fig. 3. Influence de la dynamique des fluides sur le transfert de masse. a : Extraction de composés à partir des pétales de *P. halepensis* en fonction de la pression et la granulométrie. b : Extraction de composés à partir de graines d'églantier (Valle et al. (2004)).

L'analyse des cinétiques en fonction de la granulométrie et de la pression permet d'identifier des conditions opératoires optimales (temps, taille et pression) conduisant à un rendement d'extraction intéressant et compatible avec une transposition industrielle. Les perspectives scientifiques viseront à explorer d'autres fluides supercritiques alternatifs (CO₂+co-solvant), valoriser les résidus (extraction à l'eau chaude et hydrolyse enzymatique) et identifier les bioactivités et les composés extraits.

MOTS-CLES DU THEME

Extraction gaz-solide, Sherwood, dynamique de fluide.

REFERENCES

- Tan, C.-S., Liang, S.-K., Liou, D.-C., 1988. Fluid—solid mass transfer in a supercritical fluid extractor. The Chemical Engineering Journal 38, 17–22. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(88\)80049-2](https://doi.org/10.1016/0300-9467(88)80049-2)
- del Valle, J.M., Rivera, O., Mattea, M., Ruetsch, L., Daghero, J., Flores, A., 2004. Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. The Journal of Supercritical Fluids 31, 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.005>
- Brunner, G., 2013. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07380-3>

Comparaison des méthodes de broyage du pois jaune (*Pisum Sativum*) : intérêts, estimation énergétique et avantages du broyage en phase humide

Francois DELANNOY¹,

¹Département R&D Pôle Protéines & Fibres, Roquette Frères, France

francois.delannoy@roquette.com

RESUME

L'amélioration de la flaveur des isolats de protéines de pois est aujourd'hui un axe de développement majeur pour stimuler le marché des alternatives végétales et pour maximiser leurs avantages environnementaux. La flaveur peut être altérée lors de la récolte, le stockage mais surtout lors du procédé d'extraction.

La production mondiale d'isolat de protéine de pois est aujourd'hui essentiellement réalisée par précipitation isoélectrique, avec une transformation préalable des graines en farine par broyage sec, Saurel, R.,2020,. Cette étude s'intéresse à une alternative au broyage sec pour une amélioration significative de la flaveur des isolats. L'état de l'art nous renseigne que la dégradation de la flaveur peut intervenir par voie enzymatique ou par auto-oxydation spontanée, souvent les deux voies se cumulent, Z Gao, 2020. Les enzymes responsables de l'oxydation sont la lipoxygénase (LOX) et la peroxydase. Ces enzymes, naturellement présentes dans le pois, catalysent l'oxydation des acides gras libres et des triglycérides du pois R. Casey, 1998.

Le broyage en phase sèche est réalisé par des broyeurs à haute vitesse, les plus courants étant les broyeurs à attrition. Cependant, ces broyeurs sont très énergivores et nécessitent des ventilateurs et des surpresseurs pour convoyer et refroidir la farine (Fig. 1). La présence de flux d'air catalyse d'autant plus l'oxydation des composés et l'échauffement généré favorise les activités enzymatiques. Ces deux facteurs ont un impact très défavorable sur la flaveur des isolats, et ce dès la première étape du procédé.

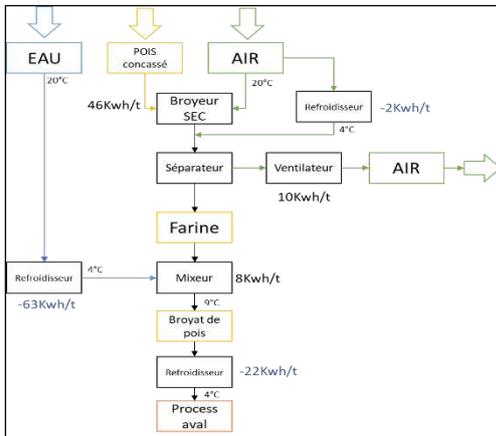


Figure 2. Procédé de broyage en phase sèche

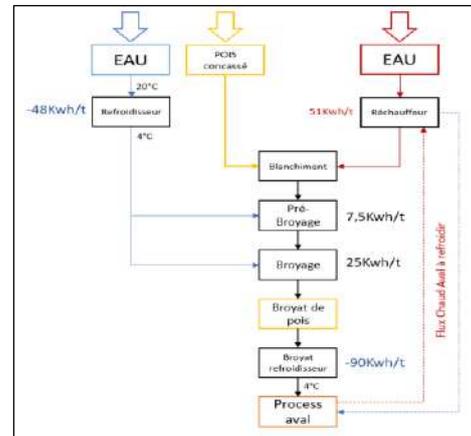


Figure 2. Procédé de broyage en phase humide

Des travaux de recherche ont permis de limiter l'oxydation et l'activité enzymatique, et ont fait l'objet d'un dépôt de brevet (dépôt 2017- W02019053387A1). Ce brevet concerne un traitement thermique de graines préconçassées par blanchiment en phase humide, qui a permis une amélioration significative de la flaveur de l'isolat de pois tout en conservant des performances d'extraction industrielles. Cette technique consiste à tremper les graines concassées dans de l'eau chaude, puis à réaliser le broyage en phase humide avant de procéder à l'extraction de la protéine dans des conditions identiques au broyage sec.

En plus de réduire l'activité enzymatique et d'inactiver les composés désagréables, ce blanchiment contribue à améliorer la digestibilité des protéines et permet de réduire, voire d'éliminer, certains composés affectant la digestion Stonea A, 2019. Après le blanchiment, le broyage est réalisé en deux étapes successives : la première réduit les particules à une taille de 0.2 à 2mm, et la seconde, réalisée par des broyeurs colloïdaux à des vitesses de l'ordre de 25 000 tr/min, permet de microniser les particules à des tailles de 100 à 50µm. Cette méthode permet de rompre les parois cellulaires et de faciliter la solubilisation des composés, Godon et al, 1996.

Pour limiter l'échauffement, de l'eau froide est incorporée à chaque étape de broyage. En plus de refroidir, cette eau permet de diminuer la matière sèche et de faciliter le transport du fluide. Hwabin, J. 2018, note que l'hydratation préalable de la graine permet un ramollissement qui, en plus de faciliter la réduction de taille des particules, permet une séparation plus efficace des fibres et corpuscules protéiques. De plus, Pan, Z, 2003, démontre que l'hydratation préalable permet de réduire la consommation énergétique du broyeur. Le tableau 1. et la Fig.3 compilent et comparent les bilans thermique et énergétique des deux types de broyage. Ces bilans sont construits à partir de valeurs industrielles mesurées in situ pour le broyage en phase sèche et à partir de résultats pilote pour le bilan en phase humide. Des simulations numériques ont ensuite été construites pour consolider les apports énergétiques et thermiques des différentes étapes.

Tableau 1. Besoins en utilités selon le type de broyage.

		Broyage SEC	Broyage Humide	
UTILITES	Farine de Pois (Kg)	1 000	1 000	
	Air (Kg sec/t farine)	2 440	-	
	EAU (Kg/t farine)	3 400	3 400	
	Broyeur (KWh/t)	46	32	
	Mixeur (KWh/t)	8	-	
	Ventilo (KWh/t)	10	-	
	Air Cooler (KWh/t)	-2	-	
	Water Cooler (KWh/t)	-63	-48	
	Slurry Cooler (KWh/t)	-22	-90	
	Water heater (KWh/t)	-	51	
BILANS	Bilan CHAUD (KWh/t)	0	0	Récupération
	Bilan FROID (KWh/t)	-87	-139	+60%
	Bilan Elec production Froid (KWh/t) (COP 3)	29	46	
	Bilan Elec Broyage (KWh/t)	64	32	-50%
	Bilan Elec total (KWh/t)	92	79	-15%

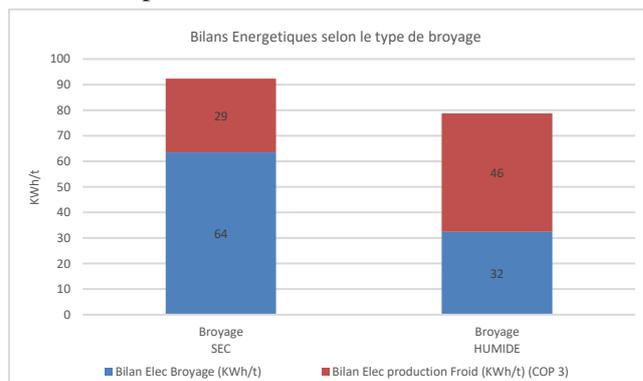


Figure 3. Bilan énergétique selon le type de broyage

Cette étude montre qu'en plus d'améliorer significativement la flaveur des isolats de pois, le broyage en phase humide permet de faciliter l'extraction et de favoriser la digestion des protéines. Ces résultats montrent que le broyage humide permet une consommation électrique 15% plus faible et la récupération d'énergie chaleur équivalent à 50Kwh/t de pois. Cette étude montre que la flaveur des isolats de protéines de pois peut être améliorée tout en proposant un procédé plus durable.

REFERENCES

- Saurel, R., *Protéine de pois : structure, extraction et fonctionnalités*, 2020, Tech de l'ingénieur F6040V1
- R. Casey, Domoney, Forster, M. O'Neil, Z. Wu, D. S. Robinson, 1998 *The Organization and Expression of Pea Seed Lipoxygenase Genes; Implications for Off-flavor Production in Frozen Peas and Pea Protein Isolates*. Procter Department of Food Science, University of Leeds, U.K.,
- Z Gao, P Shen, Y Lan, L Cu, 2020 : *Effect of alkaline extraction pH on structure properties, solubility and beany flavor of yellow pea protein isolate*, Department of plant sciences, North Dakota state university, DOI : 10.1016/j.foodres.2020.109045
- Godon et al . *Les Protéines Végétales*, 1996 (2^e édition)
- Hwabin, J, Young, J, & Won, B., 2018, *Effect of Moisture Content on the Grinding Process and Powder Properties in Food: A Review*, Department of Food Science and Biotechnology, College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University, Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon 24341, Korea
- Pan, Z. Tangratanavalee, W., 2003, *Characteristics of soybeans as affected by soaking conditions*. LWT-Food Sci. Technol. 36, 143–151.
- Stonea A, K., Yun W., Tulbekb, M., Nickersona, M., 2019, *Plant Protein Ingredients*, a University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada; and b AGT Food and Ingredients Inc., Saskatoon, SK, Canada,

MOTS-CLES DU THEME

Nouvelles sources de protéines, Génie des procédés pour l'agroalimentaire, Bio procédés

MOTS-CLES LIBRES

Pois, Bilans énergétique, Broyage sec, Broyage humide,

Compréhension de l'impact des paramètres de procédé sur l'extraction solide/liquide de la sinapine et de l'acide sinapique à partir du tourteau de colza

Apolline TOLLITTE¹, Sara ALBE-SLABI², Pedro BURGEL¹, Luna BEAU¹, Sophie BEAUBIER¹, Olivier GALET², Fabrice MUTELET¹ et Romain KAPEL¹

¹Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, France

²Avril, France

apolline.tollitte@univ-lorraine.fr

RÉSUMÉ

Le colza est aujourd'hui l'une des plantes oléagineuses les plus cultivées au monde, avec une production dépassant les 70 millions de tonnes par an (FAO, 2023). Actuellement, il est exploité pour son huile, représentant entre 40 et 50% de la matière sèche des graines et est valorisé dans la production de biocarburants et dans l'industrie alimentaire. D'autre part, le tourteau, représentant un co-produit solide issue d'extraction d'huile, est utilisé dans l'alimentation animale comme une source de fibre et de protéines (environ 30%) (Chmielewska et al, 2021). Cependant, le tourteau de colza contient également une grande quantité de composés antinutritionnels qui peuvent diminuer sa qualité nutritionnelle. Parmi eux, des composés phénoliques (CP) tel que l'acide sinapique (SA) et ses dérivés comme la sinapine (SN), peuvent être associés à goût amer affectant l'appétence et l'ingestion alimentaire des animaux (Matthäus & Angelini, 2005).

Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches ont été menées dans le but de trouver des solutions technologiques pour réduire la teneur en CP dans les tourteaux de colza. Parmi elles, l'extraction par solvant organique est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées. Dans la littérature, les solvants organiques tels que le méthanol, l'acétone, l'éthanol en mélange ou non avec l'eau sont connus pour extraire les CP dans les graines oléagineuses (Tian et al, 2022). Toutefois l'efficacité de ces systèmes solvants pour l'extraction des CP est assez mal connue et les compositions optimales en solvant ainsi que les conditions opératoires associées (températures, ratio S/L, etc.) peu optimisées.

L'extraction S/L est un procédé complexe qui implique des transports diffusifs de solvant dans le solide (imprégnation), de solubilisation du soluté dans le liquide d'imprégnation et de diffusion du soluté dans la phase liquide. En général, seul le rendement d'extraction est considéré et il est compliqué d'isoler la contribution des différents phénomènes dans ce critère global. Les solubilités des CP principaux du colza (SA et SN) dans les solvants classiques ne sont peu voire pas décrites dans la littérature. (Shakeel, Haq, Raish, Anwer, & Al-Shdefat, 2016 ; Shakeel et al, 2022). Compte tenu des vastes possibilités de composition, l'évaluation expérimentale est coûteuse et fastidieuse.

L'objectif de ces travaux est de comprendre l'impact des paramètres d'extraction solide/liquide (composition du solvant et température) sur les performances du procédé (rendement d'extraction en SN et SA). Dans ce but, une modélisation utilisant l'outil COSMO-RS a été employé permettant de prédire le comportement thermodynamique du système solvant-soluté de l'acide sinapique (SA) et sinapine (SN) dans les solvants décrits dans la littérature. Ensuite, les résultats de modélisation ont été confrontés à une approche expérimentale et une série d'extractions solide/liquide à partir de tourteau de colza a été réalisée en faisant varier la composition du solvant et la température. L'impact de ces paramètres sur l'extraction des CP, le SA et la SN a été étudié.

Dans un premier temps, l'outil COSMO-RS a permis de déterminer la solubilité du SA et de la SN dans différents solvants à des températures comprises entre 20 et 60°C. Ces modèles ont mis en évidence une affinité très faible entre le SA et l'eau. Les solutions eau/éthanol ont semblé être plus efficace que l'eau pure pour solubiliser le SA notamment à haute température. Au contraire, la SN s'est avérée plus soluble dans l'eau que dans les alcools ou encore l'acétone et l'acétonitrile.

Dans un second temps, la validation expérimentale de ces modèles a été menée sur différentes concentrations d'éthanol (0, 20, 40, 60, 80 et 100%) à différentes températures (20, 40, 60 et 80°C). D'après les résultats obtenus, le SA et la SN ont été mieux extraits dans les solvants aqueux (20 à 80% d'éthanol). Dans l'eau pure,

l'extraction des composés ciblés a été plus efficace aux différentes températures étudiées (rendements supérieurs à 65%). Au contraire, une réduction du rendement d'extraction des composés phénoliques à moins de 25% est observée lorsque le solvant utilisé est de l'éthanol pur. Cette faible performance de l'éthanol pur montre que la solubilité des solutés dans le solvant n'est pas le phénomène limitant dans ce cas de figure. Une explication potentielle serait une affinité moindre entre la phase solide et la phase liquide, limitant l'imprégnation du solide par le solvant. De ce point de vue, l'éthanol aurait accès à une surface inférieure par rapport aux solvants aqueux et donc solubiliserait moins les CP. Un autre point intéressant a été le taux de SA et de SN dans le taux total des PC, représentant respectivement 10% et 45% dans la plupart des conditions étudiées. Un comportement différent a été observé dans l'éthanol pur où l'extraction de la SN a été minimale (environ 20%) contrairement à celle du SA qui a atteint du maximum de l'extraction (environ 15%). Cela a suggéré que l'utilisation de l'éthanol pur permettrait une sélectivité améliorée vers le SA (hypothèse suggérée également par Tian et al en 2022). Enfin, la température n'a pas semblé montrer d'impact sur les rendements d'extraction, hormis dans le cas de l'éthanol pur où une augmentation du rendement d'extraction a été observée avec l'augmentation de la température.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Valorisation de molécules, chimie du végétal, bioraffinerie

MOTS-CLÉS LIBRES

Colza, composés phénoliques, sinapine, acide sinapique, extraction solide/liquide

FIGURE

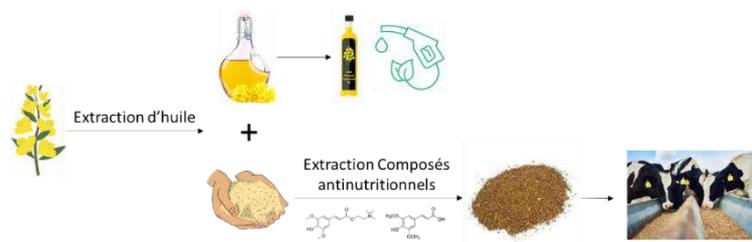


Fig. 1 : Schéma général de la valorisation du tourteau de colza

RÉFÉRENCES

Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), 2023

Chmielewska, A., Kozłowska, M., Rachwał, D., Wnukowski, P., Amarowicz, R., Nebesny, E., & Rosicka-Kaczmarek, J. (2021). Canola/rapeseed protein – nutritional value, functionality and food application: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 61(22), 3836-3856

Matthäus, B., & Angelini, L. G. (2005). Anti-nutritive constituents in oilseed crops from Italy. *Industrial Crops and Products*, 21(1), 89–99

Shakeel, F., Haq, N., Alam, P., Jouyban, A., Ghoneim, M. M., Alshehri, S., & Martinez, F. (2022). Solubility of sinapic acid in some (Ethylene glycol + water) mixtures: Measurement, computational modeling, thermodynamics, and preferential solvation. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118057

Shakeel, F., Haq, N., Raish, M., Anwer, Md. K., & Al-Shdefat, R. (2016). Solubility and thermodynamic analysis of sinapic acid in various neat solvents at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 167-171

Comprehensive Comparison of Lignin Sources and Processing Methods for Fabricating Lignin Nanoparticles

Iliass KADMIRI¹, Paul-Loup PASQUET¹, Mehdi VAHDATI², Mehdi VAHDATI², Fouzia BOULMEDAIS², Dominique TRÉBOUET¹, Maud VILLAIN-GAMBIER¹

¹ Université de Strasbourg, CNRS, IPHC, UMR 7178, 67000, Strasbourg, France

² Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron, UPR 22, 67200, Strasbourg, France

Iliass.kadmiri@etu.unistra.fr

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass is mainly composed of lignin, hemicelluloses, and cellulose. In most of the current biorefineries, cellulose is considered to be the most valuable polymer and lignin is often considered as a low-value co-product and burned for energy. Today, the valorization of lignin is part of the new industrial concept of biorefineries because it is the only aromatic biopolymer composing lignocellulosic biomass, as well as the second most abundant compound on Earth since it represents 30% of the world's organic carbon^{1,2}. It is primarily composed of three basic monomeric units, p-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G), and syringyl (S), which are interconnected by β -O-4 linkages, among others.

Currently, the main industrial sourcing of lignin comes from several processes used especially in the paper industry, such as kraft or bisulfite processes. However, these processes deteriorate the native lignin structure, use polluting solvents, and require high energy input. The valorization of lignin has been hampered by its complex and heterogeneous molecular structure, which is highly dependent on the source and extraction method.

One way to overcome these limitations is to transform raw lignin into lignin nanoparticles (LNPs) using a green process with non-toxic, biodegradable solvents such as deep eutectic solvent (DES) that preserves the lignin structure, followed by antisolvent precipitation and/or dialysis to control and optimize the size, shape, and charge density, enabling the typically water-insoluble lignin nanoparticles to form stable colloidal dispersions in water or LNP powder after freeze-drying (Fig. 1).

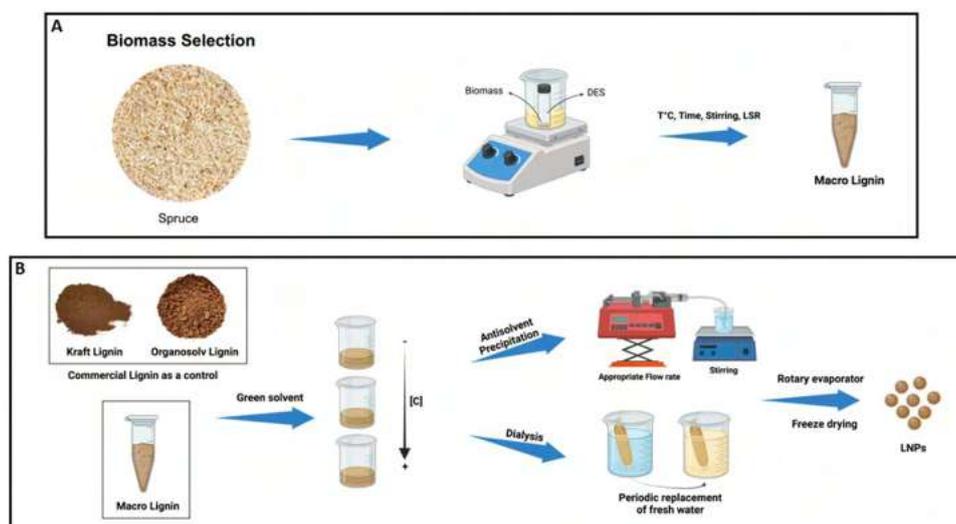


Fig. 1. Schematics of A) DES-Macrolignin extraction process and B) methods of Lignin Nanoparticles fabrication.

Therefore, the development of LNPs has enabled their employment in several high-value-added applications, including adhesives, drug delivery, antibacterials, and stabilizers^{3,4,5}.

For this, spruce was selected due to its high lignin quantity and availability. It was then treated using a mixture of choline chloride and lactic acid to extract DES-MacroLignin, which was subsequently dissolved in a series of solvents to investigate the effect of the Hansen parameters and the process used (Antisolvent vs Dialysis) on LNP properties. Commercial lignin (Organosolv and Kraft lignin) was also used as a reference for comparison with the produced DES-LNPs, which have surfaces that can be easily chemically modified due to the wide availability of different functional groups, including aliphatic and phenolic hydroxy and carboxy groups^{6,7}. The ultimate aim is to control and understand this process and to utilize these LNPs as polyanions in formulating biobased complex coacervate adhesives, serving as alternatives to the petrochemicals traditionally used in the construction sector.

KEYWORDS OF THE TOPIC

Lignocellulosic biomass, Lignin, Lignin nanoparticles, Deep eutectic solvent, Bioprocess.

FREE KEYWORDS

Processes, Extraction, Green Chemistry.

REFERENCES

- ¹ Garlapati, V.K., Chandel, A.K., Kumar, S.P.J., Sharma, S., Sevda, S., Ingle, A.P., Pant, D., 2020. Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 130, 109977. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>.
- ² G Tan, Y.T., Ngoh, G.C., Chua, A.S.M., 2019. Effect of functional groups in acid constituent of deep eutectic solvent for extraction of reactive lignin. *Bioresour. Technol.* 281, 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.010>.
- ³ Wei, Congying & Xiangwei, Zhu & Peng, Haiyan & Chen, Jianjun & Zhang, Fang & Zhao, Qiang. (2019). Facile Preparation of Lignin-Based Underwater Adhesives with Improved Performances. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*
- ⁴ P. Figueiredo, K. Lintinen, A. Kiriazis, V. Hynninen, Z. Liu, T. Bauleth-Ramos, A. Rahikkala, A. Correia, T. Kohout, B. Sarmento, J. Yli-Kauhaluoma, J. Hirvonen, O. Ikkala, M. A. Kostianen, H. A. Santos, *Biomaterials* 2017, 121, 97.
- ⁵ Agustin, M. B., Penttilä, P. A., Lahtinen, M., & Mikkonen, K. S. (2019). Rapid and Direct Preparation of Lignin Nanoparticles from Alkaline Pulping Liquor by Mild Ultrasonication. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(24), 19925–19934. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05445>
- ⁶ Zhao, W., Simmons, B., Singh, S., Ragauskas, A., & Cheng, G. (2016). From lignin association to nano-/micro-particle preparation: extracting higher value of lignin. *Green Chemistry*, 18(21), 5693-5700. <http://dx.doi.org/10.1039/c6gc01813k> Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/20v9j206>
- ⁷ Figueiredo P, Ferro C, Kemell M, Liu Z, Kiriazis A, Lintinen K, Florindo HF, Yli-Kauhaluoma J, Hirvonen J, Kostianen MA, Santos HA. Functionalization of carboxylated lignin nanoparticles for targeted and pH-responsive delivery of anticancer drugs. *Nanomedicine (Lond)*. 2017 Nov;12(21):2581-2596. doi: 10.2217/nmm-2017-0219. Epub 2017 Sep 29

Contribution à la valorisation énergétique d'algues invasives : étude du potentiel de production de bioénergie à partir de *Sargassum muticum* (Ochrophytina, Phaeophyceae)

Yiru ZHAO¹, Nathalie BOURGOUGNON², Jean-Louis LANOISELLÉ¹ et Thomas LENDORMI¹

¹ Univ. Bretagne Sud, UMR CNRS 6027, IRDL, France

² Univ. Bretagne Sud, EMR CNRS 6076, LBCM, France

virginie.boy@univ-ubs.fr

RESUME

La croissance démographique projetée à 9,8 milliards d'habitants d'ici 2050 accentue la demande énergétique, majoritairement adressée par les combustibles fossiles. L'Union Européenne s'est engagée à réduire ses émissions de gaz à effet de serre de 80 à 95 % d'ici 2050, dans le but de maintenir le réchauffement climatique en dessous de 2 °C. Une transition est nécessaire vers une consommation « net zéro » dominée par les énergies renouvelables telles que l'éolien, le solaire, l'hydroélectricité, la géothermie, les énergies marines et les bioénergies. La France ambitionne de produire annuellement entre 24 et 32 TWh de biogaz d'ici 2028. Dans ce contexte, les processus de conversion biochimique, tels que la Digestion Anaérobie (DA) ou la Fermentation Sombre (FS), joueront probablement un rôle significatif. Les macroalgues offrent une source abondante de biomasse avec un potentiel élevé de production de méthane (pouvant atteindre jusqu'à $0,33 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg}_{\text{Matière Volatile}}^{-1}$). L'espèce *Sargassum muticum*, algue brune originaire du Pacifique, est présente sur les côtes atlantiques. Proliférante, elle occasionne fréquemment des gênes dans certains secteurs économiques comme la pêche, l'aquaculture ou le tourisme. C'est le cas en particulier aux caraïbes. Les travaux de recherche menés par Jard *et al.* (2013) et Soto *et al.* (2015) ont souligné l'opérationnalité de cette espèce pour la DA, mettant en évidence son potentiel en tant que source d'énergie renouvelable. Cependant, l'étude de la production d'hydrogène à partir de cette espèce reste peu explorée, soulevant des interrogations sur son potentiel et son intérêt. Cette étude a pour objectif d'évaluer le Potentiel Bio-Méthanogène (BMP_0) et le Potentiel Bio-Hydrogène (BHP_0) de la macroalgue brune inventoriée « *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt 1955 » en se basant sur des expérimentations de DA et de FS. Une transposition d'un bioréacteur batch vers un système continu a été réalisée par le couplage des deux types de fermentation pour la production de biohythane (mélange de CH_4 et H_2) comme source potentielle énergie renouvelable. Cette étude contribuera à élargir les connaissances sur les sources durables d'énergie issues de la biomasse marine, avec des implications socio-économiques importantes.

L'algue brune *Sargassum muticum* a été récoltée sur la côte de Kercambre (Bretagne, France) puis conservée à -20 °C. Les caractéristiques biochimiques de la biomasse ont été analysées, comprenant le dosage des sucres, des protéines, des lipides, des alginates (polysaccharides) ainsi que des polyphénols. L'inoculum utilisé a été prélevé dans une unité de méthanisation en condition mésophile (Liger, Locminé, France), alimentée principalement par des déchets de l'industrie agro-alimentaire. Après récupération, l'inoculum a été tamisé à 400 μm pour obtenir un échantillon homogène. Les Matières Sèches (MS) ont été déterminées par séchage à l'étuve à 105 °C, tandis que les Matières Volatiles (MV) ont été évaluées par calcination à 550 °C pendant 2 heures. Les essais de détermination du Potentiel Bio-Méthanogène (BMP_0) et du Potentiel Bio-Hydrogène (BHP_0) ont été réalisés à l'aide du système Bioprocess AMPTS II® (AMPTS II, Bioprocess Control, Lund, Suède). Pour la FS, un prétraitement thermique (90 °C, 15 min) du digestat a été effectué afin de sélectionner les bactéries productrices d'hydrogène (*Clostridia...*) et d'éliminer les bactéries lactiques et les archées méthanogènes. L'expérience de couplage a été réalisée en duplicata dans des réacteurs de 2 L en condition mésophile. Le premier réacteur était dédié à la production d'hydrogène avec un pH maintenu entre 5 et 6,2. Son effluent était ensuite réinjecté dans le deuxième réacteur avec un pH entre 7,3 et 8,2 et un temps de séjour de 18 jours pour produire préférentiellement du méthane. Une alimentation en continu séquencée a été mise en place, comprenant 9 cycles d'injection et de soutirage sur le premier réacteur et 6 cycles sur le deuxième. Des mesures de pH, d'Acidité Volatile Totale (AVT), d'alcalinité totale (TAC) ainsi que de Demande Chimie Organique Soluble (SDCO) ont été effectuées tout au long du processus. Le contenu en carbone, hydrogène, azote et soufre de la biomasse d'algues avant et après la fermentation sombre a été déterminé par un analyseur élémentaire (Thermo Flash 2000).

Dans nos expériences en batch, nous avons constaté que les algues séchées et broyées présentaient un BMP_0 de $0,150 \pm 0,005 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ kg}_{MV}^{-1}$ et un BHP_0 de $0,032 \pm 0,005 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \text{ kg}_{MV}^{-1}$. En ce qui concerne l'expérience de production de biohydrogène en continu, nous avons obtenu un BHP_0 moyen de $0,012 \pm 0,001 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2 \text{ kg}_{MV}^{-1}$. Les courbes de production d'hydrogène après chaque injection sont présentées Fig. 1.a. Le modèle de Gompertz est utilisé pour évaluer les paramètres clés de la fermentation tels que BHP_0 , la vitesse maximale de production d'hydrogène (R_m) et, le temps de latence (λ). L'analyse de la matrice de corrélation révèle un coefficient de 0,89 entre R_m et BHP_0 , indiquant une forte corrélation entre ces deux facteurs (Fig. 1.b).

Ce travail apporte des informations pertinentes à l'élaboration d'un cadre d'évaluation de la production énergétique à partir de *Sargassum muticum*. Les expérimentations conduites mettent en évidence des résultats encourageants concernant le couplage entre la fermentation sombre et la digestion anaérobie, attestant ainsi de la faisabilité de cette approche. Néanmoins, des démarches complémentaires s'imposent afin d'améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène tout en préservant le rendement en méthane. À cet égard, des investigations ultérieures, tel que l'exploration de méthodes efficaces de prétraitements et de la co-digestion, sont requises pour approfondir les perspectives offertes par cette technologie.

MOTS-CLES DU THEME

Bio procédés, bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal.

MOTS-CLES LIBRES

Biomasse marine, fermentation sombre, digestion anaérobie, couplage.

FIGURES

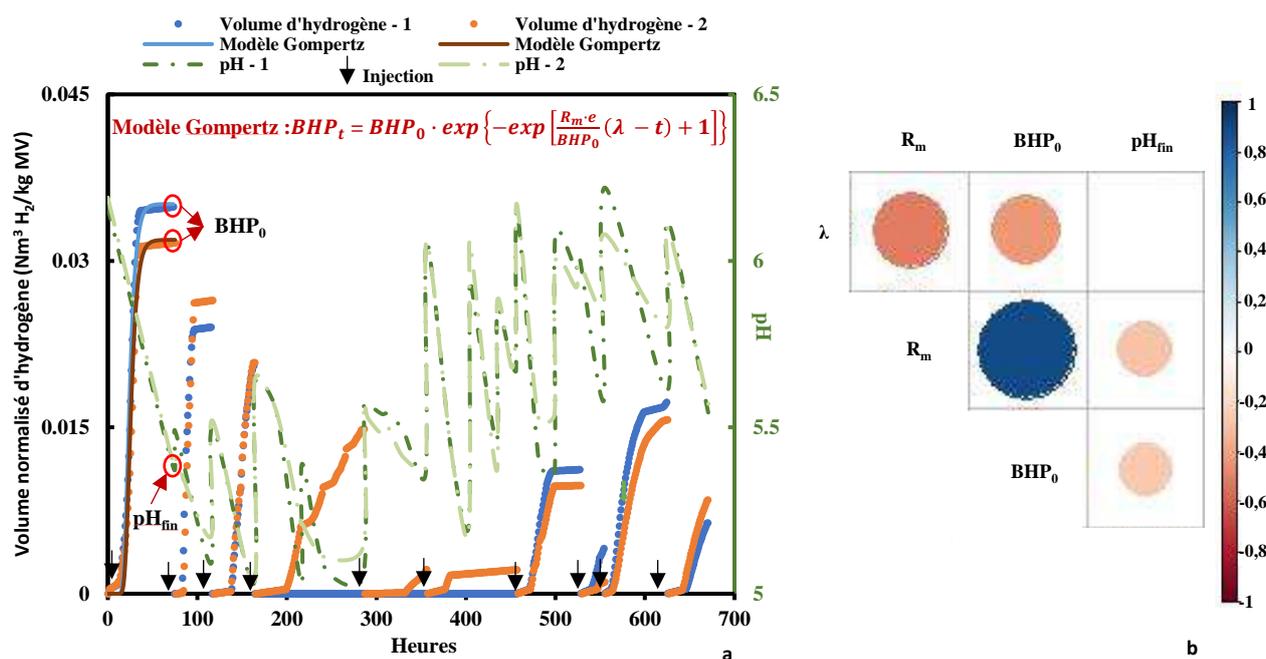


Fig. 1. a : suivi du volume normalisé d'hydrogène produit et du pH au cours de la fermentation sombre.

b : corrélogramme de facteurs étudiés

BHP_0 (Nm³ H₂·kg_{MV}⁻¹), potentiel biohydrogène du substrat ;

R_m (Nm³ H₂·kg_{MV}⁻¹·heure⁻¹), vitesse maximale de production d'hydrogène ; λ (heures), temps de latence.

RÉFÉRENCES

Jard, G.; Marfaing, H.; Carrère, H.; Delgenes, J.P.; Steyer, J.P. and Dumas, C., 2013, French Brittany Seaweeds Screening: Composition and Methane Potential for Potential Alternative Sources of Energy and Products. *Bioresour. Technol.* 144, 492–498, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.114>

Soto, M.; Vázquez, M.A.; de Vega, A.; Vilariño, J.M.; Fernández, G. and de Vicente, M.E.S., 2015, Methane Potential and Anaerobic Treatment Feasibility of *Sargassum muticum*. *Bioresour. Technol.* 189, 53–61, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.074>

Désalcolisation par procédé de stripping : comparaison des performances du contacteur membranaire fibres creuses et de la colonne à bulles

Jean-Pierre MERICQ¹, Elsie ZUROB^{1,2}, Olivier VERNE¹, Laurence SOUSSAN¹, Marie-Pierre BELLEVILLE¹ et José SANCHEZ-MARCANO¹

¹Institut Européen des Membranes, IEM-UMR5635, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, France

²Laboratory of Membrane Separation Processes (LabProSeM), Department of Chemical Engineering, U. of Santiago de Chile, Chile

jean-pierre.mericq@umontpellier.fr

RÉSUMÉ

Dans de nombreuses industries (pharmaceutique, peintures, agro-alimentaire), il est nécessaire de séparer des composés organiques ou des solvants organiques présents dans une matrice aqueuse soit pour le traitement d'un produit d'intérêt soit pour le traitement d'effluents aqueux générés lors d'un procédé industriel en vue d'une réutilisation des eaux ou d'une récupération des composés. Un exemple est le cas de l'industrie des boissons alcoolisées du fait de la prise en compte plus grande des risques sociaux et de santé liés à la consommation excessive d'alcool mais également du fait de la hausse de la teneur en alcool dans les vins liée au changement climatique (+1,1° entre 1992 et 2007). La désalcolisation partielle du vin (réduction en éthanol de 1 à 1,5°) tout en préservant les propriétés organoleptiques du vin est ainsi devenu un sujet de recherche et de développement d'actualité. Plusieurs technologies membranaires peuvent être utilisées pour la récupération de composés organiques volatils ou d'éthanol: osmose inverse, nanofiltration, distillation osmotique, pervaporation ou contacteurs membranaires liquide-liquide (par Mangidaan, D. en 2018).

Un procédé alternatif potentiellement intéressant est l'utilisation du stripping par un gaz vecteur dans un contacteur membranaire fibres creuses liquide-gaz ou dans une colonne à bulles. Dans le cas du contacteur membranaire, un faisceau de fibres creuses hydrophobes sert à séparer l'alimentation liquide contenant l'éthanol de la phase gazeuse de stripping (l'interface liquide-gaz se situe à l'entrée des pores de la membrane). L'utilisation d'un contacteur membranaire fibres creuses permet de développer une grande surface d'échange et l'utilisation d'une phase gaz d'entraînement permet de réduire la résistance au transfert et le problème de mouillage souvent associé aux contacteurs membranaires liquide-liquide. A cause de la différence de potentiels chimiques de l'éthanol entre les deux phases, l'éthanol sera transféré à travers la membrane de la phase aqueuse vers la phase gazeuse où il peut ensuite être récupéré. Dans le cas de la colonne à bulles, le principe est identique si ce n'est que cette fois-ci la phase gaz est dispersée directement dans la phase liquide sous formes de bulles. Afin de limiter le transfert d'eau et la perte potentielle des composés d'arôme du vin lié à celui-ci, un air saturé en eau peut être utilisé pour le stripping.

L'objectif de ce travail est d'évaluer et de comparer les performances (flux, rendement, sélectivité) d'un procédé de contacteur membranaire à fibres creuses avec un procédé de stripping en colonne à bulles.

Deux pilotes de laboratoire ont été utilisés pour cette étude : un avec un contacteur membranaire fibres creuses gaz-liquide (de 3M LiquiCell®) et un second avec une colonne à bulles. Les expérimentations ont été réalisées avec une solution hydro-alcoolique synthétique pour différentes humidités de gaz, débits de liquide et de gaz, températures de l'alimentation et concentrations en éthanol. Les flux extraits d'eau (mesurés grâce à des sondes thermo hydrométriques) et d'éthanol (mesurés via le suivi de la concentration en éthanol dans le liquide d'alimentation au cours du temps par réfractométrie) ont été déterminés au cours du temps. Les coefficients de transferts, les rendements d'élimination et la sélectivité ont été calculés.

Quel que soit le procédé utilisé, une diminution de la teneur en alcool est observée au cours du temps (Fig.1) ce qui démontre la faisabilité des procédés.

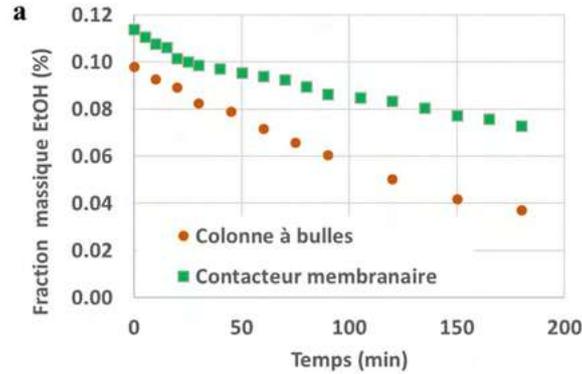


Fig. 1. Evolution de la fraction massique en éthanol (EtOH) dans l'alimentation au cours du temps à 30°C et un air saturé en humidité

Le procédé de stripping dans la colonne à bulle pourrait sembler plus efficace. Néanmoins, en rapportant la quantité d'éthanol éliminée à la quantité d'éthanol initialement, les performances des deux procédés sont proches avec des rendements massiques d'élimination au bout de 3h respectivement de 61,2% pour le contacteur membranaire et de 64,8% pour la colonne à bulles. Le contacteur membranaire a néanmoins permis le traitement d'une plus grande quantité de solution hydro-alcoolique. Même si l'utilisation de l'air saturé en humidité ne permet pas d'augmenter les flux en éthanol, cela permet de limiter de manière importante la perte en eau (sélectivité initiale en éthanol de 67% pour l'air sec contre 96% pour l'air humide), comme le montre la Fig. 2 pour le contacteur membranaire, ce qui pourrait être important pour la limitation de pertes en composés aromatiques par entrainement avec la vapeur d'eau.

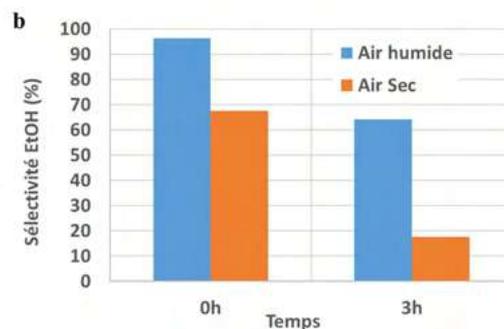


Fig. 2. Sélectivité d'extraction de l'éthanol à t = 0 et à t = 3h pour le contacteur membranaire

Dans les deux procédés, la température est le paramètre clé pour l'augmentation du flux d'éthanol mais doit être optimisée au vue des considérations énergétiques.

Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour optimiser le contacteur membranaire gaz liquide et augmenter l'efficacité du procédé. Pour ce faire, un contacteur membranaire avec une surface membranaire plus grande et une hydrophobicité plus élevée sera utilisé.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agro-alimentaire.

MOTS-CLES LIBRES

Membranes hydrophobes, Contacteur membranaire, Ethanol, Désalcoolisation

RÉFÉRENCES

Mangindaan, D., Khoiruddin, K. and Wenten, I.G., 2018, Beverage dealcoholization processes: Past, present, and future, *Trends in Food Science & Technology* 71:36-45, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.10.018>

Développement d'un procédé assisté par CO₂ supercritique combinant l'extraction et l'encapsulation simultanées d'un composant bioactif dérivé de déchets agricoles pour augmenter sa biodisponibilité

Adeline LELUC, Suênia DE PAIVA LACERDA, Jean-Jacques LETOURNEAU et Fabienne ESPITALIER

Centre RAPSODEE (UMR CNRS 5302) IMT Mines Albi
adeline.leluc@mines-albi.fr

RESUME

L'objectif principal de ce projet est de développer un procédé d'extraction et d'encapsulation simultanée de molécules d'intérêt extraites de déchets agricoles. Une fois les molécules extraites, les déchets restants pourront à nouveau être valorisés, n'empêchant pas les multiples voies de transformation ultime de ces déchets qui ont déjà été explorées et qui sont présentées plus bas dans la figure 1.

Un déchet modèle a été sélectionné afin de mettre en place une méthode d'extraction et d'encapsulation simultanée de composant bioactif. Nous avons choisi les déchets issus de la culture du thé. En effet, le thé est la seconde boisson la plus consommée dans le monde juste après l'eau, avec chaque jour 18 à 20 milliards de tasses de thé bues (Debnath et al., 2021). La production croissante de thé implique des rejets importants de déchets agricoles (feuilles, bourgeons, tiges) ou de résidus après infusions. Une mauvaise gestion de ces déchets peut causer des pollutions (sol, air et eau) (Debnath et al., 2022).

La composition moyenne de ce déchet est présentée dans le tableau 1. Il contient 25 à 30 % de polyphénols (masse sèche). Parmi ces polyphénols, on retrouve plus particulièrement les catéchines qui ont de nombreux bienfaits (cardioprotectrices, neuroprotectrices, hépatoprotectrices, ...) (Bedrood et al., 2018, Rodrigues et al. 2013). Dans les déchets issus du thé vert, on retrouve principalement l'épigallocatechine gallate (48 à 55 % des flavonoïdes totaux), l'épicatéchine gallate, l'épigallocatechine, et l'épicatéchine (respectivement 9 à 12 %, 9 à 12 %, et 5 à 7 % des flavonoïdes totaux) (Debnath, et al., 2021).

En vue de récupérer ces catéchines, nous allons dans un premier temps développer le procédé d'extraction et d'encapsulation simultanée par CO₂ supercritique (Fig. 2) sur les déchets issus de la culture de thé ou de sa consommation afin d'extraire les catéchines. Par la suite, nous envisageons de poursuivre sur d'autres déchets agricoles. Les catéchines étant instables, il est nécessaire de contrôler la température, le pH, la

Tableau 1. Principaux composants d'une feuille de thé en pourcentage massique sec

Composés	%	Composés	%	Composés	%
Polyphénols	25 à 30	Lignines	6,5	Acides organiques	1,5
Fibres	26	Minéraux	5	Chlorophylles	0,5
Protéines	15 à 20	Lipides	2	Caroténoïdes	0,5
Carbohydrates	5 à 7	Acides aminés	1 à 4	Vitamines	

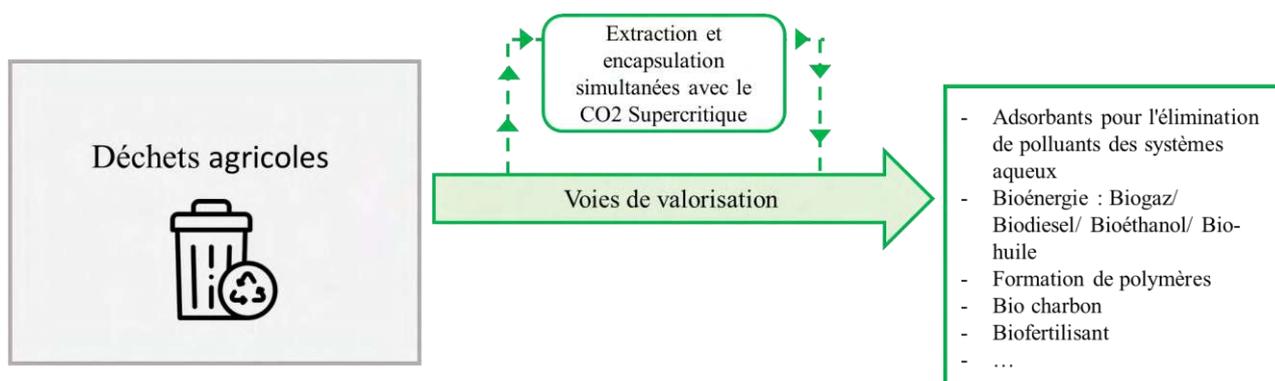


Fig. 1. Le positionnement de notre démarche dans la valorisation des déchets agricoles

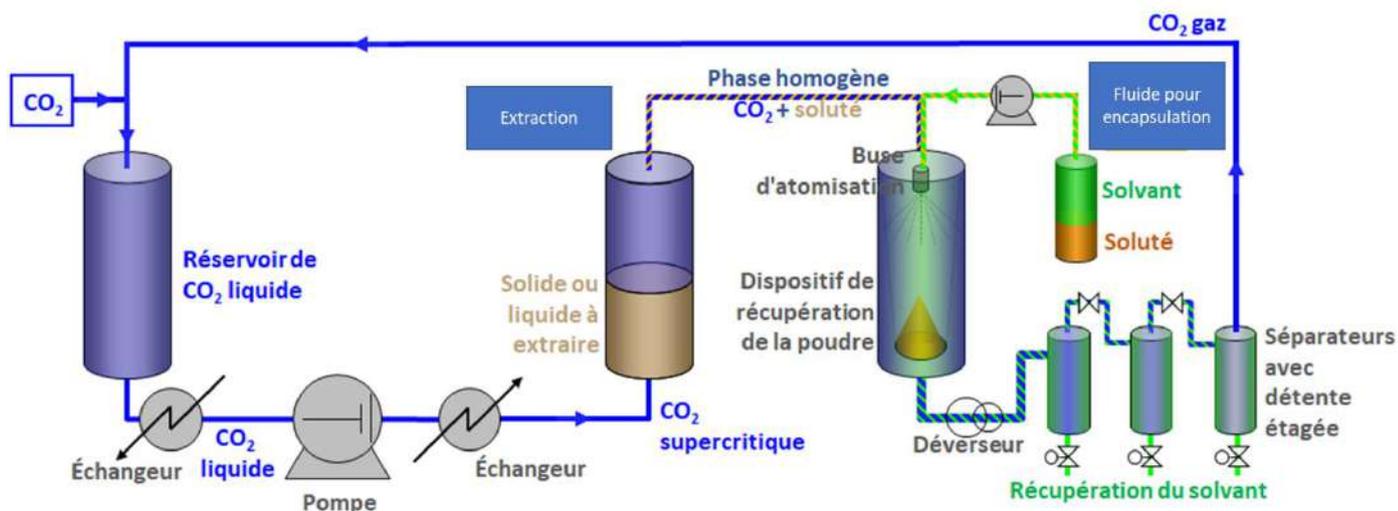


Fig. 2. Procédé d'extraction et encapsulation par CO₂ Supercritique

concentration en oxygène, en ions, et l'exposition à la lumière, afin d'éviter l'épimérisation, l'hydrolyse et l'oxydation des catéchines lors du procédé (Ananingsih et al., 2013, Mehmood et al., 2022, Rodrigues et al., 2013). Un polymère naturel sera utilisé pour l'encapsulation et permettra d'éviter la dégradation des molécules d'intérêt et d'améliorer leur biodisponibilité. La mise au point du procédé d'encapsulation se fera sur la base des travaux réalisés par Massias en 2020. Des premiers tests de dissolution des catéchines dans le CO₂ supercritique seront présentés.

MOTS-CLES DU THEME

Déchet, Bio procédés, Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLES LIBRES

Thé, catéchines, CO₂ Supercritique, extraction, encapsulation.

RÉFÉRENCES

- Ananingsih, V.K., Sharma, A. and Zhou, W. (2013), "Green tea catechins during food processing and storage: A review on stability and detection", *Food Research International*, Vol. 50 No. 2, pp. 469–479, doi: 10.1016/j.foodres.2011.03.004.
- Bedrood, Z., Rameshrad, M. and Hosseinzadeh, H. (2018), "Toxicological effects of *Camellia sinensis* (green tea): A review", *Phytotherapy Research: PTR*, Vol. 32 No. 7, pp. 1163–1180, doi: 10.1002/ptr.6063.
- Debnath, B., Haldar, D. and Purkait, M.K. (2021), "Potential and sustainable utilization of tea waste: A review on present status and future trends", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9 No. 5, p. 106179, doi: 10.1016/j.jece.2021.106179.
- Debnath, B., Haldar, D. and Purkait, M.K. (2022), "Environmental remediation by tea waste and its derivative products: A review on present status and technological advancements", *Chemosphere*, Vol. 300, p. 134480, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134480.
- Massias, T. (2020), *Développement et Caractérisation d'une Forme Pharmaceutique Pour Application Cutanée à Partir de Solides Sursaturés*, These en préparation, Lyon 1.
- Mehmood, S., Maqsood, M., Mahtab, N., Khan, M.I., Sahar, A., Zaib, S. and Gul, S. (2022), "Epigallocatechin gallate: Phytochemistry, bioavailability, utilization challenges, and strategies", *Journal of Food Biochemistry*, Vol. 46 No. 8, p. e14189, doi: 10.1111/jfbc.14189.
- Rodrigues, C.F., Ascensão, K., Silva, F. a. M., Sarmiento, B., Oliveira, M.B.P.P. and Andrade, J.C. (2013), "Drug-delivery systems of green tea catechins for improved stability and bioavailability", *Current Medicinal Chemistry*, Vol. 20 No. 37, pp. 4744–4757, doi: 10.2174/09298673113209990158.

Développement d'un procédé optimal d'hydrolyse enzymatique pour améliorer la digestibilité *in vitro* des albumines de colza tout en maintenant leurs fonctionnalités

Romain FAURE¹, Sophie BEAUBIER¹, Sara ALBE SLABI², Olivier GALET² et Romain KAPEL¹

¹ Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, CNRS, LRGF, F-54000, France
² Avril, France

romain.faure@univ-lorraine.fr

RESUME

Les albumines de colza (napines), issues de tourteau (co-produit de l'extraction de l'huile des graines), sont une ressource intéressante de protéines végétales, pouvant substituer les protéines animales afin de répondre aux enjeux environnementaux et sociétaux liés à l'alimentation. En effet, ces protéines sont riches en acides aminés soufrés, contrairement à d'autres ressources végétales, et possèdent de bonnes propriétés fonctionnelles (émulsifiantes et moussantes). Toutefois, il a été mis en évidence par Bos *et al.* en 2007, leur faible digestibilité *in vivo*, représentant un frein majeur à leur utilisation en alimentation humaine.

De ce fait, des procédés de modification de ces protéines sont étudiés afin d'améliorer leur digestibilité. Ces procédés peuvent être physiques, chimiques ou enzymatiques. Parmi eux, le procédé de protéolyse enzymatique, mis en œuvre de manière contrôlée, peut améliorer à la fois la digestibilité et les propriétés fonctionnelles des protéines. Ce procédé met en œuvre une protéase qui catalyse l'hydrolyse de certaines liaisons peptidiques des protéines, générant un mélange complexe de fragments protéiques appelé hydrolysats. La variété de composition des hydrolysats dépend essentiellement de l'avancement de la réaction, de la spécificité de coupure de la protéase et du mécanisme réactionnel suivi, contrôlé par les conditions opératoires (pH, température, ratio E/S). Une des limitations principales au développement des hydrolysats est le coût enzymatique, nécessitant le développement d'une approche d'optimisation rationnelle de leurs productions (en termes de compromis coût enzymatique/durée de réaction).

L'objectif de cette étude est la modélisation de la protéolyse enzymatique, comme procédé de modification des napines, afin de trouver un compromis entre l'amélioration de leur digestibilité *in vitro* et le maintien de leurs propriétés fonctionnelles intéressantes. Pour cela, plusieurs protéases commerciales (Alcalase, Prolyve et Flavourzyme) et conditions opératoires d'hydrolyse ont été appliquées. Le procédé de protéolyse enzymatique a été suivi par chromatographie d'exclusion stérique afin de quantifier les trois paramètres de suivi : le degré d'hydrolyse (DH), le taux de conversion protéique (Xp) et le nombre moyen d'acides aminés par peptide de l'hydrolysats (Naa). La modélisation du procédé a ensuite été réalisée afin de pouvoir prédire les cinétiques d'hydrolyse des napines en fonction des conditions opératoires (pH, température et E/S) pour une protéase choisie et un mécanisme identifié, selon Beaubier *et al.* en 2021. Enfin, les propriétés fonctionnelles (capacités et stabilités émulsifiantes et moussantes) et la digestibilité *in vitro* des hydrolysats obtenus expérimentalement à des valeurs de DH ciblés par modélisation ont été évaluées. La digestibilité *in vitro* a été simulée par un modèle statique mono-compartimental (consensus COST INFOGEST) et quantifiée par la méthodologie originale développée par Beaubier *et al.* en 2023 et représentée en Fig. 1.

Ces travaux ont tout d'abord confirmé la faible digestibilité *in vitro* des napines, avec seulement 15% des napines initiales converties en fractions digestibles, principalement due à une haute résistance des napines, à la digestion acide par la pepsine. La modélisation des cinétiques d'hydrolyse du DH en fonction des enzymes utilisées, des conditions opératoires (T, pH, E/S) et du mécanisme d'hydrolyse, a permis d'identifier 3 hydrolysats d'intérêt permettant une amélioration significative de la digestibilité *in vitro* et un maintien voire une amélioration des propriétés moussantes et émulsifiantes : deux obtenus avec la protéase Flavourzyme à un DH de 12% (mécanisme one-by-one) et 16% (mécanisme zipper) et un avec l'Alcalase à un DH de 16%. Ces hydrolysats permettaient tous une libération de peptides inférieurs à 9 acides aminés, considérés comme assimilables et digestibles, plus de 3 fois supérieure aux napines initiales et l'obtention de taux de conversion protéique de plus de 80%.

La production de ces 3 hydrolysats a ensuite été optimisée en implémentant les modèles obtenus dans un algorithme génético-évolonnaire diploïde pour minimiser le coût enzymatique (lié au ratio E/S) et la durée du procédé. Les fronts de Pareto pour ces 3 hydrolysats, représentés en Fig. 2, montrent que l'hydrolysats obtenu

avec l'enzyme Flavourzyme selon un mécanisme one-by-one avec un DH de 12% est l'hydrolysats qui présente les coûts enzymatiques les plus faibles pour des durées de production les plus rapides : sur une durée de 5 heures de mise en œuvre (compatible industriellement), cet hydrolysats a un coût deux fois moins important que les deux autres, pour des propriétés similaires voire supérieures.

Cette étude confirme le potentiel applicatif intéressant des napines comme ingrédients émulsifiants ou moussants pour formuler des produits alimentaires riches en protéines et digestibles. Ainsi, la protéolyse enzymatique mise en œuvre de manière rationnelle pourrait être un bon moyen de valoriser les protéines de colza dans l'industrie alimentaire.

MOTS-CLÉS DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, Nouvelles sources de protéines, Bio-procédés

MOTS-CLÉS LIBRES

Hydrolyse enzymatique, Albumines de colza, Modélisation, Optimisation, Fonctionnalités

FIGURES

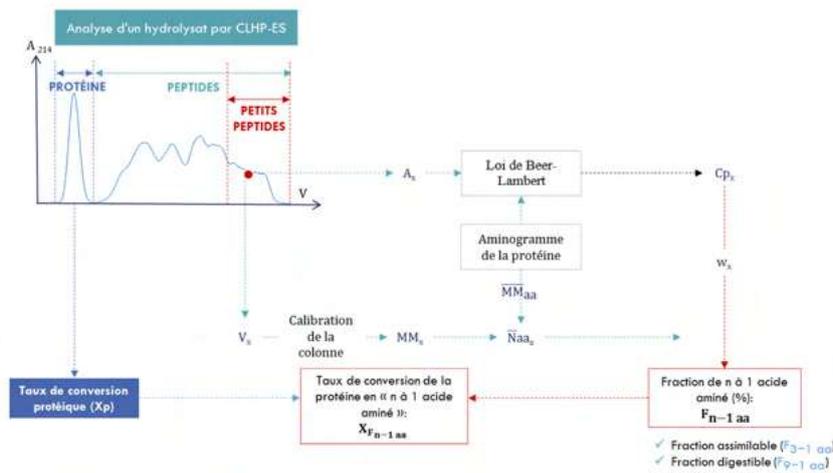


Fig. 1 Schéma de la méthodologie pour l'évaluation de la digestibilité à partir d'un chromatogramme de CLHP-ES

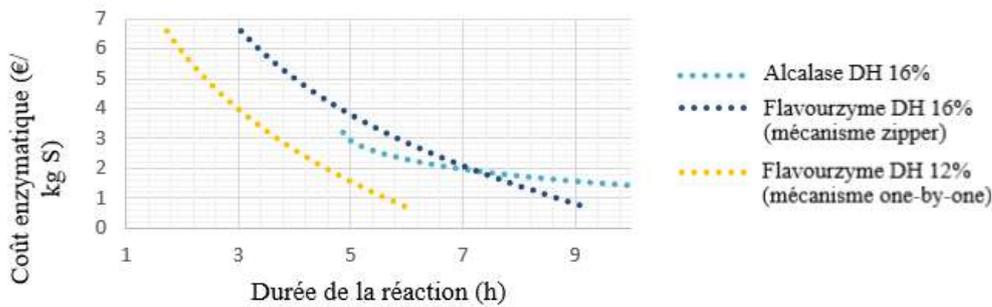


Fig. 2 Fronts de Pareto obtenus pour l'optimisation multicritère des hydrolysats de napines digestibles et fonctionnels

RÉFÉRENCES

Beaubier S., Pineda-Vadillo C., Mesieres O., Framboisier X., Galet O., Kapel R., 2023, Improving the in vitro digestibility of rapeseed albumins resistant to gastrointestinal proteolysis while preserving the functional properties using enzymatic hydrolysis, Food Chemistry, Volume 407, 135-132, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135132>

Beaubier S., Framboisier X., Fournier F., Galet O., Kapel R., 2021, A new approach for modelling and optimizing batch enzymatic proteolysis, Chemical Engineering Journal, Volume 405, 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126871>

Bos C., Airinei G., Mariotti F., Benamouzig R., Bérot S., Evrard J., Fénart E., Tomé D., Gaudichon C., 2007, The poor digestibility of rapeseed protein is balanced by its very high metabolic utilization in humans. J Nutr. 137(3), 594-600, <https://doi.org/10.1093/jn/137.3.594>

Développement des tensioactifs d'origine naturelle par mécano-chimie

Lara WEHBE¹, Rémi BASCOU¹, Erwann GUENIN¹ et Alla NESTERENKO¹

¹TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable), ESCOM, Université de technologie de Compiègne (UTC), France

lara.wehbe@utc.fr

RESUME

L'utilisation des ressources renouvelables pour le développement de nouveaux produits chimiques est l'un des douze principes de la chimie verte. Les ressources agroalimentaires représentent l'alternative fondamentale des ressources pétrolières. En effet, les tensioactifs d'origine naturelle sont obtenus principalement à partir de la biomasse alimentaire. Or, l'augmentation continue des volumes de production des tensioactifs à partir de cette biomasse devient une préoccupation importante de point de vue éthique et environnementale (Clark 2019). La soie étant une ressource issue de la biomasse non alimentaire représente une alternative pour la synthèse des tensioactifs lipopeptidiques. La séricine, une protéine de la soie qui représente 30% de la masse totale du cocon, est considérée comme un déchet de l'industrie textile obtenue suite au processus de dégommage des cocons pour la production des fibres de soie (Vepari and Kaplan 2007, Babu 2019). La valorisation de la séricine comme un coproduit de l'industrie textile pour développer des tensioactifs représente un intérêt pour plusieurs applications potentielles.

L'objectif principal de ce travail est de comparer la synthèse des molécules amphiphiles à partir de séricine de soie par une synthèse classique connue : acylation de Schotten-Baumann avec une synthèse alternative dans des conditions sans solvants : acylation par préactivation par le 1,1-carbonyldiimidazole (CDI). La première étape de synthèse des lipopeptides consiste à l'extraction de la séricine de cocon de soie par un procédé éco-compatible (Bascou, Hardouin et al. 2022). Ensuite, les peptides de séricine sont obtenus par hydrolyse enzymatique de la protéine. Finalement, le greffage de la chaîne hydrophobe sur les peptides de séricine est effectué selon deux méthodes (Fig. 1) : l'acylation conventionnelle en solution de Schotten-Baumann (Bascou, Flick et al. 2023) et l'acylation par mécano-chimie sans solvant avec une préactivation de l'acide gras par le CDI. L'avantage principal de cette nouvelle approche est l'utilisation des acides gras et non des chlorures d'acyles ce qui présente l'inconvénient principal de la réaction de Schotten-Baumann. Le degré d'hydrolyse (DH) et le taux d'acylation (TA) des lipopeptides produits par les deux voies de synthèse ont été évalués par la spectroscopie UV-Vis. Les valeurs de TA dans des conditions sans solvant sont de même ordre de grandeur voire supérieures à celles obtenues par la réaction de Schotten-Baumann (Tableau 1).

L'activité de surface des peptides de séricine et des lipopeptides obtenus par les deux méthodes a été étudiée par des mesures de tension de surface. Les paramètres de chimie verte comme le E-facteur qui estime la quantité de déchets produite ainsi que l'économie d'atome ont été calculés afin d'évaluer l'aspect écologique de la synthèse par mécano-chimie par rapport à la synthèse en solution (Sheldon 2017, Fadlallah, Sinha Roy et al. 2021). Des lipopeptides de séricine avec différentes chaînes grasses montrent de bonnes propriétés d'adsorption et d'abaissement de la tension superficielle. Les paramètres de chimie verte sont significativement améliorés pour la synthèse sans solvant confirmant la « éco-compatibilité » de cette nouvelle voie de synthèse.

Pour conclure, la voie d'acylation des peptides de soie par préactivation avec le CDI dans des conditions sans solvant paraît prometteuse pour développer des tensioactifs lipopeptidiques. La mécanosynthèse montre son efficacité en produisant des molécules d'intérêts avec des propriétés de surface comparables à ceux obtenus par la synthèse classique. Les lipopeptides de séricine dérivés de la soie, produits par mécano-chimie, ont un potentiel important pour remplacer les molécules amphiphiles pétro-sourcées en portant le caractère de « tensioactifs naturels obtenus par une synthèse verte ». Les lipopeptides de soie pourraient potentiellement être utilisés comme tensioactifs doux dans des cosmétiques, les détergents, les produits de soin et pharmaceutiques.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux biosourcés, déchet, nouvelle source de protéine.

MOTS-CLES LIBRES

Mécanochimie, chimie verte, tensioactif, soie, tension de surface.

FIGURES

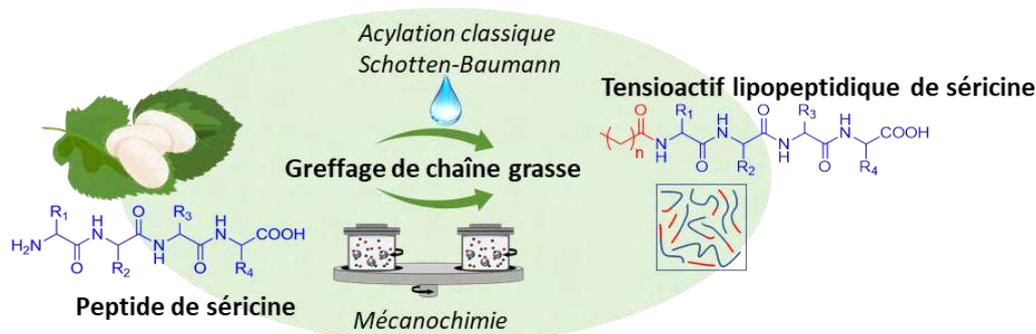


Fig. 1. Méthodes de synthèse de lipopeptides de soie.

Tableaux

Tableau 1. Taux d'acylation (TA) des lipopeptides produits.

Méthode de synthèse	DH du peptide (%)	Nombre des carbones dans la chaîne grasse	TA (%)
Acylation Schotten-Baumann en solution	45 ± 1	14	41 ± 3
		12	41 ± 3
		10	38 ± 3
Acylation par mécanochimie	64 ± 2	14	48 ± 2
		12	47 ± 4
		10	51 ± 1

RÉFÉRENCES

- Babu, K. M. (2019). 9 - By-products of sericulture and the silk industry. *Silk (Second Edition)*. K. M. Babu, Woodhead Publishing: 207-233.
- Bascou, R., A. Flick, E. Guénin and A. Nesterenko (2023). "Development of lipopeptide surfactants from silk sericin and evaluation of their surface active properties." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **678**: 132460.
- Bascou, R., J. Hardouin, M. A. Ben Mlouka, E. Guénin and A. Nesterenko (2022). "Detailed investigation on new chemical-free methods for silk sericin extraction." *Materials Today Communications* **33**: 104491.
- Clark, J. H. (2019). "Green biorefinery technologies based on waste biomass." *Green Chemistry* **21**(6): 1168-1170.
- Fadlallah, S., P. Sinha Roy, G. Garnier, K. Saito and F. Allais (2021). "Are lignin-derived monomers and polymers truly sustainable? An in-depth green metrics calculations approach." *Green Chemistry* **23**(4): 1495-1535.
- Sheldon, R. A. (2017). "The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability." *Green Chemistry* **19**(1): 18-43.
- Vepari, C. and D. L. Kaplan (2007). "Silk as a biomaterial." *Progress in Polymer Science* **32**(8): 991-1007.

Eco-conception d'une bioraffinerie intégrée pour l'extraction et la purification de Rubisco à partir de résidus végétaux

Omar BAYOMIE¹ et Hedi ROMDHANA¹

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, Palaiseau 91120, France

hedi.romdhana@agroparistech.fr

RESUME

Les IAA sont confrontées à la nécessité de répondre à la demande alimentaire de manière durable tout en luttant contre le gaspillage alimentaire. Selon la FAO (2019), environ 1.3 milliard de tonnes de déchets alimentaires sont générées annuellement, entraînant des pertes économiques et un impact environnemental équivalent à environ 3.3 Gt CO₂ équivalent. Dans ce contexte, la diversification des sources de protéines est devenue une préoccupation majeure pour les IAA et les instituts de recherche agroalimentaire. L'exploration de nouvelles sources, notamment issues de déchets alimentaires, offre un potentiel considérable pour une production plus durable.

La présente étude s'inscrit dans cette dynamique en proposant l'éco-conception d'une bioraffinerie innovante. Cette bioraffinerie vise à valoriser les sous-produits des IAA en les transformant en isolats protéiques à haute valeur ajoutée. Ce travail, mené dans le cadre du projet européen GreenProtein, a conduit au développement d'un démonstrateur capable de produire des isolats protéiques, notamment la Rubisco (Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase), à partir de déchets végétaux issus des IAA, tels que les feuilles de betterave et les résidus de salade.

Malgré l'avantage de valoriser des déchets pour produire des ingrédients protéiques de haute valeur, ce procédé soulève plusieurs défis. En effet, sa mise en œuvre pourrait être significativement énergivore, consommatrice d'eau, et potentiellement génératrice de pollution indirecte due à l'emploi de certains produits chimiques (Skunca et al., 2021). C'est pourquoi une démarche d'éco-conception est appliquée dès la conception du procédé. Concrètement, cette approche implique, d'une part, l'analyse des possibilités d'intégration du procédé pour diminuer la consommation d'énergie et d'eau par les analyses Pinch-énergie et Pinch-eau (Bayomie et Romdhana, 2023) et, d'autre part, l'évaluation de sa performance environnementale par une Analyse de Cycle de Vie (ACV).

La Figure 1 illustre le procédé de purification de la Rubisco à partir de déchets de salades ou de feuilles de betteraves. Le procédé commence par le broyage des feuilles pour libérer les cellules végétales, suivi d'un pressage sous vide. Le jus vert est ensuite ajusté en pH pour anticiper la précipitation des protéines, puis traité thermiquement. Après clarification et microfiltration, le jus est concentré via ultrafiltration, puis purifié davantage par chromatographie pour éliminer les composés non protéiques.

Un simulateur Python a été développé pour l'ensemble du procédé. Les bilans de matière et d'énergie ont été affinés et ajustés grâce à des données collectées d'expériences en laboratoire. Le simulateur a ensuite été utilisé pour dimensionner le procédé démonstrateur pour produire ~2000 kg/h de produit fini, sous forme de gel protéique, à partir de 15 t/h de matière première. Les résultats de la simulation ont servi à étudier l'intégration énergétique du procédé et à évaluer sa performance environnementale.

L'application de l'approche Pinch, a permis de prévoir d'importantes économies : jusqu'à 87% pour le chauffage, 45% pour le refroidissement, et jusqu'à 22% pour le prélèvement d'eau propre et la production d'eaux usées. Après cette étape d'optimisation, une synthèse du procédé a été réalisée en identifiant les couplages thermiques et massiques pertinents. L'évaluation environnementale, a permis d'établir un benchmark pour positionner le procédé par rapport à d'autres filières, et a également fourni des recommandations et des perspectives pour améliorer sa performance énergétique et environnementale. Parmi les principales recommandations figure l'amélioration des hotspots identifiés par l'ACV, telle que l'optimisation de l'utilisation du froid.

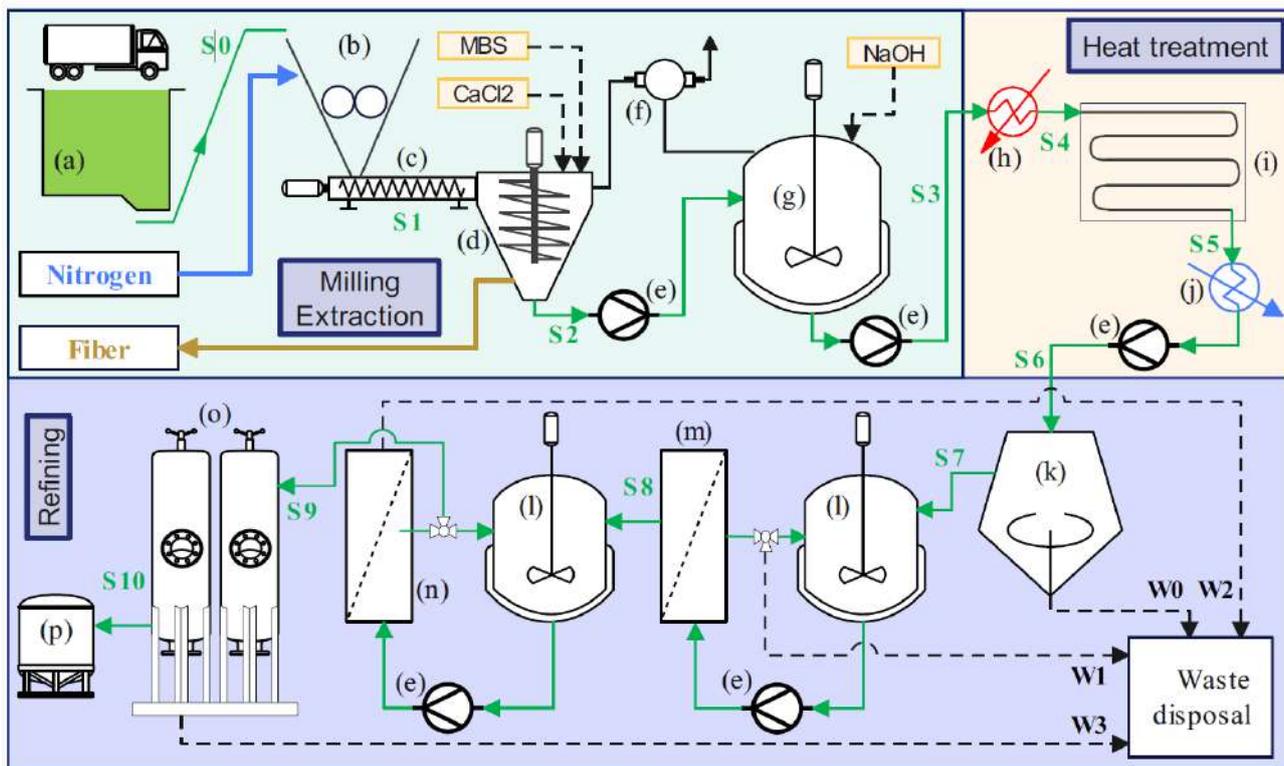


Fig 1 : Schéma du procédé de raffinage de la Rubisco, (a) matière première, (b) trémie d'alimentation, (c) pompe à vis, (d) extracteur sous vide, (e) pompe, (f) pompe à vide, (g) mélangeur sous vide, (h) chauffage, (i) chambreur, (j) refroidissement, (k) centrifugation, (l) tampon, (m) microfiltration, (n) ultrafiltration, (o) chromatographie, (p) conditionnement (S0) produit brut, (S1) feuilles hachées, (S2) jus brut, (S3) jus prétraité, (S4) jus préchauffé, (S5) jus traité thermiquement, (S6) jus refroidi, (S7) jus clarifié, (S8) jus microfiltré, (S9) jus préconcentré, (S10) jus raffiné, (W0) débris cellulaires, (W1) micro-organismes, (W2) solutés, (W3) chlorophylle, polyphénol et odeurs.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée – nouvelles sources de protéines

MOTS-CLES LIBRES

Bioraffinerie de résidus végétaux, eau, énergie, ACV, protéines végétales, Rubisco

REFERENCES

FAO. The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction, 2019. URL <http://www.fao.org/3/ca6030en/ca6030en.pdf>.

Omar S. Bayomie, Hedi Romdhana (2023) Cleaner green protein production from vegetable byproducts: Energy recovery and water reuse strategies, *Sustainable Production and Consumption*, Volume 40, September 2023, Pages 389-397.

Skunca, Dubravka, Hedi, Romdhana, & Rob, Brouwers. 2021. Rubisco protein production, LCA approach. *MEST Journal*, 9(1), 175–183.

Effect of pre-drying treatments on the drying and on the retention of bioactive compounds and antioxidant activity of red beetroot (*Beta vulgaris* L.)

Emna BETTAIEB¹, Lamine HASSINI², Hélène DESMORIEUX³ et Mokhtar HAMDI⁴

^{1,4}LEMT, National Institute of Applied Sciences and Technology, University of cartage, Tunisia

²LETTM, ²Faculty of Science of Tunis, University of Tunis El Manar, Tunisia

³Universit e Claude Bernard Lyon 1, LAGEPP, UMR CNRS 5007, Villeurbanne, 69622, France

emna.bettaieb.ouni@gmail.com

ABSTRACT

The beetroot (*Beta vulgaris* L.) belongs to the family of the chenopodiaceae, now classified in the Amaranthaceae family. It is known as antioxidant, hepato-protective, anti-inflammatory and anti-cancer due to its bioactive compounds (Sushan & Babita, 2022; Zou et al., 2013). Beetroot is also a nutritionally important vegetable that is rich in vitamins, pigments of the basic type, phenolic compounds, reductive sugars and mineral salts (Salehi et al., 2024). In addition, red beet powders are rich in betalain pigments which are natural dyes used in dry mixtures, candies, jam, and frosts (Bator & Pawlak, 2016). However, upon harvest the beetroots are susceptible to quality degradation on exposure to the environment because of its high moisture content as fresh product (84-90%). In this regard, there arises a need for preservation of this nutritive food. Convective drying is the most common preservation technique, which affects the water activity of agri-food products and hence, provides their protection against microbial attack and degenerative reactions. However, this technique takes a long drying time and consequently required intensive use of energy. Besides, the exposure of the agri-food products to hot air for long period may cause deterioration of the product quality (Hidangmayum et al., 2023). To address this issue, the convective drying can be enhanced by applying some pre-drying treatment to short cut the drying time and improve then the quality of drying product.

This study aimed to investigate the impact of pre-drying treatments on the drying and on the quality of reed Beetroot (*Beta vulgaris* L.) powder, in order to determine the most suitable pre-treatment leads to shorter drying time and higher retention of bioactive compounds and antioxidant activity. Different treatments were applied to the beetroot slices before convective drying tests, in a laboratory tunnel dryer as a thin layer at drying temperature of 45 C, relative humidity of 25% and air velocity of 1 m/s.

The different pre-drying treatment were as follows:

- 1) Vinegar blanching: 1% white vinegar solution, during 10 minutes.
- 2) Hot water blanching: hot water at 80 C, during 5 minutes followed by a quickly cooling.
- 3) Osmotic dehydration: 60% sucrose solution at 55 C, during 60 minutes.
- 4) Osmotic dehydration combined to vinegar blanching (starting with the osmotic dehydration).
- 5) Osmotic dehydration combined to hot water blanching (starting with the osmotic dehydration).

The bioactive compounds investigated in this study including total phenols content, total flavonoids content and total betalain content by using standards methods. Whereas the antioxidant capacity was evaluated by using DPPH free radical scavenging test.

According to the obtained results, the following conclusions can be drawn:

- 1) The osmotic dehydration combined to hot water blanching leads to a significant decrease of the drying time by about 30% with regard to the convective drying process without pre-treatment, considered as reference.
- 2) The osmotic dehydration in combination with hot water blanching is the pre-treatment that preserves the maximum of total phenolic content. However, total phenolic content was reduced by about 35% as compared to that obtained by the reference process.
- 3) The osmotic dehydration in association with hot water blanching is the better pre-treatment process for the preservation of the total flavonoids content.

4) The highest retention of betalains (betacyanin and betaxanthin) was observed in the case of osmotic dehydration pretreatment. With this effective treatment, the betalain content exceeds that for the reference process by about 15%. Besides, it reduced the drying time by about 25%.

5) The different pre-treatments preserve generally the antioxidant activity of red beetroot. However, DPPH scavenging activity is found little higher for vinegar blanching. Its content is practically equal to that for the reference process.

Those results show that the pretreatment affects on various way the nutritive compounds. Then a combination of pretreatment methods can be considered to improve the Beetroot preservation.

KEYWORDS

Drying time, red Beetroot (Beta vulgaris L.), pre-drying treatments, bioactive compounds, antioxidant activity.

REFERENCES

- Sushan, N., Babita, A., 2022, Effect of Processing Methods on Bioactive Components and Antioxidant Activity of Beetroot (*Beta vulgaris* L.) *Tribhuvan University Journal of Food Science and Technology* 1: 46-56, DOI: 10.3126/tujfst.v1i1.49937.
- Zou, K., Teng, J., Huang, L., Dai, X., Wei, B., 2013, Effect of osmotic pretreatment on quality of mango chips by explosion puffing drying, *LWT - Food Science and Technology* 51:253-259.
- Salehi, F, Goharpour, K, Kamran, H.R., 2024, Effects of different pretreatment techniques on the color indexes, drying characteristics and rehydration ratio of eggplant slices, *Results in Engineering* 21:101690
- Bator, K.M., Pawlak, S., 2016, The effect of thermal treatment on antioxidant capacity and pigment contents in separated betalain fraction, *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* 15(3): 257-265, DOI: 10.17306/J.AFS.2016.3.25
- Hidangmayum, K.S., Hulle, N.R.S., Rao, P.S., 2023, Effect of high pressure pretreatment on the drying characteristics of the beetroot (*Beta vulgaris*) cubes, *Journal of Agriculture and Food Research*, 11:100493.

Effet de la température de calcination des coquilles d'œufs sur la teneur en calcium et en protéines

Jeanne LE LOEUFF, Alice HABEN, Kevin CROUVISIER-URION et Marie de LAMBALLERIE*

ONIRIS, Génie des Procédés Environnement – Agroalimentaire, France

*marie.de-lamballerie@oniris-nantes.fr

RESUME

Les coquilles d'œufs issues de l'utilisation des œufs sont considérées comme des déchets et ne sont que peu valorisées. Majoritairement composées de carbonate de calcium (CaCO_3), elles représentent une source intéressante de calcium. Parfois calcinées pour valoriser l'oxyde de calcium (CaO), l'étude de la température de calcination pourrait permettre de mieux appréhender ce procédé sur cette biomasse. Étudié sur un intervalle de 400 °C à 900 °C, l'impact de ce facteur sur la teneur en calcium et en protéines a été déterminé. La teneur en calcium augmente avec l'élévation de la température de calcination, à cause notamment de la conversion du carbonate de calcium en oxyde de calcium. De plus, les protéines des coquilles d'œufs sont d'autant moins présentes avec l'élévation de la température, jusqu'à disparaître à des températures supérieures à 800 °C. Une calcination des coquilles à cette température permet d'obtenir un oxyde de calcium pur.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Calcination, calcium, carbonate de calcium, coquilles d'œufs, oxyde de calcium, protéines

INTRODUCTION

Longtemps considérées comme des déchets, les coquilles d'œufs étaient compostées et épandues directement sur les sols (par Waheed, M. en 2019). Par leur composition riche en minéraux, et plus particulièrement en carbonate de calcium, les coquilles d'œufs tendent aujourd'hui à être davantage valorisées, notamment pour l'alimentation humaine ou animale, ou en biomatériaux (par Oliveira, D.A. en 2013). Les coquilles peuvent également être utilisées afin de produire de l'oxyde de calcium par calcination. Ce procédé est effectué à très haute température et permet également d'éliminer la matière organique. Ces travaux de recherche ont étudié la calcination des coquilles d'œufs afin de mieux l'appréhender et de déterminer les conditions optimales en vue de valoriser cette biomasse en oxyde de calcium.

MATERIELS ET METHODES

Les coquilles dépourvues de membranes coquillières ont été calcinées en triplicata à différentes températures entre 400 °C et 900 °C avec un pas de 100 °C avec un four à moufle (modèle L, Naberthem, Lilienthal, Allemagne) pendant 2 heures avec une rampe de montée en température de 2 °C min⁻¹. Les caractérisations du produit en teneurs en calcium et en protéines ont été effectuées sur des coquilles crues ou cuites lyophilisées, ainsi que sur des coquilles séchées en étuve à 105 °C durant 36 heures (correspondant à la matière sèche), et sur les coquilles calcinées aux différentes températures. Chaque échantillon a été caractérisé en triplicata. Les teneurs en calcium sont déterminées à l'aide de la masse de matière sèche et par un dosage colorimétrique. Les protéines ont été déterminées avec la méthode de Dumas sur un analyseur d'azote FP828 (Leco, St Joseph, Michigan, USA).

RESULTATS

Les coquilles d'œufs sont majoritairement composées de minéraux, et plus particulièrement de carbonate de calcium. Les cendres sont généralement déterminées à 550 °C, or le carbonate de calcium se convertit en oxyde de calcium à partir d'une température de 700 °C (par Cree, D. en 2019). Cette observation a été constatée lors de cette étude, puisque le taux de cendres ne varie qu'à partir de 700 °C, avec une diminution de cendre

correspondant à la conversion du carbonate de calcium et au dégagement de CO₂. L'étude de la température est donc importante en fonction de la valorisation choisie pour les coquilles d'œufs et de l'objectif de la manipulation. La teneur en calcium des produits est en lien avec les observations obtenues avec les taux de cendres, puisqu'on observe une augmentation de la quantité de calcium pour des coquilles calcinées aux plus hautes températures. Les résultats sont présentés sur la Fig. 1.

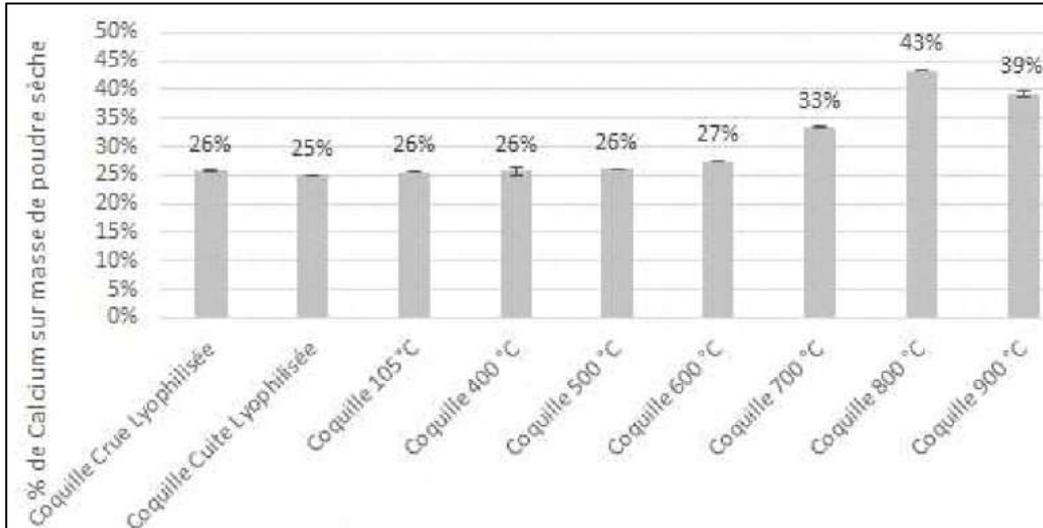


Fig. 1. Teneur en calcium des coquilles d'œufs ayant subi différents traitements

Le procédé de cuisson préalable des coquilles ne présente pas d'impact sur la teneur en calcium avec des résultats entre 25 % et 26 %. De plus, un séchage ou une calcination jusqu'à une température de 600 °C permet d'obtenir un taux en calcium stable équivalent aux coquilles non cuites ou cuites et lyophilisées. À partir de 700 °C, le taux de calcium dans les cendres augmente passant à 33 % à 700 °C, 43 % à 800 °C et 39 % à 900 °C. Cette augmentation du taux de calcium s'explique par la diminution de la masse de cendres liée à la conversion de CaCO₃ en CaO à partir de 700 °C.

La quantité de protéines est équivalente pour des coquilles crues ou cuites et lyophilisées avec des valeurs variant de 1,77 % à 1,69 %, puis leur teneur diminue pour tendre vers une valeur nulle pour des températures de calcination importante. La matière organique ne se détériore donc entièrement qu'à des températures supérieures à 800 °C. Ces résultats expliquent notamment la couleur des cendres obtenues qui sont plus foncées aux températures de 500 °C et 600 °C, alors qu'elles sont totalement blanches à partir de 800 °C.

CONCLUSION

Ces travaux ont permis de démontrer que le taux de calcium des coquilles d'œufs étaient similaires entre les coquilles cuites et crues. De plus, en fonction de la voie de valorisation choisie, il faudra adapter le barème de température du procédé de calcination puisqu'il reste de la matière organique jusqu'à 700 °C, provoquant une couleur noire et un taux de protéines de l'ordre de 0,33 %. En revanche, au-delà de cette température le carbonate de calcium présent dans les coquilles se convertit totalement en oxyde de calcium et la matière organique est totalement absente.

REFERENCES

- Cree, D. and Pliya, R., 2019, Effect of elevated temperature on eggshell, eggshell powder and eggshell powder mortars for masonry applications, *Journal of Building Engineering* 26, <https://doi.org/10.1016/j.job.2019.100852>
- Oliveira, D. A., Benelli, P. and Amante, E. R., 2013, A literature review on adding value to solid residues: Egg shells, *Journal of Cleaner Production* 46:42-47, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.045>
- Waheed, M., Butt, M. S., Shehzad, A., Adzahan, N. M., Shabbir, M. A., Suleria, A. R. and Aadil, R. M., 2019, Eggshell calcium: A cheap alternative to expensive supplements, *Trends in Food Science & Technology* 91:219-230, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.021>

Effet du temps de réaction et de la température sur la liquéfaction hydrothermale des boues primaires d'une station d'épuration municipale

Jacky CHEIKHWAGA¹, Katarzyna GLINSKA¹, Esther TORRENS¹ et Christophe BENGUA¹

¹Département de génie chimique, Universitat Rovira I Virgili, Espagne

Jacky.cheikhwafa@urv.cat

RESUME

Les boues municipales peuvent être notées dans les zones urbaines comme un flux de déchets provenant des eaux usées des stations d'épuration. Elles sont soumises à différentes techniques d'élimination traditionnelles, y compris l'enfouissement et l'incinération, ainsi qu'à l'application terrestre pour l'agriculture. Néanmoins, des problèmes économiques et environnementaux ont limité ces applications (Silva-Thomsen et al., 2020). Par conséquent, de nouvelles stratégies et approches sont nécessaires pour convertir ces déchets en ressources écologiquement et physiquement durables. La liquéfaction hydrothermale est capable de transformer les boues humides en solides stériles à faible odeur, en déchets exempts de toxines et en bio-huiles rentables, (Marrone et al., 2016). Le processus permet de récupérer l'énergie chimique contenue dans les boues pour générer des substances plus utiles. Le schéma du processus de LHT est présenté dans la Fig.1

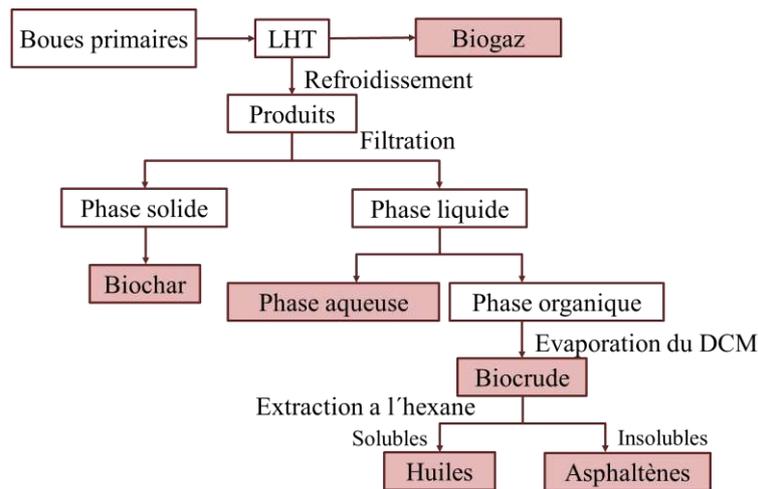


Fig. 1. Processus de la liquéfaction hydrothermale

Quatre produits sont obtenus : les bio-huiles, le biochar, le biogaz et la phase aqueuse. La biomasse utilisée est la boue primaire. La caractérisation de la boue primaire montre que celle-ci est riche en lipides, en protéines et en glucides. L'effet de la température sur la qualité des produits a été évalué. La Figure 2 présente l'évolution des bio-huiles avec la température et le temps de réaction.

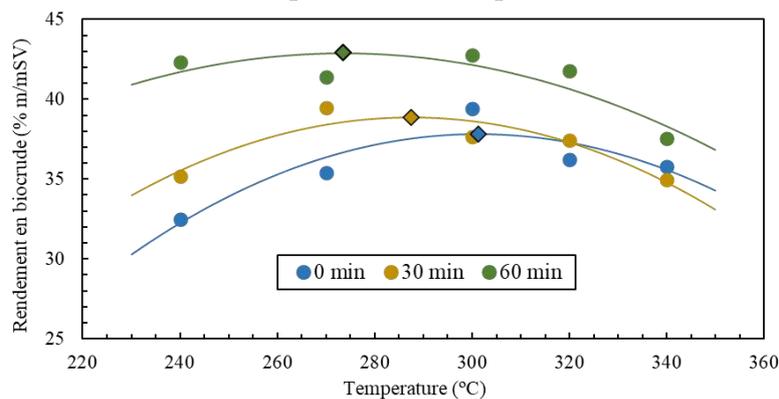


Fig. 2. Rendement des bio-huiles en fonction de la température

Le meilleur rendement en bio-huiles, 42,8 % (en poids sur matière sèche), a été obtenu à 300 °C et 60 minutes. En ce qui concerne la qualité des bio-huiles, le Tableau 1 montre les résultats du Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI), 42,2 MJ/kg, et de la meilleure récupération d'énergie chimique (REC), 92,3 %, obtenus à différents temps de réaction et températures.

Tableau 1. Analyse élémentaire, PCI et REC du biocrude en fonction du temps et de la température.

Temps de réaction (min)	T (°C)	Analyse élémentaire (%)				PCI ^b (MJ/kg)	RE (%) ^c
		C	H	N	O ^a		
0	240	66.3	11.1	2.3	20.3	34.8	59.84
	270	75.3	11.2	3.8	9.7	39.9	74.73
	300	78.3	11.6	4.2	5.9	42.2	87.97
	320	76.7	11.4	3.8	8.1	40.9	78.34
	340	76.7	9.8	4.3	9.2	38.4	72.74
30	240	74.9	11.6	3.6	9.9	40.3	74.99
	270	75.1	10.8	4.4	9.7	39.3	82.07
	300	75.1	11.3	4.1	9.6	40.0	79.70
	320	75.8	10.9	4.2	9.1	39.8	78.80
	340	76.9	11.0	4.2	7.8	40.5	74.94
60	240	75.9	12.0	3.6	8.6	41.2	92.30
	270	68.9	10.1	3.2	17.8	34.6	75.77
	300	68.3	9.7	3.3	18.7	33.7	76.24
	320	71.1	9.5	3.5	15.7	35.0	77.35
	340	76.1	10.9	4.2	8.9	39.7	78.85

^a Calculé par différence (O = 100 - N - H - C)

^b Calculé avec l'équation de Dulong

^c PCI de la boue primaire: 18,9 MJ/kg

Dans la plage de températures étudiées (240-340 °C), tous les rendements en bio-huiles étaient supérieurs à 34,8 % (en poids sur matière sèche), tous les rendements en maltènes étaient supérieurs à 19,4 % (en poids sur matière sèche), toutes les valeurs de PCI étaient supérieures à 34 MJ/kg et toutes les récupérations énergétiques étaient supérieures à 60 %. La distillation simulée de tous les échantillons de bio-huiles les a associés à une coupe de gazole sous vide élevé. Les gaz, les bio-huiles, la fraction aqueuse et le biochar ont été largement caractérisés.

MOTS-CLES DU THEME

Boues primaires municipales, Liquéfaction hydrothermale, Production de bio-huiles.

MOTS-CLES LIBRES

Séparation du bio-huiles en huiles et asphaltènes, caractérisation complète de toutes les phases,

REFERENCES

Marrone P.A., 2016. Genifuel hydrothermal processing bench-scale technology evaluation report. WE&RF Research Report Series, volume 15, IWA Publishing. ISBN electronic: 9781780408408. <https://doi.org/10.2166/9781780408408>

Silva Thomsen L.B., Carvalho P.N., dos Passos J.S., Anastakis K., Bester K. and Biller P., 2020, Hydrothermal liquefaction of sewage sludge; energy considerations and fate of micropollutants during pilot scale processing. *Water Research*, 183:116101. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116101>

Elaboration d'aliments à base de céréales et de légumineuses par extrusion bi-vis guidée par la rhéologie et la simulation

Magdalena KRISTIAWAN¹, Guy DELLA VALLE² et Françoise BERZIN²

¹ *Biopolymères, Interactions & Assemblages (BIA), UR1268 INRAE, France*

² *Fractionnement des Agro-Ressources & Environnement (FARE), Université de Reims Champagne-Ardenne, INRAE, France*

Guy.della-valle@inrae.fr

RESUME

De nombreux aliments à base d'amidon, tels que les ingrédients texturés, les céréales pour petit-déjeuner, les snacks et bien d'autres, sont produits par extrusion. Par ailleurs, il existe un intérêt croissant pour le développement d'une agriculture durable et la diversification de l'offre d'aliments sains et équilibrés à partir des légumineuses locales. Les légumineuses, composées de protéines (20-30 % de base sèche), de fibres alimentaires (10-30 %) et d'amidon (40-50 %), et à faible teneur en sucre, graisse non-saturée et sodium, sont une source durable de nutrition pour l'alimentation humaine et peut également être utilisée comme engrais azoté naturel (Durand-Tardif et al., 2022). L'empreinte carbone des légumineuses est inférieure à la moitié de celle du blé et 48 fois plus faible que celle des élevages des bovins. Malgré leurs avantages nutritionnels (teneur élevée en protéines, faible indice glycémique) par rapport à leurs homologues à base de céréales, les aliments extrudés à base de légumineuses sont encore rares. En dépit de progrès significatifs en modélisation et en simulation, la conception de produits extrudés au niveau industriel repose toujours sur une approche empirique, par essais et erreurs. L'un des principaux défis consiste à déterminer le comportement visqueux des produits fondus dans des conditions similaires à celles de l'extrusion, ce qui nécessite des rhéomètres spécifiques, par exemple des rhéomètres à filière en ligne ou des rhéomètres capillaires à pré-cisaillement (Rheoplast®) (Della Valle et al., 2007).

Un modèle mécanique global 1D d'extrusion bi-vis, implanté dans un logiciel de simulation, Ludovic®, a été utilisé pour prédire les variables d'extrusion et, concevoir différents produits amylicés présentant une structure et des propriétés ciblées. Ce modèle repose considère l'écoulement d'un fluide visqueux dans la géométrie de l'extrudeuse bi-vis (Della Valle et al., 1993; Vergnes et al., 1998). Une base de données expérimentale a été constituée avec sept formulations pour la fabrication d'aliments denses et expansés à partir d'amidons, de mélanges d'amidons, de céréales pour petit-déjeuner, de farines de légumineuses telles que le pois, la féverole, le concentrat d'amidon de féverole, et la farine de blé enrichie en son. Cette base de données comprend les propriétés thermiques et physiques des formulations à l'état solide et à l'état fondu, la loi de comportement à l'état fondu (Fig. 1), et des résultats expérimentaux sur l'extrusion, telles que les configurations et les conditions opératoires des extrudeuses, et la structure et les propriétés des aliments extrudés.

La température du produit à la sortie de la filière (T) et l'énergie mécanique spécifique (EMS) ont été prédites de manière satisfaisante par le modèle. Une analyse de sensibilité des variables à la sortie de la filière a été réalisée sur la formulation, la configuration et les conditions opératoires de l'extrudeuse, générant les diagrammes de fonctionnement de l'extrudeuse. Les résultats ont permis d'établir des relations entre les variables prédites (T, EMS, viscosité) et les caractéristiques du produit telles que les modifications structurales de l'amidon et des protéines, la densité et la structure alvéolaire (Kristiawan et al., 2019), et les propriétés fonctionnelles (Fig. 1). Les conditions de fonctionnement de l'extrudeuse conduisant aux propriétés alimentaires ciblées peuvent alors être évaluées à partir de ces relations (Kristiawan et al., 2022).

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouvelles sources de protéines

MOTS-CLES LIBRES

Agrégation des protéines, Déstructuration de l'amidon, Modèle d'écoulement, Structure cellulaire, Viscosité en cisaillement.

FIGURES

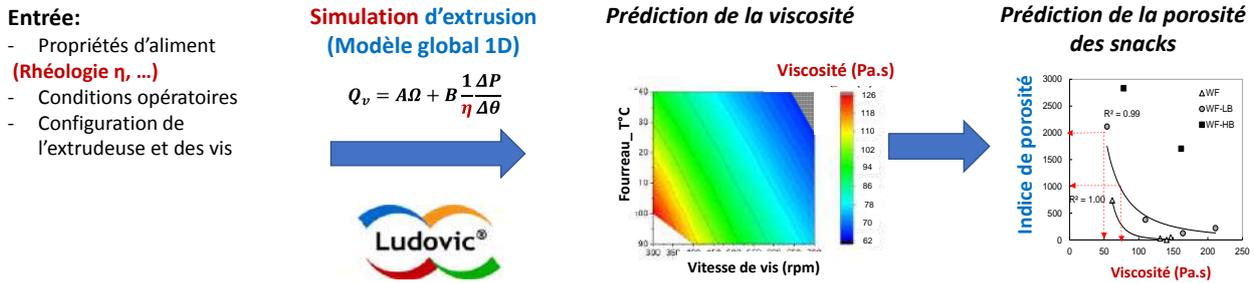


Fig. 1. Le modèle global 1D d'extrusion bi-vis utilisé comme un outil de conception assistée par ordinateur d'aliments amyliacés par extrusion

RÉFÉRENCES

- Della Valle G., Barrès C., Plewa J., Tayeb J., and Vergnes B., 1993, Computer simulation of starchy products transformation by twin screw extrusion, *J. Food Eng.*, 19: 1-31, doi.org/10.1016/0260-8774(93)90059-S
- Della Valle, G., Vergnes, B., Lourdin, D., 2007, Viscous properties of thermoplastic starches from different botanical origin. *Int. Polym. Proc.* 22:471-480, DOI : 10.3139/217.2057
- Durand-Tardif, M., Caillatte, R., Carré, P., Della Valle, G., Enjalbert, J., Gallardo, K., Gaudichon, C., Guyon, J-B., Jezequel, S., Lorinet, I., Magrini, M.-B., Ravel, C., Renard, C., and Saint Eve, A, 2022, Protéines végétales pour une santé globale : identification des connaissances, verrous et leviers pour leur développement. Document Plant Alliance, Qualiment & Plant2Pro. *Livre Blanc*, hal.inrae.fr/hal-03896437
- Kristiawan, M., Della Valle, G., Kansou, K., Ndiaye, A. and Vergnes, B., 2019, Validation and use for product optimization of a phenomenological model of starch foods expansion by extrusion. *J. Food Eng.*, 246: 160-178, https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.11.006
- Kristiawan, M., Della Valle, G. and Berzin, F., 2022, Extrusion simulation for the design of cereal and legumes foods. *Foods Special Issue « Food Rheology and Applications in Food Product Design »*, 11: 1780. https://doi.org/10.3390/foods11121780
- Vergnes, B., Della Valle, G., and Delamare, L., 1998, A Global computer software for polymer flows in corotating twin screw extruders. *Polym Eng. Sci.* , 38: 1781-1792, DOI : 10.1002/pen.10348

Étude de la sélectivité d'extraction des composés phénoliques du romarin par CO₂ supercritique : Analyse cinétique et détermination des paramètres de solubilité de Hansen

Meryem BOUFETACHA^{1,2}, Elkhadir GHARIBI¹, Abdelilah AYAD¹, Nicolas THIEBAULT³, Nadia BOUSSETTA² et Mohammed BENALI^{2,3*}

¹ *Laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, Equipe Chimie Minérale Solide, Faculté des Sciences, Université Mohammed Ier, Maroc.*

² *Université de Technologie de Compiègne, ESCOM, TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable), France.*

³ *École Supérieure de Chimie Organique et Minérale (ESCOM), France.*

Meryem.boufetacha@utc.fr

RESUME

Le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) est l'une des plantes médicinales les plus exploitées depuis des siècles pour son huile essentielle et ses composés phénoliques qui possèdent de nombreuses vertus thérapeutiques. Les extraits de cette plante sont particulièrement appréciés pour leur pouvoir antioxydant. Les substances associées à l'activité antioxydante sont les diterpènes phénoliques tels que le carnosol, l'acide carnosique et les acides phénoliques tels que l'acide rosmarinique et l'acide caféique. Les composés du romarin peuvent être extraits à l'aide de différentes méthodes. Cependant, l'utilisation de procédés durables tels que l'extraction par fluide supercritique (SCFE) a fait l'objet d'une grande attention par rapport aux techniques conventionnelles en raison de la sélectivité de séparation des composés phénoliques de la matrice végétale en modulant les conditions de pression et de température et/ou en utilisant un co-solvant.

La présente étude vise à extraire sélectivement les principaux composés du romarin : l'acide rosmarinique (AR), l'acide carnosique (AC) et le carnosol (CAR), poussant dans la région orientale du Maroc (34,172031, -2,722161) par extraction par fluide supercritique utilisant du dioxyde de carbone (SCFE-CO₂) et de l'éthanol comme co-solvant. Dans un premier temps, les paramètres de solubilité de Hansen des composés phénoliques et des fluides dans des conditions supercritiques (T= 40-80 °C et P= 150-250 bar) ont été calculés pour prédire la solubilité des composés lors de l'extraction. Ensuite, l'effet de ces variables sur le rendement d'extraction, dans les mêmes conditions, a été étudié et la cinétique d'extraction des composés phénoliques a été modélisée.

Les résultats obtenus sur la base de la théorie des paramètres de solubilité de Hansen (HSP) suggèrent que l'AC et le CAR sont très solubles dans le fluide supercritique. Cependant, une faible interaction a été prédite entre l'AR et ce fluide

En ce qui concerne les résultats expérimentaux de l'extraction par fluide supercritique, les teneurs les plus élevées en AR et en AC ont été trouvées à basse pression et à haute température (150 bars et 80°C) avec des rendements respectifs de 3,43 mg/g de matière sèche (MS) et 18,9 mg/g MS. Des conditions d'extraction favorables pour le CAR ont été enregistrées à haute pression et basse température (250 bars et 40°C), avec une teneur de 19,1 mg/g MS. De plus, l'étude cinétique a révélé que le CAR et l'AC sont facilement accessibles, avec une extraction rapide et complète par rapport à la cinétique d'extraction de l'AR. L'évaluation de l'activité antioxydante à l'aide du test DPPH a révélé que les extraits obtenus à 250 bars riches en CAR ont un pouvoir antioxydant plus fort.

MOTS-CLES DU THEME

Agro, bioressources

MOTS-CLES LIBRES

CO₂ supercritique, paramètres de solubilité de Hansen, acide rosmarinique, acide carnosique, carnosol.

Évaluation probabiliste de l'impact environnemental de la filière des insectes : une approche ACV par Monte Carlo

Hedi ROMDHANA¹, Murielle HAYERT¹, Samir MEZDOUR¹

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, Palaiseau 91120, France

hedi.romdhana@agroparistech.fr

RESUME

L'élevage intensif d'animaux a un impact environnemental négatif, générant d'importantes émissions de gaz à effet de serre et d'ammoniac, ainsi qu'une consommation considérable de ressources (eau, énergie) et une utilisation de terre. L'empreinte eau pour les vers de farine est de 4.341 m³/kg, ce qui est comparable à celle de la viande de poulet et environ 3.5 fois inférieure à celle du bétail (Sánchez-Muros, de Haro et al. 2016). La quantité d'énergie nécessaire pour produire 1 kg de vers de farine est comparable à celle nécessaire pour produire de la viande animale (Oonincx and de Boer 2012). Les bâtiments d'élevage nécessaires aux vers de farine occupent moins de surface que ceux requis pour l'élevage de bétail (Grau, Vilcinskis et al. 2017).

Un facteur essentiel à considérer dans l'élevage d'animaux est l'efficacité de la conversion alimentaire. Les vers de farine sont capables de convertir les aliments avec une efficacité comparable à celle de la volaille (Oonincx, van Broekhoven et al. 2015). Un régime alimentaire riche en protéines améliore la survie des larves et réduit la durée de leur élevage.

Globalement, l'élevage de vers de farine présente moins d'impact sur l'environnement que l'élevage de bétail ou de volailles, tout en offrant des valeurs nutritionnelles similaires, ce qui en fait une option prometteuse en tant que source de protéines pour l'alimentation humaine. Cependant, une analyse critique des données existantes dans la littérature concernant l'évaluation de la performance environnementale de la filière des insectes révèle d'importantes imprécisions, en particulier en ce qui touche aux inventaires de cycle de vie (ICV). Ces derniers affichent une variabilité notable des valeurs et manquent souvent de précision, particulièrement dans l'attribution des données aux différentes étapes des itinéraires techniques de cette filière. En outre, les informations concernant la composition en matière sèche et la teneur en protéines des insectes sont souvent approximatives. Cette incertitude souligne la nécessité de mettre au point et d'appliquer une méthode d'évaluation environnementale plus robuste et adaptative.

Cette étude adopte une ACV par Monte Carlo afin de relever le défi posé par les imprécisions et variabilités des données d'ICV. Cette approche est cruciale pour identifier les inventaires clés à caractériser finement en raison de leur forte influence sur les impacts environnementaux, ainsi que ceux ayant un effet marginal, qui peuvent donc être négligés sans compromettre la fiabilité de l'ACV. Cette évaluation probabiliste rend la comparaison de l'impact environnemental des insectes avec d'autres sources de protéines plus pertinente, grâce à des inventaires plus précis, et plus nuancée, via une analyse de sensibilité qui révèle l'influence de chaque inventaire sur les impacts environnementaux.

La présente étude s'appuie sur une analyse environnementale de la production de farine de vers de farine (*Tenebrio molitor*). La figure 1 présente les deux itinéraires techniques étudiés : élevage et transformation. L'algorithme d'analyse combine deux étapes. La première étape consiste en un échantillonnage des données d'inventaire (ou intrants) suivant la méthode de Saltelli (Campolongo et al., 2011), suivi d'une analyse de variance selon la méthode de Sobol (Sobol et al., 2007) pour évaluer l'impact de chaque inventaire sur les impacts environnementaux.

L'évaluation des impacts environnementaux est réalisée sous Python en utilisant les bases de données Ecoinvent et Agribalyse. La méthode d'analyse d'impact environnemental CML est employée pour quantifier ces impacts.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouvelles sources de protéines, bioraffinerie

MOTS-CLES LIBRES

ACV, Monte Carlo, filière des insectes, *Tenebrio molitor*, élevage, bioraffinerie d'insectes, protéines

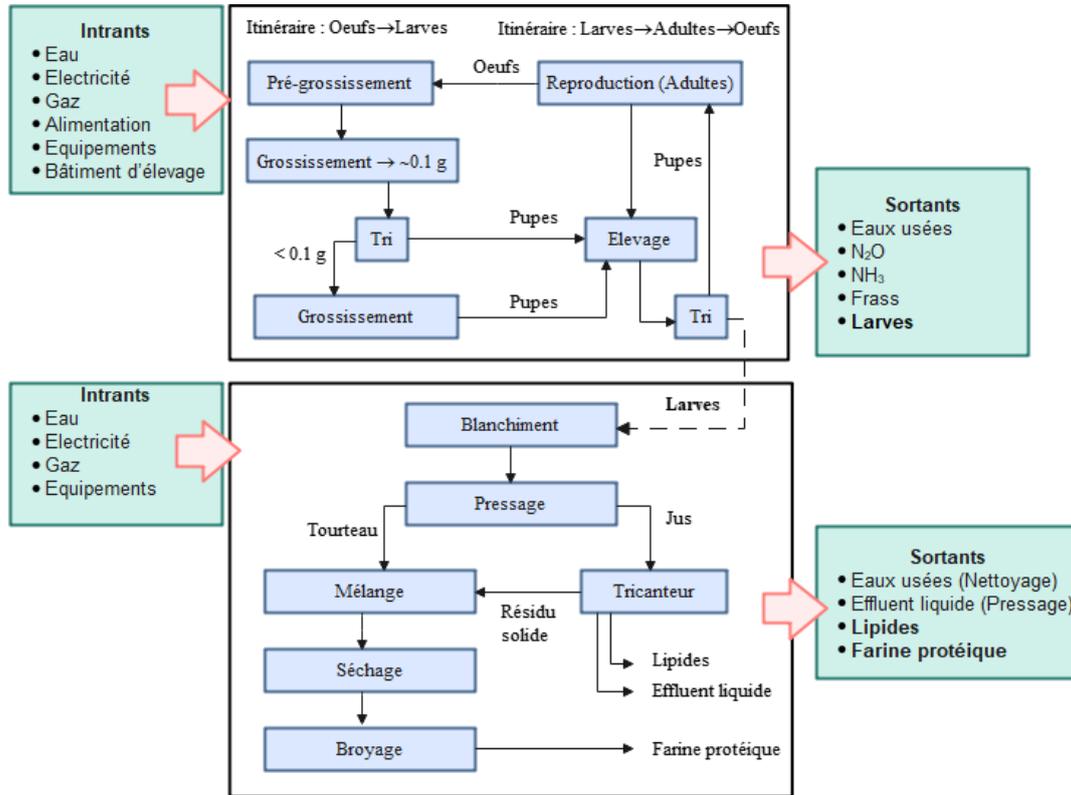


Fig. 1. Itinéraires techniques pour l'élevage et la transformation des insectes (*Tenebrio-molitor*)

RÉFÉRENCES

- Sánchez-Muros, M. J., C. de Haro, A. Sanz, C. E. Trenzado, S. Villareces and F. G. Barroso (2016). Nutritional evaluation of *Tenebrio molitor* meal as fishmeal substitute for tilapia (*Oreochromis niloticus*) diet. *Aquaculture Nutrition* 22(5): 943-955.
- Oonincx, D. G. A. B. and I. J. M. de Boer (2012). Environmental Impact of the Production of Mealworms as a Protein Source for Humans – A Life Cycle Assessment. *PLOS ONE* 7(12): e51145.
- Grau, T., A. Vilcinskas and G. Joop (2017). Sustainable farming of the mealworm *Tenebrio molitor* for the production of food and feed. *Zeitschrift für Naturforschung C* 72(9-10): 337-349.
- Oonincx, D. G. A. B., S. van Broekhoven, A. van Huis and J. J. A. van Loon (2015). Feed Conversion, Survival and Development, and Composition of Four Insect Species on Diets Composed of Food By-Products. *PLOS ONE* 10(12): e0144601.
- F. Campolongo, A. Saltelli, and J. Cariboni. From screening to quantitative sensitivity analysis. a unified approach. *Computer Physics Communications*, 182(4): 978–988, Apr. 2011.
- I. Sobol, S. Tarantola, D. Gatelli, S. Kucherenko, and W. Mauntz. Estimating the approximation error when fixing unessential factors in global sensitivity analysis. *Reliability Engineering and System Safety*, 92(7): 957–960, July 2007.

Extraction à l'échelle pilote de chitine à partir de déchets de carapaces de crevettes par traitement enzymatique et son application comme biostimulant végétal

Matthias SCRIVE¹, Bertrand FERTIN¹, Eric HUSSON³, Caroline HADAD³, Albert NGUYEN VAN NHIEN³, Bart VANCASSTEELE⁴, Loubna FIRDAOUS¹

¹UMR Transfrontalière BioEcoAgro N° 1158, Univ. Lille, INRAE, Univ. Liège, UPJV, YNCREA, Univ. Artois, Univ. Littoral Côte d'Opale, ICV – Institut Charles Viollette, F-59000 Lille, France

²Unité de Génie Enzymatique et Cellulaire UMR CNRS 7025, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, Amiens, France

³Laboratoire de glycochimie, des antimicrobiens et des agroressources UMR CNRS 7378, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, Amiens, France

⁴Research Institute for Agriculture, Fisheries and Food (ILVO), Belgium

matthias.scrive@univ-lille.fr

RESUME

La transformation des crevettes génère chaque année de grandes quantités de déchets, qui deviennent un problème environnemental majeur en raison de leur lente dégradation. Les déchets de crevettes contiennent des composants précieux tels que la chitine, les protéines et les pigments. La chitine, l'un des polysaccharides les plus abondants dans la nature, est le composant le plus précieux de la carapace et a de nombreuses applications¹. La purification des carapaces chitineuses de crustacés a été étudiée par de nombreux auteurs et représente aujourd'hui une activité économique importante, en particulier dans le cadre des programmes de valorisation des carapaces de crevettes. Cependant, la chitine commerciale isolée des carapaces de crustacés est obtenue après des traitements chimiques. Les procédures chimiques utilisées impliquent la génération de sous-produits corrosifs indésirables et ne permettent de valoriser qu'une petite partie de la biomasse².

Dans cette étude, nous avons cherché à extraire la chitine des déchets de la transformation industrielle des crevettes à l'échelle laboratoire et confirmé par pilote afin d'en démontrer son applicabilité, pour l'utiliser comme engrais organique et/ou biostimulant dans la culture des fraises. L'extraction a été réalisée de manière enzymatique en deux étapes : une étape de déminéralisation, où les carapaces ont été broyées et mises en suspension dans un milieu acidifié avec H₃PO₄ et une étape de déprotéinisation en utilisant l'alcalase. D'après les caractérisations (FTIR, XRD, TGA, SEM), le pourcentage de cendres et de protéines a été drastiquement réduit dans les conditions utilisées ci-dessous. Une première série d'expérimentations a été réalisée à l'échelle laboratoire pour la détermination du ratio enzyme/substrat optimum. Pour chaque expérience, le pourcentage de chitine, de déminéralisation et de déprotéinisation a été calculé. Afin de quantifier l'azote tout au long du processus, les effluents ainsi que les carapaces en traitement ont été analysés d'après la méthode de Kjeldahl avant et après traitement tandis que la déprotéinisation et la déminéralisation à l'aide de solvant a été effectuée sur les carapaces initiales en tant que témoin positif. Sur la base des résultats paillasse, l'échelle pilote a permis de confirmer l'applicabilité de cette recherche. Ainsi, quatre ratios 0.0163, 0.0135, 0.005 et 0.0014 UA / g protéines) ont été testés à l'échelle laboratoire.

Le processus laboratoire se déroule en une journée et permettait à l'optimum enzymatique (0.0135 UA / g de protéines) des taux de déminéralisation à l'acide phosphorique de (98.14 ± 1.15%) de déprotéinisation (94.26 ± 0.7%) élevés mais un taux de récupération massique de chitine assez faible (10.99 ± 1.15%) pour l'échelle laboratoire ainsi que pour l'échelle pilote (14,37 ± 1,54%), la différence s'expliquant dans l'échantillonnage des expériences paillasse. Le rendement de chitine toutes fractions confondues était quant à lui important (84.75 ± 2.91%). A l'échelle pilote, la digestibilité enzymatique de la chitine extraite était inférieure à celle de la chitine commerciale dérivée de la crevette³, ce qui suggère que ce processus d'extraction enzymatique s'avérerait donc plus approprié pour préserver l'intégrité structurelle du polymère. Le pH et la conductivité électrique (extrait 1:5 dans l'eau) étaient faibles, c'est-à-dire 4,0 et 39 µS/cm, respectivement, et étaient faibles par rapport à d'autres types de chitine provenant de déchets de crustacés. Contrairement à d'autres types de chitine, la chitine n'était pas phytotoxique pour les semis de cresson.

MOTS-CLES DU THEME 1

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, déchet, bio procédés

MOTS-CLES LIBRES

Chitine, séparation, procédés verts.

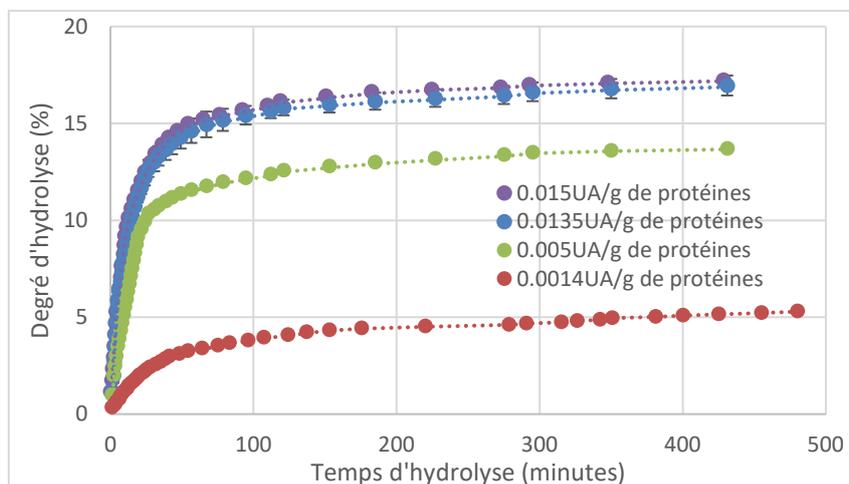


Fig. 1. Courbes d'hydrolyses pour différentes concentrations d'enzymes 0.0163 AU/g protéines, 0.0135 AU/g protéines, 0.005 AU/g protéines, 0.0014 AU/g protéines. Conditions d'hydrolyse : V = 1000 - 1500cm³, [S] = 20 - 30 g protéines / 100 g DDM, [E] = 0.0005-0.015 AU/g protéines

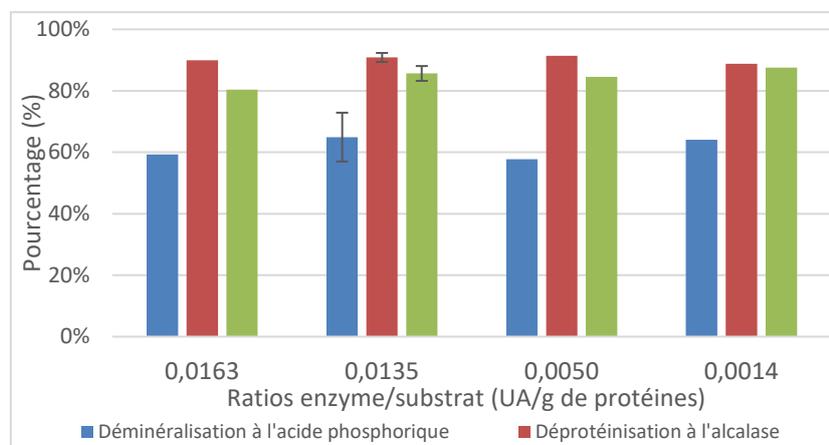


Fig. 2. Effet du ratio (Enzyme/ Substrat) sur le pourcentage de déminéralisation, de déprotéinisation et de récupération de la chitine, 0.0014 AU/g protéines.

RÉFÉRENCES

1. Yang, H., Gözaydın, G., Nasaruddin, R. R., Har, J. R. G., Chen, X., Wang, X., & Yan, N. (2019). Toward the Shell Biorefinery: Processing Crustacean Shell Waste Using Hot Water and Carbonic Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(5), 5532-5542.
2. Baron, R., Socol, M., Kaas, R., Arhaliass, A., del Pino, J. R., Le Roux, K., ... & Bergé, J. P. (2017). Elements for optimizing a one-step enzymatic bio-refinery process of shrimp cuticles: Focus on enzymatic proteolysis screening. *Biotechnology reports*, 15, 70-74.
3. Husson, E., Hadad, C., Huet, G., Laclef, S., Lesur, D., Lambertyn, V., Jamali, A., Gottis, S., Sarazin, C., Nguyen Van Nhien A. (2017). The effect of room temperature ionic liquids on the selective biocatalytic hydrolysis of chitin via sequential or simultaneous strategies. *Green Chemistry*, 19, 4122.

Fermentation assisted by pulsed electric fields and ultrasounds

Leandro GALVAN-D'ALESSANDRO

DownStream Process, Lesaffre Institut of Science and Technology, France

l.galvan@lesaffre.com

RESUME

Various novel techniques are proposed to improve process efficiency, quality, and safety of fermented food products. Ultrasound and pulsed electric field (PEF) are versatile technologies that can be employed in conjunction with fermentation processes to enhance process efficiency and production rates by improving mass transfer and cell permeability. The application of ultrasound during fermentation has been shown to improve the β -galactosidase activity of probiotics, resulting in the production of health-promoting oligosaccharides in fermented milk. *S. cerevisiae* cells cultivated under electrical stimulation have shown to alter the culture cycle and promote synchrony in cell division. The effectiveness of both technologies on the fermentation process is strongly influenced by various factors including microbial characteristics (e.g., type of microorganism, medium type, and composition), process parameters (e.g., power, frequency, electric field intensity), treatment time, pH, and temperature.

The aim of this work is to highlight current and potential applications of ultrasound and PEF techniques in food fermentation processes. Their effects on microbial enzymes, along with mechanisms of action, are also discussed.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, Bio procédés, Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLES LIBRES

Fermentation, Ultrasons, Champs électriques pulsés, Procédé intégré.

Filtrabilité des protéines d'origine végétale et laitière : comparaison de performance

Romain PECREAU

¹Protein & Fiber Process Technology, Roquette, France
romain.pecreaux@roquette.com

RESUME

La demande mondiale de protéines végétales est en constante augmentation, avec un marché potentiel qui pourrait être multiplié par cinq d'ici 2030 selon une étude de Bloomberg publiée en août 2021. Cette croissance est stimulée à la fois par l'expansion de la population mondiale et par un changement de comportement alimentaire vers une consommation plus axée sur les produits végétaux, notamment en Europe et aux États-Unis. Dans ce contexte, le développement d'ingrédients d'origine végétale représente un enjeu majeur pour l'industrie agroalimentaire. Les technologies membranaires, qui permettent le fractionnement en voie liquide et la sélection de fractions protéiques, sont des outils cruciaux pour répondre à ces défis. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les différences de comportement entre les matrices végétales et laitières face aux procédés de filtration membranaire, dans le but d'optimiser les propriétés des ingrédients végétaux afin d'atteindre des performances comparables ou supérieures à celles des ingrédients d'origine laitière.

MOTS-CLES DU THEME

Végétal, Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouvelle source de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Protéines végétales, Filtration membranaires, optimisation de performance, benchmark laitier

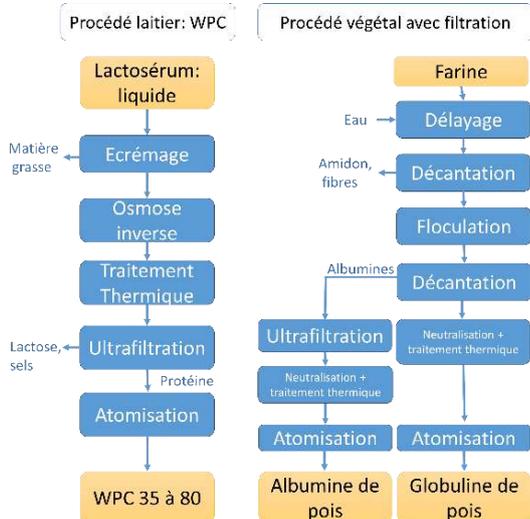


Fig. 1. Schéma de fabrication comparatif du procédé de fabrication d'un concentré de protéine laitière et de concentré de protéine végétale

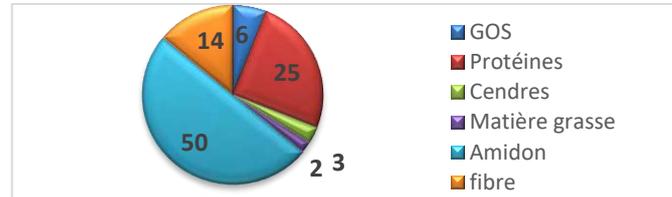


Fig. 2. Composition d'une farine de pois (pisum sativum) en base sèche à 88% de matière sèche. Données Roquette

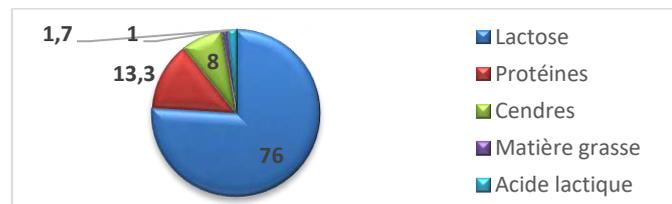


Fig. 3. Composition d'un lactosérum doux en base sèche à 6,5% de matière sèche. Données Roquette

La figure 1 présente la différence de fabrication entre un procédé d'origine laitière pour la valorisation du lactosérum après collecte en fromagerie et un procédé végétal traitant un flux de végétal pour en extraire les différentes fractions protéiques par Passe, D en 2007 et Senecot, L en 2014. Les figures 2 et 3 présente les compositions type de matières premières en entrée des procédés présentés en figure 1. Les figures 4 et 5 présentent les performances d'ultrafiltration d'un lactosérum et d'un overflow de décantation de protéine de pois contenant la fraction albumine. On observe dans les 2 cas des diminutions des flux de filtrations après 200min pour les 2 flux. La variabilité observée sur la partie végétale est en partie liée au mode de production sur une unité multiétage avec un démarrage des étages séquentielle en début de production source de variabilité avec un encrassement

différé des différents étages. Les flux se distribuent entre 30 et 10 l/h/m² ce qui est remarquable pour une matière végétale initialement non solubilisée.

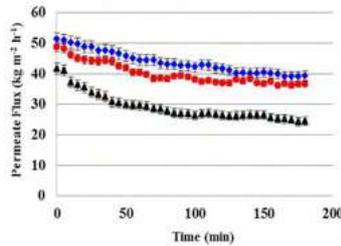
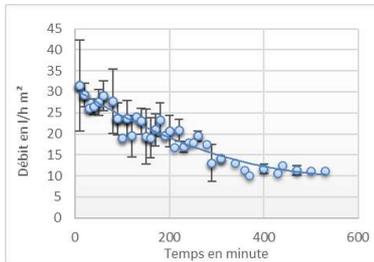


Fig. 4. Evolution du débit de filtration moyen de 9 filtrations de protéines végétales à 50°C sur membrane organique spiralées d'ultrafiltration (PTM = 1,5 bars, T°=50°C) Données Roquette

Fig. 5. Débit de perméat d'ultrafiltration de lactosérum (PTM= 2,5 bars, T°= 25°C) ◆ RC70PP membrane en acétate de cellulose régénérée, ▲ ETNA10PP membrane composite en fluoropolymère, ● GR73PP membrane en polyethersulfone (Damar, I en 2020)

Le développement de la connaissance des différents composés impliqués dans les phénomènes de colmatage de la membrane permet d'améliorer les flux. Notamment dans le développement du processus de nettoyage afin de maintenir les performances. Les processus de filtration apportent des avantages quant à la qualité des protéines que l'on peut récupérer dans les procédés végétaux afin de valoriser la matière première dans son intégralité.

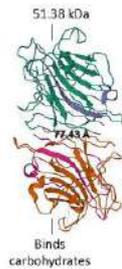
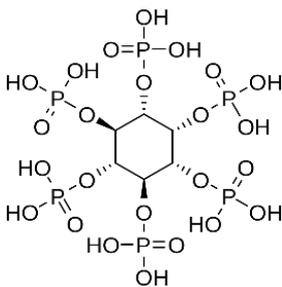


Fig. 6. Phytate, forme de stockage du phosphore chez les végétaux

Fig. 7. Structure d'une lectine de pois Grossmann L en 2023

La figure 6 présente la structure d'un phytate de qui est la forme de réserve du phosphore dans le végétal. Cette espèce a la particularité de pouvoir séquestrer d'autres minéraux comme le calcium par exemple et de former des complexes minéraux s'adsorbant sur les processus de filtration, Skorepova en 2007. Ce fonctionnement est analogue à ce que l'on peut retrouver dans les produits laitiers notamment avec le phosphate de calcium.

La figure 7 présente la structure d'une protéine de réserve dans la graine de pois, en comparaison d'une lectine qui joue un rôle fonctionnel. Ces protéines comme les protéines lactières sont à l'origine de dépôt à la surface des membranes de filtrations à l'origine des pertes de performances au cours du procédé.

REFERENCES

- Barata, M., Duflot, P., Dhalleine, C. & Verrin, J. M., 2014. *Procédé de fractionnement des solubles de pois, fractions obtenues et leur valorisation*. France, Brevet n° FR3001362.
- Damar, I., Cinar, K. & Gulec, H. A., 2020. Concentration of whey proteins by ultrafiltration: Comparative evaluation of process effectiveness based on physicochemical properties of membranes. *International Dairy Journal*, 12, Volume 111, p. 104823.
- Grossmann, L., s.d. Structural properties of pea proteins (*Pisum sativum*) for sustainable food matrices. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, pp. 1-21.
- Passe, D., Fouache, C., Verrin, J. M. & Bureau, S., 2007. *Composition de protéine de pois*. France, Brevet n° FR2889416.
- Senecot, L., Lecocq, A. & Barata, M., 2018. *Improved pea albumins, method for obtaining same and applications thereof*. France, Brevet n° FR3065623.
- Skorepova, J. & Moresoli, C., 2007. Carbohydrate and Mineral Removal during the Production of Low-Phytate Soy Protein Isolate by Combined Electroacidification and High Shear Tangential Flow Ultrafiltration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 7, 55(14), pp. 5645-5652.

Flaveur des protéines de pois – les enjeux process

Aline LECOCQ

Pôle protéines R&D, ROQUETTE, France

aline.lecocq@roquette.com

RESUME

Dans le contexte d'une demande croissante en protéines végétales, l'utilisation des protéines de légumineuses est recherchée pour la formulation de nombreux produits, dans le cadre d'une alimentation de plus en plus spécialisée et de la substitution partielle ou totale des protéines animales.

Les protéines de légumineuses présentent un goût végétal, de l'amertume et de l'astringence, potentiellement indésirables vis-à-vis de la qualité organoleptique des produits alimentaires qui en contiennent. Cette flaveur typique et la rémanence associée, constituent le principal frein à l'utilisation des protéines de pois notamment, dans les applications alimentaires en tant qu'ingrédient.

Il a été démontré que ces notes aromatiques végétales, type haricot ou pois vert, sont associées à une composition complexe de composés aromatiques volatils appartenant à différentes familles chimiques : principalement aldéhydes (hexanal, heptanal...), furanes, cétones et alcools (octen-3-ol), par Cosson A en 2021. Ces composés aromatiques volatils sont naturellement présents dans la graine ou générés via différents mécanismes enzymatiques ou non, de dégradation des lipides, des acides aminés ou des peptides, dans la graine, pendant la récolte, lors du fractionnement ou encore durant le stockage, par Roland en 2017 (Fig. 1)

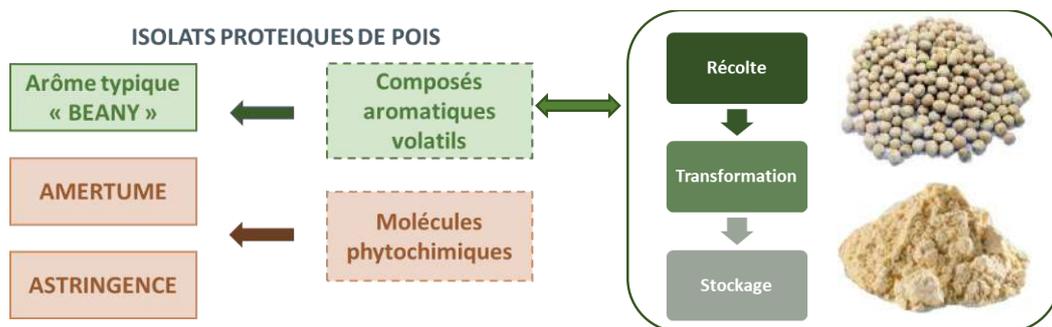
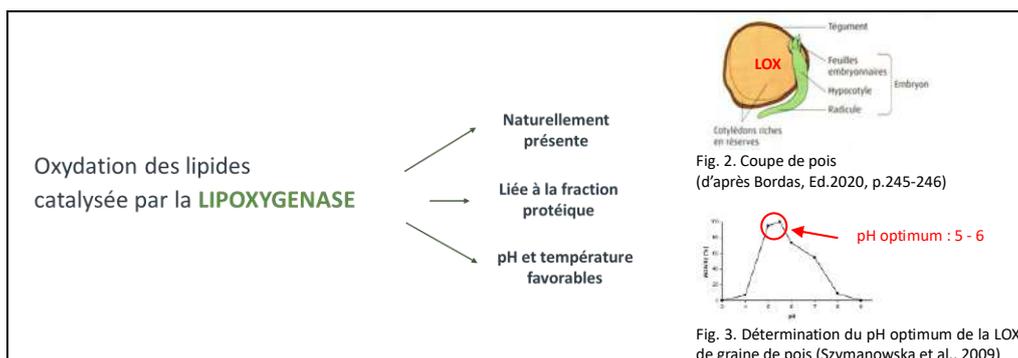


Fig. 1. Relation caractéristiques organoleptiques et composés chimiques des isolats de protéines de pois



L'hexanal, a été identifié comme étant le principal composé aromatique responsable des notes végétales dans le pois ; l'hexanal est généré lors de la réaction d'oxydation des acides gras polyinsaturés (acides linoléique et linoléique principalement), catalysée par la lipoxygénase (LOX).



Les perceptions d'astringence et d'amertume sont moins documentées, leur compréhension est partielle ; il a été rapporté que des composés phytochimiques, notamment les saponines ou encore des composés phénoliques pourraient être responsables d'astringence ou d'amertume perceptibles dans les produits finis, par Cosson A en 2021.

Néanmoins, la saveur des protéines de légumineuses n'est pas attribuée à un unique type de composés mais à plusieurs familles de composés (Fig.4) dont les minéraux, les composés volatils, les peptides et molécules phytochimiques ainsi qu'aux interactions entre ses composés dans leur milieu (pH, force ionique).

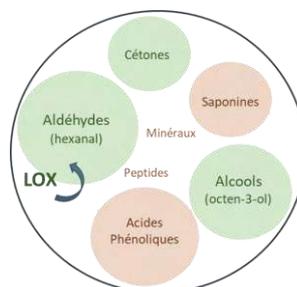


Fig. 4. Principaux composés impliqués dans la saveur typique des isolats de protéines de pois

Sur la base de ces connaissances, la maîtrise des caractéristiques organoleptiques des isolats protéiques doit être envisagée le plus en amont dans le process, par des étapes de traitements spécifiques et/ou de modulation des procédés d'extraction utilisés dans le but de limiter l'action de la LOX voire de la désactiver.

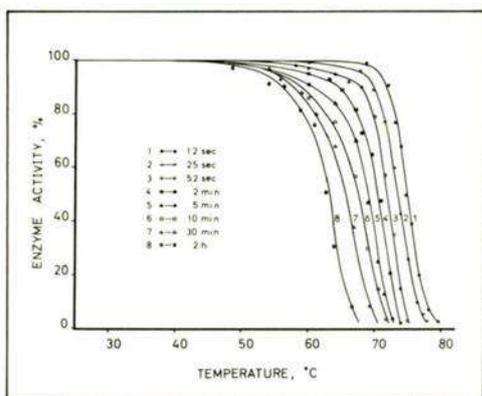


Fig. 5. Inactivation thermique de la LOX de pois en fonction de la température et du temps (Concentration enzyme : $12\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 0.1 M tampon phosphate pH6), par Svensson et al en 1971.

La LOX est sensible à la température au delà de 70°C (Fig.5) ; l'application de tels traitements nécessite une réelle adaptation des procédés d'extraction des protéines afin d'améliorer leurs caractéristiques organoleptiques tout en préservant leurs qualités fonctionnelles et nutritionnelles. Les traitements thermiques en phase humide par blanchiment par exemple, présentent une diffusion thermique avantageuse mais le risque d'amorcer la dénaturation de la protéine et/ou la gélification de l'amidon (dans le cas du pois) ; pour être efficace, les traitements thermiques en voie sèche, par toastage notamment, nécessitent des températures de traitement beaucoup plus fortes (supérieures à 100°C) et peuvent générer l'apparition d'odeurs et/ou de goûts « toastés/brûlés » indésirables.

Des travaux de développement ont été menés par la société ROQUETTE et ont fait l'objet d'un dépôt de brevet (dépôt 2017 – W02019053387A1) dans lequel un traitement thermique par blanchiment des graines est revendiqué. Une réduction significative de l'amertume et de la note « pois », a été mesurée par rapport à un témoin, sur la base d'une méthode d'analyse sensorielle développée en interne.

MOTS-CLES DU THEME

Nouvelle source de protéines, Saveur, Pois,

MOTS-CLES LIBRES

Lipoxygénase, Traitement thermique, Blanchiment, Agro-alimentaire, Bio-Procédés

RÉFÉRENCES

Cosson A, *Pea protein based foods for the future*, Thèse 2021

Roland et al, *Flavor Aspects of Pulse Ingredients*, 2017

Svensson et al, *Thermal inactivation of lipoxygenase from peas (pisum sativum L.)*, 1971

Szymanowska et al. *Characterization of lipoxygenase from pea seeds (Pisum sativum var. Telephone L.)*, 2009

Formulation et étude de solutions concentrées et innovantes pour la protection des plantes

Lily BRUNERIE¹, Céline THOMAIN¹, Michael LEFEBVRE¹, Julien GODET², Frédéric DELBECQ¹,
Elisabeth VAN HECKE¹, Cédric ERNENWEIN², Erwann GUENIN¹, Isabelle PEZRON¹, Khashayar
SALEH¹ et Audrey DRELICH¹

¹Université de technologie de Compiègne, ESCOM, TIMR (Transformations Intégrées de la Matière
Renouvelable), Centre de recherche Royallieu - CS 60 319 - 60 203 Compiègne Cedex, France
²SDP, RovensaNext, Rovensa Group, 1 Rue Quesnay, 02000 Laon, France

audrey.drelich@utc.fr

RESUME

Dans le contexte actuel, nous observons depuis quelques années une tendance à la réduction des volumes de traitement des plantes, à l'hectare. En France le volume de bouillie pulvérisée en grandes cultures était en moyenne de 200L/ha en 1995, tandis qu'aujourd'hui il est de 110L/ha toutes cultures confondues [1]. Mais de nombreux agriculteurs franchissent le pas du bas volume (70-50L/hectare), en adaptant les paramètres des pulvérisateurs traînés (2000 à 12000 litres pour des largeurs de 24 à 40 mètres) [2]. Cependant, l'évolution des pratiques agricoles en Asie et en Inde montre qu'il est possible d'envisager l'ultra-bas volume (5-25L/hectares) à grande échelle, avec le recours aux robots et drones [3-4]. En France, depuis 2019 de nombreux organismes techniques ont été autorisés à mener des essais pour évaluer l'intérêt des drones pour la pulvérisation de produits de protection des plantes (PPP), notamment pour les vignobles non mécanisables [5]. Cependant, la qualité de la pulvérisation reste à optimiser et le volume de bouillie emporté reste limité [6]. Il devient alors essentiel de préparer des bouillies concentrées et performantes.

Nous proposons d'accompagner l'évolution des pratiques agricoles vers la réduction des volumes de traitement à l'hectare à des volumes ultra-bas (5-25L), via la formulation de solutions adjuvantes innovantes concentrées, compatibles avec les substances actives de PPP actuellement autorisées sur le marché, en privilégiant les solutions de l'agriculture biologique. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet FAUVE (Formulation of innovative Adjuvant solutions for Ultra-low Volume applied by new Equipment) financé par la région Hauts-de-France dans le cadre du dispositif STIMULE – volet recherche partenariale (STIP) – session 2023.

La problématique scientifique de ce projet réside dans le maintien de la stabilité de la bouillie et de la qualité de la pulvérisation, tout en réduisant considérablement le volume des solutions de traitement des plantes et augmentant significativement la concentration en substances actives. La méthodologie envisagée consiste à étudier l'impact de la réduction progressive du volume des solutions de traitement des plantes du volume moyen (100-300L/ha) au volume ultra-bas (15-50 L/ha) dans le but d'identifier les paramètres limitants (physiques, physico-chimiques, interfaciales et rhéologiques) la performance du traitement : stabilité, capacité de solubilisation, aptitude à la pulvérisation, qualité de l'adhésion, risque de dérive et efficacité de pénétration au sein des plantes.

Des systèmes représentatifs des principales formulations utilisées en agriculture sont étudiées :

- solutions aqueuses concentrées solubles (SL),
- produits formant une émulsion à la dilution : concentrés émulsionnables (EC) et microémulsions (ME),
- solides divisés formant des suspensions : suspensions concentrées (SC) et granulés dispersibles (WG).

Tandis que les substances actives suivantes (Tableau 1), autorisées sur le marché et utilisables en agriculture biologique sont étudiées, en cohérence avec les solutions de traitement des plantes utilisées sur le marché français :

Tableau 1. Substances actives étudiées en solution de traitement des plantes

Systèmes modèles	
SL	Phosphonate de potassium et Sulfate de cuivre
SC / WG	Soufre, Cuivre et Thymol/Eugenol/Geraniol
EC / ME	Acide pélargonique et huile essentielle d'Orange

MOTS-CLES DU THEME

Formulation, Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, Génie des procédés pour l'agroalimentaire,

MOTS-CLES LIBRES

Solution de traitement des plantes, Stabilité, Solubilisation, Adhésion, Pulvérisation

REFERENCES

Drysdale, D., *An Introduction to Fire Dynamics*, John Wiley and Sons, Chichester, 1985, p. 146.

[1] Perriot B., dossier bas volume, perspectives agricoles n°410, avril 2014

[2] Dacquin J. et al., plaquette bas volume, publiée par la chambre d'agriculture de l'Oise, janvier 2013

[3] Hu P. et al., *Drones* 6.11 (2022): 354. ; De Ruiter H., *Adjuvants & Formulations* 20.1 (2023)

[4] Hafeez A. et al., *Information processing in Agriculture* (2022).

[5] Note de l'ANSES, Demande n° « 2022-AST-0026 », juillet 2022.

[6] Delpuech X. et al., *Phytoma - La santé des végétaux* n° 741, février 2021.

Fractionnement de lignine dépolymérisée par procédé membranaire

Errol MOUGNALA MOUKAGNI¹, Emilie ISIDORE¹, Dorothée LAURENTI², Hugo LILTI² et Morad CHADNI¹

¹URD ABI, AgroParisTech, France

²IRCELYON, UMR 5256, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, France

emilie.isidore@agroparistech.fr

RESUME

La lignine est un polymère issu de la transformation de la biomasse lignocellulosique qui présente un grand intérêt puisque c'est le plus grand gisement durable de composés aromatiques. En revanche, la lignine est encore trop peu valorisée du fait de sa structure complexe. L'une des potentielles applications de la lignine est l'utilisation de ses monomères pour former des polymères biosourcés comme décrit par Zhou, N. *et al* en 2022. Le projet BIOPOLIOL vise à élaborer des polyhydroxyuréthanes comprenant des oligomères de lignine, afin de substituer les mousses polyuréthanes. La valorisation des dérivés de lignine implique l'implémentation d'un procédé de séparation des monomères et oligomères formés. Les procédés membranaires sont attractifs du fait de leur mise en œuvre et montée en échelle simples. Ils présentent également pour avantage de nécessiter moins de solvant, de pouvoir être opéré à faible température et de consommer moins d'énergie comparé à d'autres procédés tels que la précipitation ou le fractionnement par solvants comme expliqué par Croes, T. *et al* en 2023 et Sultan, Z. *et al* en 2019. Dans cette étude, les performances de différentes membranes de nanofiltration sont comparées pour la séparation de fractions de lignine dépolymérisée.

L'échantillon de lignine dépolymérisée a été produit à partir de lignine Kraft. La dépolymérisation a été effectuée dans un réacteur en présence d'isobutanol, de catalyseur CoMo/Al₂O₃, pendant 120 min à 280°C et 60 bar. Le système de filtration MetCell (Evonik) a été utilisé pour cribler 6 membranes de nanofiltration supportant les solvants organiques (PuraMem Performance, PuraMem Selective et PuraMem Flux du fournisseur Evonik, et oNF-1, oNF-2, oNF-3 du fournisseur Borsig). Le dispositif permet d'évaluer les performances de 3 membranes en parallèle. La lignine dépolymérisée, solubilisée à une concentration de 0,5 g/L de solvant organique (acétate d'éthyle ou 2-méthyltétrahydrofurane) a été introduite dans le réservoir et la solution a été recirculée à diverses pressions de travail. Pour chaque palier de pression, le débit de perméat a été calculé. Un échantillon de perméat a également été prélevé et analysé par chromatographie de perméation de gel.

La perméabilité membranaire et les fractions de lignine dépolymérisée obtenues dans le perméat sont les deux critères de comparaison des membranes et des solvant étudiés. Les perméabilités membranaires varient de 1,30 à 11,97 L/h/m²/bar avec l'acétate d'éthyle et de 0,97 à 12,32 L/h/m²/bar avec le 2-méthyltétrahydrofurane. Celles-ci sont équivalentes et varient de la même manière pour les deux solvants, et la membrane oNF-3 offre la meilleure perméabilité membranaire. Lors du passage de la solution dans le système, les flux de perméats sont proches de ceux obtenus avec les solvants, sauf avec les membranes PuraMem Flux et oNF-3. Pour ces deux membranes, le flux de perméat est fortement réduit comparé au solvant seul, et celui-ci stagne voir chute avec l'augmentation de pression. Ce phénomène est lié au colmatage des membranes dans les conditions étudiées. Les analyses par chromatographie de perméation de gel permettent de constater un enrichissement en oligomères de Mw < 1000 g/mol avec le 2-méthyltétrahydrofurane, tandis que le seuil de coupure se situe à Mw = 750 g/mol avec l'acétate d'éthyle. L'interaction solvant-soluté-membrane joue en effet un rôle important dans la performance globale de la filtration comme décrit par Marchetti, P. *et al* en 2014. L'enrichissement d'une fraction est défini par le ratio de la fraction dans le perméat par rapport à la solution de départ. La membrane oNF-2 couplée à l'acétate d'éthyle offre les meilleures performances en termes d'enrichissement et de flux de perméat. La fig. 1 montre l'évolution des fractions et des flux de perméat en fonction de la pression dans ces conditions. Ainsi, une pression de 25 bar permet d'obtenir un enrichissement de 2,9 de la fraction Mw < 750 g/mol, en conservant un flux de perméat élevé.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux biosourcés, bioraffinerie : chimie du végétal.

MOTS-CLES LIBRES

Dépolymérisation catalytique de lignine, filtration membranaire, membranes pour solvants organiques, polymère biosourcé, oligomères de lignine.

FIGURE

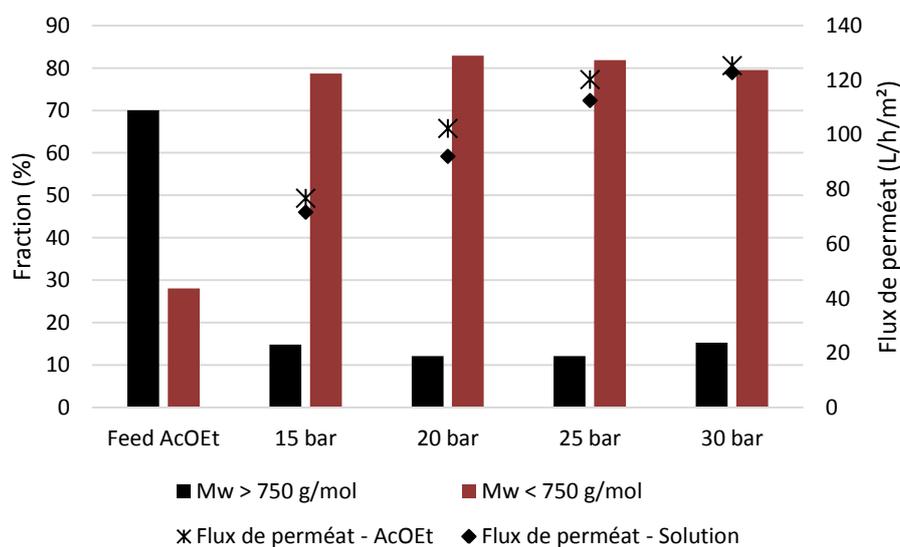


Fig. 1. Flux de perméat et fractions obtenues avec la membrane oNF-2 dans de l'acétate d'éthyle (AcOEt)

RÉFÉRENCES

- Croes, T., Dutta, A., De Bie, R., Van Aelst, K., Sels, B. and Van der Bruggen, B., 2023, Extraction of monophenols and fractionation of depolymerized lignin oil with nanofiltration membranes, *Chemical Engineering Journal* 452:139418, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139418>
- Marchetti, P., Jimenez Solomon, M.F., Szekely, G. and Livingston, A.G., 2014, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chemical Reviews* 114:10735-10806, <https://doi.org/10.1021/cr500006j>
- Sultan, Z., Graça, I., Li, Y., Lima, S., Peeva, L.G., Kim, D., Ebrahim, M.A., Rinaldi, R. and Livingston, A.G., 2019, Membrane Fractionation of Liquors from Lignin-First Biorefining, *ChemSusChem* 12:1203-1212, <https://doi.org/10.1002/cssc.201802747>
- Zhou, N., Thilakarathna, W.P.D.W., He, Q.S. and Rupasinghe, H.P.V., 2022, A Review: Depolymerization of Lignin to Generate High-Value Bio-Products: Opportunities, Challenges, and Prospects, *Frontiers in Energy Research* 9:758744, <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.758744>

L'extraction des protéines végétales

Bernard CAULIER

Roquette Frères: Protein and fibers technology

bernard.caulier@roquette.com

RESUME

80% des protéines végétales disponibles sur la planète sont consommées par des animaux d'élevage dont nous retrouvons les produits dans nos assiettes, c'est le bilan dressé par la FAO en 2013. Toutes les protéines végétales, notamment celles provenant des herbages, ne sont pas directement consommables par l'homme et ne peuvent être valorisées que par l'élevage. En revanche le mode de consommation alimentaire occidental favorise la consommation de protéines animale au détriment de la source végétale. La transformation des protéines végétales en protéines animales peut être considéré comme un gaspillage car il faut en moyenne 5 protéines végétales pour produire une protéine végétale ; ceci a donc un fort impact sur l'emprise des terres agricoles, les consommations d'eau et les émissions de gaz à effet de serre.

L'extraction des protéines végétales, notamment celles des protéagineuses, est une solution pour valoriser directement les protéines végétales. Cela permet de mettre globalement plus de protéines à disposition de la population humaine dont la croissance va se heurter à une limitation de disponibilité en protéines.

Ces protéines extraites forment des ingrédients qui sont reformulés dans des préparations alimentaires qui répondent à nos habitudes de consommation. Ainsi de nombreuses start-up investissent dans le développement d'alternatives à la viande, aux produits laitiers ou aux autres produits d'origine animale.

Selon le rapport du « Food for thought » du Boston Consulting group de juillet 2022, à ce jour 2 % de la consommation des protéines animales est remplacée par des protéines d'origines végétales, ce sera 13% en 2035 et 22% à terme.

Plusieurs méthodes permettent d'extraire les protéines végétales.

Un travail de meunerie sans aucun intrant aboutira à l'obtention d'un concentrat, dont la teneur en protéine atteint 60 %. Ce procédé d'extraction par voie sèche comprend dans l'exemple du pois un nettoyage des graines, leur décorticage et leur broyage pour en faire de la farine. Ensuite une séparation en fonction des densités des composants est réalisée. Le process de base est un cyclonage, qui peut être complété par des sélecteurs mobiles.

D'autres procédés s'inscrivent dans la voie humide et conduisent à la production d'isolats contenant 85% de protéines. Ces process peuvent intégrer le broyage du grain ou suivre la production sèche de la farine, s'enchaînent ensuite une série de centrifugations et de lavages qui permettront, dans le cas du pois, de séparer l'amidon et les fibres, restera ensuite dans les eaux de lavage la protéine.

Plusieurs process peuvent être utilisés pour purifier la protéine, Ce seront des process qui utilisent soit les propriétés des protéines avec une précipitation au pH isoélectrique ou une précipitation ionique, soit un process de filtration membranaire qui sélectionne les protéines en fonction de leur taille.

Les produits obtenus sont ensuite neutralisés si besoin, traités thermiquement pour obtenir une qualité microbiologique satisfaisante puis séchés pour assurer leur stabilité.

MOTS CLES : *Protéines végétales – extraction*

THEME : *Les agro-et bioressources*

FIGURES :



Fig. 1. Les protéines :

Fig. 2. Choix des espèces végétales

De leur production à nos assiettes



Fig.3. Le développement du marché des protéines végétales ingrédients

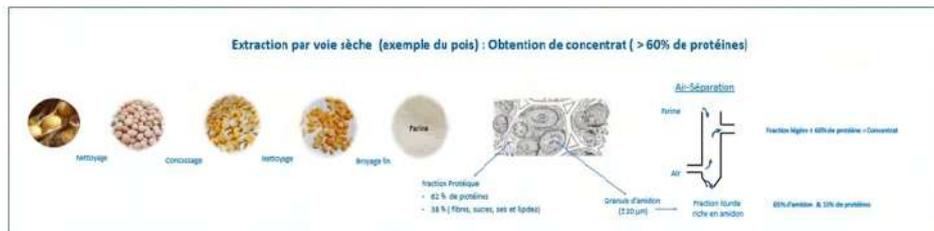


Fig.4 L'extraction des protéines de pois par voie sèche

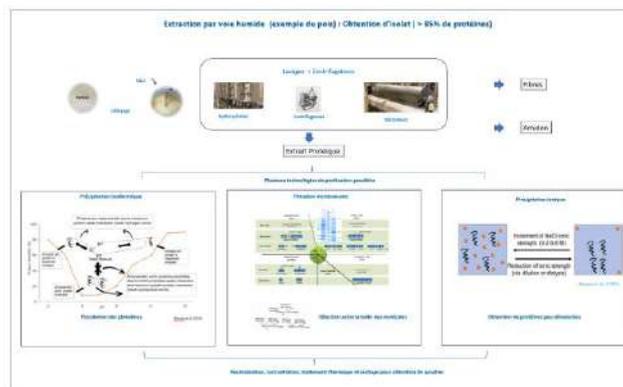


Fig.5. L'extraction des protéines de pois par voie humide

REFERENCES :

<https://www.fao.org/faostat/fr/#data>

<http://www.proteinesfrance.fr/fr/proteines-france>

<https://www.bcg.com/publications/2022/combatting-climate-crisis-with-alternative-protein>

La déshydratation par pressage est-elle efficace pour éliminer l'arsenic des macroalgues brunes ?

Charlotte RENOUL¹, Virginie BOY¹, Tristan GOBERT², Jeanne LE LOEUFF¹, Solène CONNAN²,
Valérie STIGER-POUVREAU², Nathalie BOURGOUGNON³, Matthieu WAELES²
et Jean-Louis LANOISELLÉ¹

¹Univ. Bretagne Sud, UMR CNRS 6027, IRDL, France

²Univ. Brest, CNRS, IRD, Ifremer, LEMAR, France

³Univ. Bretagne Sud, EMR CNRS 6076, LBCM, France

jean-louis.lanoiselle@univ-ubs.fr

RESUME

Depuis les années 2010-2011, des échouages massifs de *Sargassum* spp. se produisent de façon récurrente dans les Caraïbes et le Golfe du Mexique et semblent prendre de l'ampleur d'année en année (Uribe-Martinez *et al.* 2022). Une fois échouée sur les plages, cette biomasse pose de nombreux problèmes d'un point de vue économique, sanitaire et environnemental. En effet, ces algues sont particulièrement riches en métaux lourds car elles ont la capacité d'absorber ceux présents dans l'eau de mer. *Sargassum* spp. présente ainsi des teneurs en arsenic total comprises entre 50 et 200 ppm (Ortega-Flores *et al.* 2023). La présence d'arsenic est un frein à la valorisation des sargasses à des fins commerciales, alimentaires et énergétiques (Devault *et al.* 2021). Pour lever ce verrou, une réduction significative de l'arsenic et, en particulier, de l'arsenic inorganique très toxique est nécessaire. La solution envisageable à grande échelle et à coût limité, proposée dans cette étude, est une déshydratation mécanique par pressage. Ce procédé présente, entre autres, l'avantage de pouvoir être embarqué à bord des navires collecteurs déjà équipés de systèmes de compaction.

La déshydratation par pressage a été réalisée à 1,5 et 3,2 bar pendant 10 minutes. La masse de jus extrait des algues a été mesurée au cours du temps. Un lot d'expérimentations a été effectué en faisant un trempage de 20 minutes dans de l'eau déminéralisée et sous agitation (500 tr min⁻¹) en amont du pressage. Un autre lot a été effectué en opérant un remiage au cours du pressage. L'opération de remiage consiste à effectuer un premier pressage puis à arrêter l'opération pour remuer le solide pressé, y ajouter de l'eau en quantité identique à celle extraite et à effectuer un second pressage. Dans cette étude, l'impact du trempage et du remiage sur l'extraction de l'arsenic présent dans *Sargassum* spp. a été investigué.

La Fig. 1 présente les masses de jus extrait lors du pressage. Quelles que soient les conditions étudiées, la masse de jus extrait est, logiquement, supérieure à 3,2 bar comparé à 1,5 bar. En effet, à ces pressions faibles, aucun phénomène de colmatage n'est attendu. Le trempage augmente légèrement la quantité de jus extrait. La comparaison entre la Fig. 1a (sans trempage) et Fig. 1b (avec trempage) montre que la masse de jus extrait en 10 minutes à 3,2 bar est de 45 ± 2 % sans trempage contre 47 ± 4 % avec trempage (2 points d'écart). La même observation est faite sur les échantillons pressés à 1,5 bar dans une plus grande mesure (8 points d'écart). Le remiage a une influence plus remarquable sur l'augmentation de la masse de jus collecté (Fig. 1c et Fig. 1d). Pour la condition sans trempage (Fig. 1c), la masse de jus extrait augmente d'environ 25 % dès le démarrage du second pressage pour les deux pressions appliquées. La masse de jus extrait augmente de 42 ± 8 % à 67 ± 11 % pour les échantillons pressés à 3,2 bar et de 32 ± 4 % à 56 ± 4 % pour ceux pressés à 1,5 bar. Pour la condition avec trempage et remiage (Fig. 1d), la quantité de jus extrait est nettement plus élevée puisqu'elle atteint 86 ± 3 % à 3,2 bar et 72 ± 6 % à 1,5 bar. L'ajout du trempage au remiage permet d'augmenter la masse finale de jus extrait de 5 % en moyenne pour les deux pressions par rapport aux échantillons non trempés (Fig. 1c). En comparaison des échantillons ni trempés, ni remiés (Fig. 1a), le couplage trempage-remiage (Fig. 1d) entraîne une hausse d'environ 40 % de la masse finale de jus extrait aux deux pressions appliquées.

Les résultats présentés permettent d'évaluer l'impact du trempage et du remiage sur l'efficacité du pressage. Les résultats obtenus montrent qu'il est préférable de presser à 3,2 bar afin de récupérer une quantité plus importante de jus. Le couplage trempage-remiage est efficace : environ 40 % de jus en plus est extrait comparé à un pressage sans trempage et sans remiage. Les teneurs en arsenic total et en arsenic inorganique (As III et As V) sont en cours de quantification dans les fractions solides (algues pressées) et liquides (jus). Les débits d'extraction en arsenic seront également calculés afin de caractériser les cinétiques d'élimination. L'influence de la température de trempage (entre 20 °C et 35 °C soient les températures extrêmes de la mer des Caraïbes) sur la concentration en arsenic total et inorganique sera également explorée afin d'optimiser le pressage.

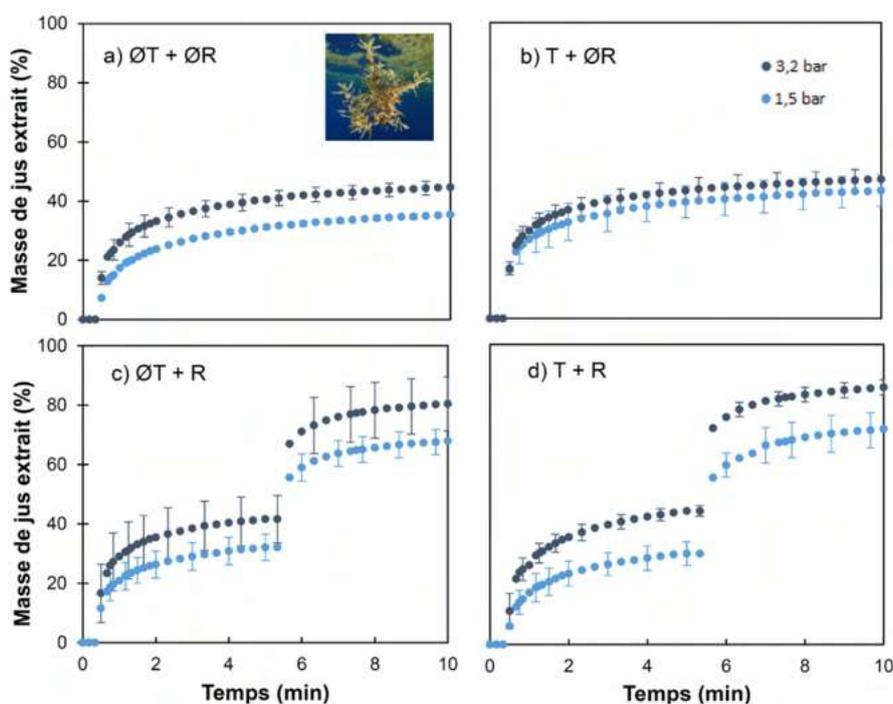


Fig. 1. Masse de jus extrait au cours du pressage. a) sans trempage et sans remiage ($\emptyset T + \emptyset R$) ; b) avec trempage et sans remiage ($T + \emptyset R$) ; c) sans trempage et avec remiage ($\emptyset T + R$) ; d) avec trempage et avec remiage ($T + R$) © Sandrine Ruitton (MIO)

MOTS-CLES DU THEME AGRO & BIO-RESSOURCES

Génie des procédés pour l'alimentaire, bioraffinerie, bio-procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Décontamination, optimisation, remiage, Sargassum, trempage.

RÉFÉRENCES

Devault, D.A., Pierre, R., Marfaing, H., Dolique, F. and Lopez, P.J., 2021, *Sargassum* Contamination and Consequences for Downstream Uses: a Review, *Journal of Applied Phycology* 33:567-602, <http://doi.org/10.1007/s10811-020-02250-w>

Ortega-Flores, P.A., Serviere-Zaragoza, E., De Anda-Montañez, J.A., Freile-Pelegrián, Y., Robledo, D. and Méndez-Rodríguez, L.C., 2022, Trace Elements in Pelagic *Sargassum* Species in the Mexican Caribbean: Identification of Key Variables Affecting Arsenic Accumulation in *S. fluitans*, *Science of the Total Environment* 806:150657, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150657>

Uribe-Martínez, A., Berriel-Bueno, D., Chávez, V., Cuevas, E., Almeida, K.L., Fontes, J.V.H., van Tussenbroek, B.I., Mariño-Tapia, I., Liceaga-Correa, M. de los Á., Ojeda, E., Castañeda-Ramírez, D.G. and Silva, R., 2022, Multiscale Distribution Patterns of Pelagic Rafts of Sargasso (*Sargassum* spp.) in the Mexican Caribbean (2014-2020), *Frontiers in Marine Science* 9:920339, <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.920339>

Les bougies : une nouvelle voie de valorisation pour les huiles de cuisson usagées

Salma DAOUFA^{1,2,3}, Abdellah ARHALIASS¹, Raphaëlle SAVOIRE², Jack LEGRAND¹, Déborah SCHOUR³

¹Nantes Université, CNRS, ONIRIS, GEPEA, UMR 6144, France

²Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, CBMN, UMR 5248, France

³Denis et Fils, France

salma.daoufa@univ-nantes.fr

RESUME

La paraffine est une matière première, issue du raffinage du pétrole, couramment utilisée dans la formulation des bougies. Cependant, son origine pétro-sourcée engendre une dépendance économique et un impact environnemental négatif qu'il convient de limiter. Des alternatives bio-sourcées plus durables ont été explorées avec l'utilisation des cires (A. en 2003). Néanmoins, bien que plus respectueuses de l'environnement, ces sources n'ont pas donné entière satisfaction que ce soit en termes de qualité du produit fini, de sourcing ou de coûts. Des résultats plus prometteurs ont été obtenus avec des huiles végétales (M. en 2004) mais le détournement de produits alimentaires vers des applications non-alimentaires soulève le problème de la compétition avec l'agriculture vivrière. Les huiles de cuisson usagées (HCU) sont actuellement retraitées et recyclées dans divers domaines industriels : biocarburants de deuxième génération (Z. en 2017), produits ménagers (S. N. K. en 2023) ou lubrifiants. La substitution de tout ou partie de la paraffine par de telles huiles représenterait une nouvelle opportunité de valorisation et permettrait de s'affranchir des questions éthiques liées à l'utilisation des huiles végétales.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact, sur l'aspect visuel et les propriétés thermiques des bougies, de 2 HCU ayant subi des filtrations différentes (Fig. 1). Deux formulations sont étudiées en remplaçant à chaque fois le taux l'huile végétale utilisée dans un mélange référent de bougie par une HCU.

Par rapport à la bougie de référence, les 2 formulations conduisent à des bougies présentant une odeur neutre, un aspect un peu gras et une couleur légèrement jaunâtre (Fig. 2) qui provient de la couleur initiale des HCU. L'échantillon F- présente des impuretés à la surface du fait de la nature de l'huile utilisée.

Les propriétés thermiques des bougies sont analysées à travers 3 tests révélateurs de la qualité marchande de ce type de produit : un test de combustion (norme NF EN 15493), une mesure des rejets de suie (norme NF EN 15426) et un test de stabilité à la chaleur.

Le test de combustion est effectué dans une salle ventilée, dont la température est comprise entre 15°C et 25°C. Trois bougies sont testées pour chaque mélange : elles subissent des cycles de combustion de 4 h, espacés d'1h au minimum, jusqu'à extinction totale de la flamme. Quatre paramètres sont évalués : la durée de combustion, la vitesse de combustion, le pourcentage de bougie consommée et la hauteur de la flamme. Pour ces 4 paramètres, il n'y a pas de différence significative en fonction des formulations testées.

Une mesure des rejets de suie est effectuée afin d'évaluer les particules solides enrichies en carbone qui sont formées puis dégagées dans l'atmosphère lorsque le matériau de la bougie n'est pas complètement brûlé dans la flamme. La suie émise par la bougie est recueillie sur une plaque de verre durant 2 cycles de 4h. La perte d'intensité lumineuse résultant de la présence de suie est ensuite quantifiée dans une chambre de mesurage par l'indice de suie qui doit être inférieur à 1. Tous les échantillons formulés avec l'huile végétales ou les 2 HCU présentent des faibles émissions de suie.

La stabilité à la chaleur est examinée en plaçant les bougies dans une étuve à 40°C pendant 6 jours afin de visualiser la présence ou non d'une exsudation, se traduisant par l'apparition de gouttes à la surface du mélange

ou d'éventuelles déformations. Quelles que soient les formulations, aucune exsudation ni déformation ne sont observées dans les bougies.

En conclusion, cette étude montre la faisabilité de substituer de l'huile végétale par une HCU sans impact sur la qualité marchande des bougies à condition que celle-ci soit suffisamment filtrée.

MOTS-CLES DU THEME

Déchet, végétal, biosourcé.

MOTS-CLES LIBRES

Huile de cuisson usagée, valorisation, bougie, combustion.

FIGURES



Fig. 1. Aspect visuel des huiles : A huile végétale de référence, B HCU peu filtrée F-, C : HCU filtrée F+



Fig. 2. Aspect visuel des bougies : A bougie avec huile végétale de référence, B bougie avec HCU peu filtrée F-, C : bougie avec HCU filtrée F+

REFERENCES

- AFNOR. (2018). Bougies — Spécification relative à l'émission de suie. NF EN 15426.
- AFNOR. (2019). Bougies — Spécification relative à la sécurité incendie. NF EN 15943.
- Anderson, J. M. Soybean Wax Candles. US6599334B1, July 29, 2003.
- Azme, S. N. K.; Yusoff, N. S. I. M.; Chin, L. Y.; Mohd, Y.; Hamid, R. D.; Jalil, M. N.; Zaki, H. M.; Saleh, S. H.; Ahmat, N.; Manan, M. A. F. A.; Yury, N.; Hum, N. N. F.; Latif, F. A.; Zain, Z. M. Recycling Waste Cooking Oil into Soap: Knowledge Transfer through Community Service Learning. *Cleaner Waste Systems* 2023, 4, 100084. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2023.100084>.
- Murphy, T. A. Triacylglycerol Based Candle Wax. US6770104B2, August 3, 2004.
- Ullah, Z.; Bustam, M. A.; Man, Z.; Khan, A. S.; Muhammad, N.; Sarwono, A. Preparation and Kinetics Study of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using New Functionalized Ionic Liquids as Catalysts. *Renewable Energy* 2017, 114, 755–765. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.085>.

Mise en place d'un procédé industriel de culture de Spiruline sur azote ammoniacal

Jordan TALLEC^{1,2}, Benjamin LE GOUIC^{2,3}, Laura HERVE^{1,2} et Jérémy PRUVOST^{2,3}

¹Capacités SAS

² Nantes Université, CNRS, Plateforme AlgoSolis, UAR 3722

³ Nantes Université, CNRS, ONIRIS, Laboratoire GEPEA, UMR 6144

Jordan.talleg@capacites.fr

RESUME

En France la Spiruline (*Arthrospira platensis*) s'est largement imposée dans des fermes aquacoles de par sa robustesse de culture et sa facilité à récolter. Avec une teneur élevée en protéines ($\approx 60\%$) et la présence de phycocyanine naturelle ; connue pour ses nombreuses vertus, la Spiruline présente un fort intérêt auprès des consommateurs. Se développant par photosynthèse, cette cyanobactérie convertit le carbone inorganique dissous et les sels minéraux présents dans le milieu de culture en biomasse. L'azote, qui est l'un des principaux constituant de la Spiruline (10% w/w) est indispensable à la synthèse des protéines.

L'azote est usuellement apporté sous forme de nitrates (ex : NaNO_3) et plus rarement d'ammonium (ex : NH_4Cl). Le pH élevé de croissance de la Spiruline (>9) fait que les nitrates sont privilégiés, car stables chimiquement. Toutefois, les nitrates sont un engrais minéral purifié non-renouvelable, donc non compatible avec les exigences réglementaires du label Agriculture Biologique aujourd'hui étendu à la culture de microalgues. Suite à une demande croissante du marché d'avoir une Spiruline Française certifiée BIO, et dans un souci d'amélioration de l'ACV, il apparaît nécessaire de mener des recherches d'alternatives viables industriellement pour répondre à ces enjeux.

Les travaux présentés ont été réalisés par CAPACITES avec les outils techniques et l'expertise scientifique du laboratoire GEPEA et de la plateforme AlgoSolis. Ils s'inscrivent dans le cadre du programme de recherche SPIRUBIO porté par la société AlgoSource, en collaboration avec la société Olivier Microalgue (OMA) et financé par le Conseil Régional des Pays de la Loire. Le projet SPIRUBIO vise à développer des nouveaux procédés permettant de cultiver de manière industrielle la Spiruline tout en répondant aux exigences du cahier des charges du label européen de l'Agriculture Biologique.

L'intrant azoté compatible avec une Agriculture Biologique doit être d'origine végétale et se présente majoritairement sous la forme d'ammonium (NH_4). La spiruline se cultivant à pH basique, l'utilisation d'une solution riche en ions ammonium en conditions basiques est problématique puisqu'ils vont se transformer en ammoniac qui est à la fois 1) toxique pour les microorganismes, 2) non assimilé par la Spiruline et 3) volatil. Des essais ont été menés en photobioréacteur d'étude pour quantifier le seuil limite de toxicité, l'effet d'un gradient croissant d'ammoniac sur la croissance de la Spiruline et la cinétique de volatilisation de l'ammoniac. Les résultats montrent qu'une teneur relativement faible en ammoniac ($15\text{mgN-NH}_4/\text{L}$) est suffisante pour entraîner un effet létal sur la Spiruline. La mise en œuvre industrielle implique donc la mise en place d'une stratégie d'apport d'azote contrôlée, idéalement corrélée aux besoins journalier et stœchiométrique de la souche : un apport en azote trop important durant la journée entrainera un dépassement du seuil de toxicité, nocif pour la culture, et un apport trop faible occasionnera une perte de productivité par limitation minérale.

Des essais en système de culture de type raceway (agitation mécanique, système ouvert) représentatif des conditions industrielles ont été menés à l'échelle laboratoire (10L) dans un premier temps pour la mise en place de la stratégie d'apport, puis extrapolés à l'échelle pilote (10m², conditions solaires) pour sa validation. La teneur maximale journalière en ammoniac admissible dans les bassins de culture a été définie en fonction

de la lumière reçue pour assurer un pilotage du système de production de Spiruline avec maintien de conditions basiques. La stratégie d'apport d'azote établie et validée expérimentalement repose sur un bilan de matière des flux azotés en présence dont l'équilibre évolue au cours du temps et en fonction de la réaction biologique (croissance des algues), du transfert gaz/liquide (volatilisation de l'ammoniac) et de la répartition chimique du couple ammonium/ammoniaque (dépendant du pH et de la température).

Au final, la biomasse de Spiruline produite sur source d'azote ammoniacale obtenue dans le cadre de ces essais ne présente pas de différences qualitatives significatives en termes d'odeur, couleur, goût et composition pigmentaires (chlorophylle et phycocyanine) par rapport à une Spiruline cultivée conventionnellement sur nitrate.

MOTS-CLES DU THEME

Bio procédés, Nouvelles sources de protéines, Génie des procédés pour l'agroalimentaire,

MOTS-CLES LIBRES

Microalgue, cycle de l'azote, production de protéines, transition environnementale, agriculture biologique

FIGURES

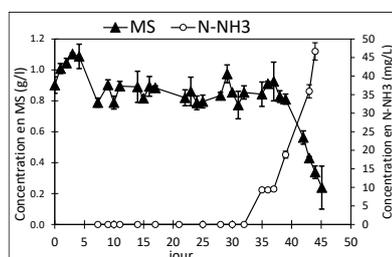


Figure 1 : Evolution de la concentration en biomasse au cours du temps en fonction de la concentration en azote ammoniacale

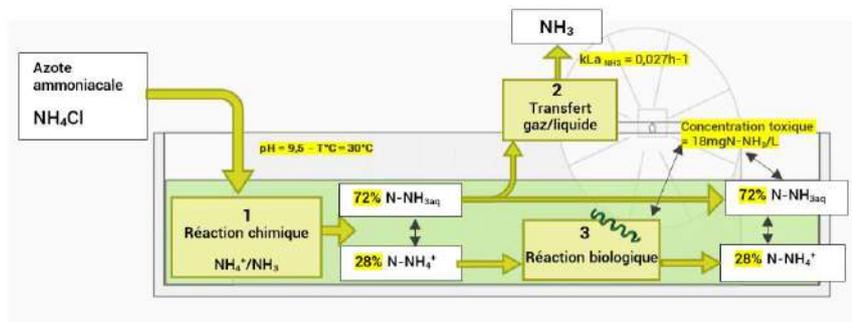


Figure 2: Cycle de l'azote lors de l'injection dans une culture de microalgues

RÉFÉRENCES

EMERSON, K., RUSSO, R. C., LUND, R. E., & THURSTON, R. V. (1975). AQUEOUS AMMONIA EQUILIBRIUM CALCULATIONS: EFFECT OF pH AND TEMPERATURE. JOURNAL OF THE FISHERIES RESEARCH BOARD OF CANADA, 32(12), 2379-2383. [HTTPS://DOI.ORG/10.1139/F75-274](https://doi.org/10.1139/F75-274)

Sachdeva, N., Giambarresi, G., Poughon, L., Cabrera, J. C., Leroy, B., Lasseur, C., Dussap, C.-G., & Wattiez, R. (2018). Assessment of transient effects of alternative nitrogen sources in continuous cultures of *Arthrospira* sp. Using proteomic, modeling and biochemical tools. *Bioresource Technology*, 267, 492-501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.062>

Sassano, C. E. N., Gioielli, L. A., Ferreira, L. S., Rodrigues, M. S., Sato, S., Converti, A., & Carvalho, J. C. M. (2010). Evaluation of the composition of continuously-cultivated *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* using ammonium chloride as nitrogen source. *Biomass and Bioenergy*, 34(12), 1732-1738. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.07.002>

Modélisation phénoménologique de la cuisson de burgers à base de protéines alternatives

Cécile HANON¹ et Frédéric DEBASTE¹

¹*Transferts, Interfaces et Procédés, Université Libre de Bruxelles, Belgique*

cecile.hanon@ulb.be

RESUME

La production de viande nécessite une utilisation importante des ressources et a donc un impact environnemental élevé. Afin de réduire la consommation globale de viande, son remplacement par des sources de protéines alternatives (PA) est mis en avant depuis quelques années et leur développement représente un domaine de recherche grandissant. Les sources de PA les plus populaires sont à base de plantes (soja, pois, blé, et autres légumineuses) (par Wang, Y et al. en 2022) mais elles comprennent aussi les champignons, algues, insectes, et plus récemment les bactéries.

Le projet ProteBoost de la région wallonne a pour but de développer une gamme de produits alimentaires protéinés à base d'une biomasse de bactéries pourpres (BP) riche en protéines. L'utilisation de BP comme aliment est une innovation qui apporte des avantages environnementaux et pour la santé humaine (par Spanoghe J et al., en 2022).

Parmi les produits à base de BP proposés, le burger est une forme de source de PA intéressante car, connue du consommateur, elle limite la néophobie. Lors de la production des burgers de BP, la cuisson du produit est une des étapes principales pour obtenir un produit de qualité. Modéliser les processus de transfert de chaleur et de matière pendant cette cuisson permet de comprendre, améliorer et optimiser le procédé de production.

L'objectif de ce travail est donc de proposer un modèle phénoménologique permettant de décrire les variations de température T (transfert de chaleur) et de teneur en eau X (transfert de masse) en fonction du temps t et de la position x dans le burger.

Formulation du modèle de transferts de chaleur et d'eau lors de la cuisson du burger

La cuisson simulée est une cuisson par contact direct avec une source de chaleur au niveau de la surface inférieure du burger. La surface supérieure est en contact avec l'air ambiant. Les équations sont écrites en une dimension, la position x variant selon la hauteur dans le burger, comme présenté sur le schéma du Tableau 1.

Le transfert d'eau est dirigé par un coefficient de diffusion (D_{eff}). Celui-ci équivaut à la somme d'un coefficient de diffusion capillaire (D_{cap}) et du coefficient de diffusion moléculaire (D_{eau}) (Tableau 1, (1)). Aux conditions limites (CL), on considère que le transfert d'eau à la surface inférieure du burger est nul, et que l'évaporation a lieu à la surface supérieure du burger. La quantité d'eau évaporée correspond à la quantité d'eau transportée vers la surface supérieure par diffusion. L'évaporation est dirigée par la différence de teneur en eau entre l'air ambiant et l'interface d'évaporation.

Le transfert de chaleur est dirigé par la diffusivité thermique du burger (α), ainsi que par un terme représentant l'énergie transportée par l'eau par convection (par Datta, A en 2007). Celui-ci dépend de la capacité calorifique (Cp) et de la masse volumique (ρ) de l'eau et du produit (indices *eau* et *eff*, Tableau 1, (2)). Aux CL, le transfert de chaleur a lieu par convection (k étant la conductivité thermique du burger et h le coefficient de transfert de chaleur). A la surface supérieure, un second terme représente la quantité de chaleur utilisée pour l'évaporation de l'eau (j étant la densité de flux de séchage et L_{vap} la chaleur latente de vaporisation, Tableau 1, (3)).

Résultats

Les courbes de températures obtenues pour deux simulations faisant varier le paramètre j ($j1 = 10j2$) sont présentées Fig. 1. On constate que la température du burger dépend bien de la quantité d'eau évaporée ; ceci montre que la maîtrise de l'évaporation permet un certain contrôle de la cuisson.

Conclusion

Dans ce travail, un modèle phénoménologique décrivant les transferts de chaleur et d'eau (couplés) lors de la cuisson par contact direct d'un burger à base de BP comme PA est proposé. Le modèle prend en compte la

diffusion de l'eau par capillarité, son évaporation à la surface supérieure et le transport de chaleur lié au transport d'eau dans le burger.

Remerciements

La recherche menant à ces résultats a été financée par le Service Public de Wallonie (Economie, Emploi et Recherche), sous la convention FoodWal n°2210182 intégrée dans le projet Win4Excellence du Plan de Relance de la Wallonie.

MOTS-CLES DU THEME

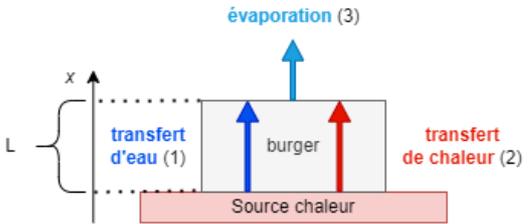
Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Transferts de chaleur et de masse, cuisson, évaporation, burger, protéines alternatives.

FIGURES

Tableau 1. Equations et schéma des transferts de masse et de chaleur lors de la cuisson d'un burger.

$\frac{\delta X}{\delta t} = \frac{(D_{cap}(X) + D_{eau})}{D_{eff}(X)} \frac{\delta^2 X}{\delta x^2} \quad (1)$	
$\frac{\delta T}{\delta t} = \alpha(X) \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} + D_{eff}(X) \frac{\delta X}{\delta x} \frac{C_{peau}}{C_{peff}(X)} \frac{\rho_{ms}}{\rho_{eff}(X)} \frac{\delta T}{\delta x} \quad (2)$ <p style="text-align: center;"><i>convection par l'eau</i></p>	
$k \frac{\delta T}{\delta x} = \underbrace{h(T_{air} - T)}_{convection} - \underbrace{L_{vap} j(X, T)}_{évaporation} \quad (3)$	

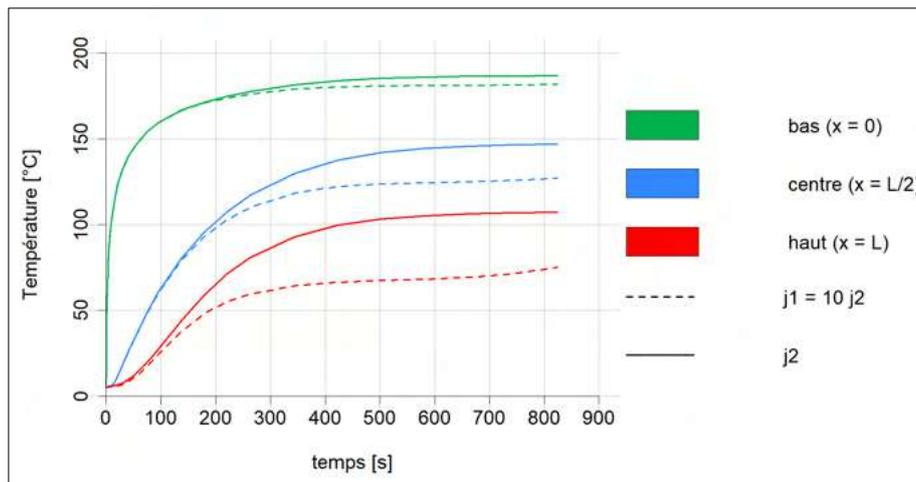


Fig. 1. Température du burger à différentes positions (bas, centre, haut) en fonction du temps pour différentes densités de flux de séchage ($j_1 = 10 j_2$)

REFERENCES

- Datta, A. (2007a). Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: problem formulations. *Journal of Food Engineering*, 80(1), 80-95.
- Spanoghe, J., Ost, K. J., Van Beeck, W., Vermeir, P., Lebeer, S., & Vlaeminck, S. E. (2022). Purple bacteria screening for photoautotrophic food production : Are new H₂-fed isolates faster and nutritionally better than photoheterotrophically obtained reference species? *New Biotechnology*, 72, 38-47.
- Wang, Y., Tuccillo, F., Lampi, A., Knaapila, A., Pulkkinen, M., Kariluoto, S., Coda, R., Edelmann, M., Jouppila, K., Sandell, M., Piironen, V., & Katina, K. (2022). Flavor challenges in extruded plant-based meat alternatives: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21(3), 2898-2929.

Optimisation multi-critères d'extraction assistée par ultrasons des antioxydants à partir du marc de cassis

Doha KHALAF^{1,2}, Delphine PRADAL² et Krasimir DIMITROV¹

¹UMR-T 1158 BioEcoAgro INRAe, Institut Charles Violette, Université de Lille, France

²ICAM site de Lille, France

doha.khalaf@icam.fr

RESUME

Certains co-produits de l'industrie agro-alimentaire, actuellement considérés comme des déchets, sont encore riches en molécules d'intérêt et peuvent donc être valorisés grâce à l'extraction de ces biomolécules fonctionnelles. Certains procédés innovants, dits «éco», permettent d'obtenir de meilleurs rendements d'extraction en utilisant moins de temps, des solvants sûrs, moins d'énergie et en générant moins d'impacts environnementaux [1]. Le marc de cassis est un sous-produit obtenu après le pressage des fruits pour la production de jus de fruits. Il est principalement constitué de graines, de pelures et de pulpe, et contient plusieurs molécules d'intérêt, notamment des anthocyanines ainsi que d'autres polyphénols antioxydants. Les extraits riches en polyphénols peuvent être utilisés en tant qu'ingrédients alimentaires ou cosmétiques grâce à leurs propriétés fonctionnelles telles que l'activité antioxydante et/ou antimicrobienne [2].

Les objectifs de ce travail sont d'étudier l'extraction des polyphénols à partir du marc de cassis en intégrant différents aspects d'éco-conception pour obtenir un produit naturel d'intérêt (extrait riche en antioxydants) : (1) une meilleure valorisation des fruits de cassis par l'extraction des biomolécules d'intérêt à partir du marc ; (2) utilisation d'un éco-procédé pour cette extraction (l'extraction assistée par ultrasons (EAUS)) ; (3) trouver les conditions optimales pour produire des extraits en minimisant le temps, l'énergie consommée et/ou les impacts environnementaux du procédé.

L'EAUS des polyphénols antioxydants à partir du marc de cassis a été étudiée et optimisée en utilisant un outil original d'optimisation multi-critères récemment développé au sein de l'équipe [3] et qui a été respectivement adapté au cas concret de cette étude. D'abord la cinétique de l'extraction a été étudiée et la consommation d'énergie enregistrée au cours de l'extraction pour chaque condition opératoire définie dans un plan d'expériences. Ces données ont servi ensuite pour réaliser une modélisation de l'évolution dans le temps de l'activité antioxydante des extraits obtenus *AA*, des rendements d'extraction des anthocyanines totales *AT* et des polyphénols totaux *PT*, de l'énergie consommée *EC* et des impacts environnementaux générés *IEs* (via la méthodologie d'Analyse du Cycle de Vie (ACV)). Cette dernière consiste à calculer à l'aide d'un logiciel les valeurs de plusieurs catégories d'*IEs*, à partir d'un inventaire des intrants requis pour le fonctionnement de l'opération unitaire [3]. L'ensemble de ces critères (*AA*, *AT*, *PT*, *EC*, *IEs*) a été exprimé en fonction des conditions opératoires étudiées (le temps d'extraction, l'hydromodule (ratio matière première / solvant), la composition du solvant (pourcentage d'éthanol dans le solvant, un mélange eau-éthanol), et la puissance des ultrasons) (Fig. 1).

Les résultats obtenus indiquent que le marc de cassis est assez riche en composés phénoliques (plus de 2% de polyphénols totaux), dont les anthocyanines représentent environ un quart. L'EAUS s'est montrée comme très efficace pour l'extraction des molécules recherchées et pour la valorisation du marc de cassis par la production d'extraits naturels riches en antioxydants. L'assistance des ultrasons a permis d'intensifier l'extraction. Les rendements obtenus dans les conditions optimales ont été deux fois supérieurs à ceux obtenus par l'extraction conventionnelle (sans ultrasons). L'ajout d'éthanol au solvant a considérablement amélioré les rendements d'extraction alors que le ratio solide/liquide a eu un impact faible mais significatif sur les rendements d'extraction. L'activité antioxydante des extraits était fortement corrélée à la quantité de polyphénols présents dans ces extraits. Pour les rendements *PT* et *AA*, des meilleurs résultats ont été obtenus à la fin des essais expérimentaux (120 min), tandis que le rendement maximal en *AT* a été obtenu au bout de 28 min seulement. La faible diminution observée pour les anthocyanines après ce moment pourrait être expliquée par une instabilité thermique de certaines anthocyanines. L'étude détaillée de l'effet des paramètres opératoires sur la cinétique d'extraction permet de trouver le moment juste pour arrêter l'extraction et ainsi d'économiser de l'énergie et du temps, et de réduire les impacts environnementaux.

Le modèle original d'optimisation multi-critères proposé a permis d'estimer simultanément les rendements d'extraction, l'activité antioxydante des extraits, la consommation énergétique, et les impacts environnementaux à chaque condition expérimentale (à l'intérieur du champ expérimental étudié). Ce modèle permet d'optimiser le procédé sous différentes contraintes et de comparer différents scénarios. Un tel outil est très utile car différents critères sont pris en compte ensemble afin de choisir les meilleures conditions à appliquer pour le procédé. L'intégration de la consommation énergétique et des impacts environnementaux dans les critères de sélection des conditions opératoires du procédé est très précieuse, d'autant plus qu'un procédé d'extraction vert, comme celui d'EAUS, est utilisé. L'analyse détaillée des impacts environnementaux par l'ACV pourrait suggérer des options pour diminuer les *EIs* sans diminution significative des critères de productivité (activité antioxydante et rendements d'extraction).

MOTS-CLES DU THEME

Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, Génie des procédés pour l'agroalimentaire

MOTS-CLES LIBRES

Eco-extraction, Optimisation multicritères, Antioxydants, Analyse du cycle de vie, Consommation énergétique

FIGURE

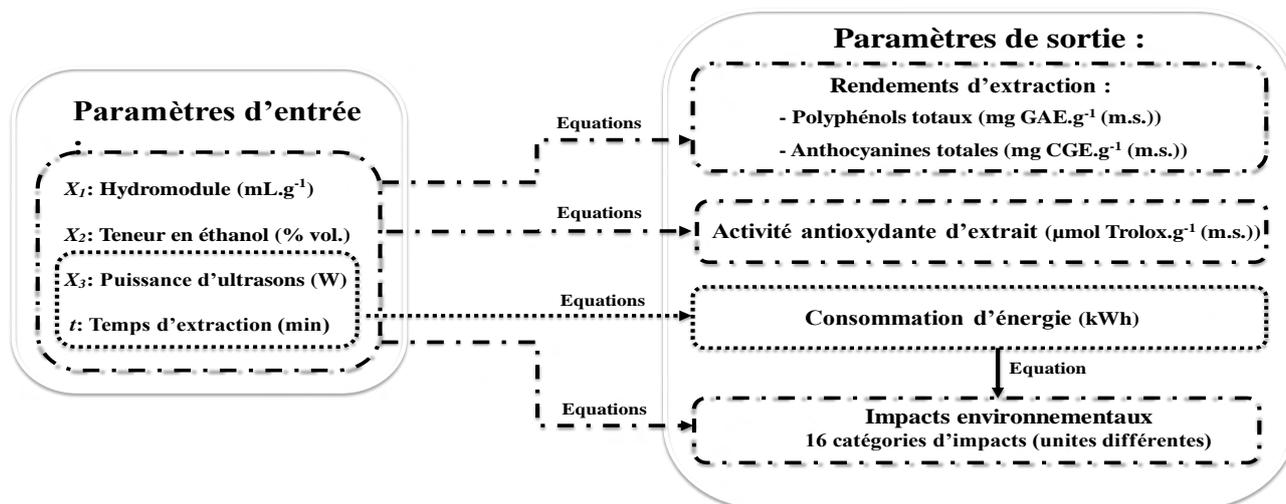


Fig. 1. Modèle pour l'optimisation multi-critères de l'EAUS à partir du marc de cassis

RÉFÉRENCES

- [1] Carciochi, R.A., Galván D'Alessandro, L., Vauchel, P., Rodriguez, M.M., Nolasco, S.M., Dimitrov, K., 2017. Valorization of agri-food by-products by extracting valuable bioactive compounds using green processes, in: Grumezescu, A., Holban, A.M. (Eds.), Handbook of Food Bioengineering, Volume 4: Ingredients Extraction by Physicochemical Methods in Food. Academic Press, London, pp. 191–228.
- [2] Milinčić, D.D., Popović, D.A., Lević, S.M., Kostić, A., Tešić, Ž.L., Nedović, V.A., & Pešić, M.B., 2019, Application of polyphenol-loaded nanoparticles in food industry, *Nanomaterials* 9(11):1629, <https://doi.org/10.3390/nano9111629>.
- [3] Bouchez, A., Vauchel, P., Galvan d'Alessandro, L., Dimitrov, K., 2020, Multi-objective optimization tool for ultrasound-assisted extraction including environmental impacts, *Chemical Engineering Research and Design* 92:324–337, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.10.001>.

Performances technologiques de mélanges d'amidons pré-gélatinisés et gomme indigènes comme potentiels supports d'encapsulation par séchage par atomisation

Roli TSATSOP^{1,2*}, Giana ALMEIDA¹, Cassandre LEVERRIER¹ et Christelle TURCHIULI¹

¹UMR SayFood, Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, France

²Département Chimie Appliquée, Université de Ngaoundéré, Cameroun

roli.tsatsop@univ-ndere.cm

RESUME

Les exigences d'un support idéal d'encapsulation par séchage par atomisation comprennent une bonne solubilité, une viscosité limitée de la solution/suspension, de bonnes propriétés émulsifiantes, de bonnes propriétés de séchage, un caractère non hygroscopique, un goût fade, l'absence de réactivité et un coût faible (Murúa, PB en 2009). Les amidons natifs n'ayant généralement pas les propriétés technologiques idéales pour être utilisés comme supports d'encapsulation, des combinaisons amidon-hydrocolloïde peuvent être développées. L'ajout de l'hydrocolloïde approprié peut, par exemple, protéger les granules d'amidon contre le cisaillement pendant la cuisson, améliorer la texture/rhéologie du produit (Kulicke, WM en 1996), retenir l'humidité et protéger contre la rétrogradation. Afin de limiter la consommation énergétique, les séchoirs par atomisation doivent fonctionner avec la teneur en matière sèche la plus élevée possible. Cela conduit à des viscosités élevées pour le mélange d'alimentation qui posent problème pour le pompage et la pulvérisation. L'objectif général de ce travail est la valorisation de polysaccharides naturels extraits de plantes disponibles au Cameroun comme potentiels supports d'encapsulation par séchage par atomisation. Plus spécifiquement il s'agit d'étudier dans un premier temps, l'influence des proportions en eau et en gomme indigène (*Grewia mollis*) lors de la pré-gélatinisation de l'amidon extrait de tubercules (Manioc et pomme de terre respectivement) sur les propriétés rhéologiques et de pompage afin d'identifier les formulations adaptées au séchage par atomisation. Puis, dans un second temps, pour les compositions adaptées, d'étudier l'influence des proportions en eau et en gomme sur le séchage par atomisation des solutions d'amidons pré-gélatinisés.

Sur la base de la littérature et des essais préliminaires, la méthodologie des surfaces de réponses par un plan composite centré a été mise en œuvre. Les deux variables indépendantes étaient : le rapport gomme/amidon ($2 - 8 \text{ g}_{\text{gomme}}/100 \text{ g}_{\text{amidon}}$) et la teneur en matière sèche dans la suspension à gélatiniser ($8 - 12 \text{ g}_{\text{Matière sèche}}/100 \text{ g}_{\text{suspension}}$). L'atomiseur de laboratoire Buchi (Mini Spray Dryer B-290) a été utilisé pour les différents essais de pompage et de séchage. Pour les deux amidons étudiés, il existe une interaction positive entre la teneur en matière sèche de la suspension et le rapport gomme/amidon (Fig. 1). Comme prévu, l'augmentation de la matière sèche augmente la viscosité apparente (Fig. 1a) et diminue l'efficacité de pompage (Fig. 1b). Cependant, l'ajout de gomme permet d'abaisser la viscosité apparente et un pompage efficace de la solution. Afin d'étudier l'effet des deux variables sur le séchage de l'amidon pré-gélatinisé, des essais de séchage par atomisation ont été effectués pour quelques solutions sélectionnées à partir de l'étude précédente. Pour les mêmes conditions de séchage, l'activité de l'eau et la teneur en eau des produits séchés varient peu (Tab. 1). Cependant, pour la même teneur en matière sèche initiale, si la présence de gomme permet d'obtenir une poudre plus sèche, les fortes proportions en gomme dans la suspension contribueraient à diminuer le rendement en poudre.

En conclusion, en l'absence de mucilage de *G. mollis*, le séchage des suspensions d'amidon pré-gélatinisé n'est possible que pour des teneurs en matière sèche inférieures à 12%. L'ajout d'extrait de gomme de *G. mollis*, dans des proportions faibles (de l'ordre de 2 à 5%), favorise le pompage et donc le séchage de solutions d'amidons pré-gélatinisés plus concentrées. Le potentiel de ces solutions pour l'encapsulation reste à explorer.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLES LIBRES

Encapsulation, Amidon, Séchage par atomisation, Supports de séchage biosourcés

FIGURES

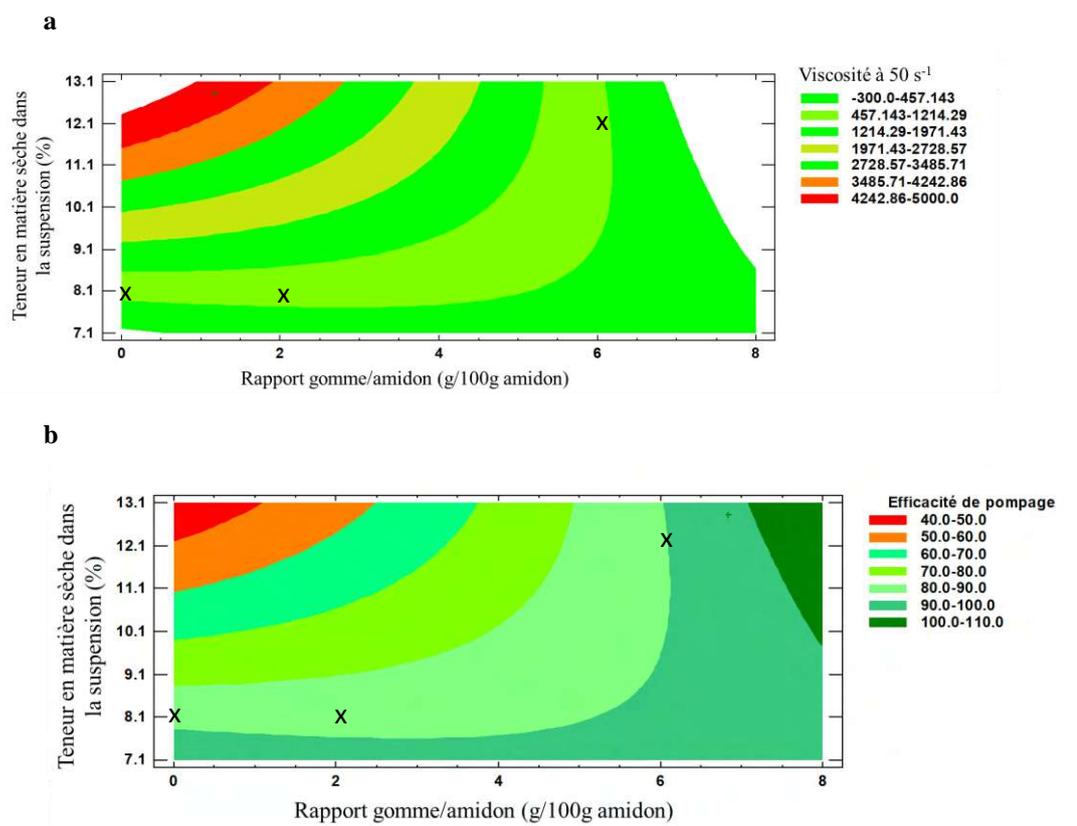


Fig. 1. Influence du rapport gomme/amidon et de la teneur en matière sèche sur la viscosité apparente (Pa.s) (a) et l'efficacité de pompage (%) (b) des suspensions d'amidon de pomme de terre pré-gélatinisé (x = points correspondant aux essais de séchage réalisés).

Tableaux

Tableau 1. Teneur en eau et activité de l'eau des poudres d'amidon pré-gélatinisé combiné à l'extrait de gomme de *Grewia mollis* obtenues par séchage par atomisation.

Amidon	Rapport en gomme/amidon et teneur en matière sèche dans la suspension	Activité de l'eau à 25°C (a _w)	Teneur en eau (g _{eau} /100 g _{matière sèche})
Manioc	0% et 8%	0,287±0,002	7,86±1,87
	6% et 12%	0,274±0,006	6,83±0,73
	2% et 8%	0,297±0,002	6,08±1,29
Pomme de terre	0% et 8%	0,263±0,001	7,61±1,08
	6% et 12%	0,230±0,017	5,70±0,42
	2% et 8%	0,224±0,004	4,61±1,41

RÉFÉRENCES

Kulicke, W.-M., Eidam, D., Kath, F., Kix, M., & Kull, A. H., 1996. Hydrocolloids and rheology: Regulation of visco-elastic characteristics of waxy rice starch in mixtures with galactomannans. *Starch*, 48: 105–114, doi.org/10.1002/star.19960480307

Murúa, P. B., Beristain G, C. I., & Martínez, B. F., 2009. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *Journal of Food Engineering*, 91(3): 380–386, doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.09.035

Pervaporation couplée à la condensation fractionnée pour la récupération d'acétate d'éthyle produit par voie microbienne

Pedro ARANA-AGUDELO¹, Ioan-Cristian TRELEA¹, Violaine ATHES¹ et Marwen MOUSSA¹

¹UMR SayFood, Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, France

violaine.athes_dutour@agroparistech.fr

RESUME

Introduction

L'acétate d'éthyle (AE) est un solvant très utilisé dans l'industrie, pour lequel la demande d'alternatives bio-sourcées à la production usuelle pétro-sourcée est croissante. La production d'acétate d'éthyle par voie microbienne en utilisant des levures telles que *K. marxianus* reste limitée du fait de la toxicité engendrée par cette molécule sur les microorganismes (par Löser *et al.* en 2014). La fermentation extractive est une stratégie prometteuse pour pallier cette problématique car l'acétate d'éthyle peut être extrait de manière continue pendant sa production. Dans ce contexte, la pervaporation organophile présente un intérêt pour la récupération sélective et continue d'acétate d'éthyle ainsi que d'autres molécules volatiles qui sont également produites lors de la fermentation.

Lors de la pervaporation, le perméat est récupéré sous forme vapeur et est ensuite condensé grâce à un système de pièges froids. Cette condensation peut être effectuée en un seul étage ou en plusieurs étages (condensation fractionnée). La condensation fractionnée est particulièrement intéressante dans le but de séparer différentes fractions liquides, chacune de composition différente, permettant d'enrichir certaines en composés ciblés. L'acétate d'éthyle et les autres molécules volatiles étant présentes dans le milieu de fermentation à de faibles concentrations (généralement $< 10 \text{ g L}^{-1}$), il est particulièrement intéressant de pouvoir fractionner un perméat obtenu très riche en eau.

Objectifs

Le principal objectif de ces travaux était de développer un modèle décrivant la pervaporation couplée à la condensation fractionnée pour la récupération d'AE, à partir de données expérimentales générées dans des conditions de composition et de température variables mimant de façon simplifiée le milieu de fermentation. L'objectif était également d'étudier les performances du procédé de pervaporation organophile via ces expérimentations, en générant des données originales pour la condensation fractionnée en faisant varier la température d'un des étages de condensation.

Méthodes

La membrane étudiée est une membrane en polydiméthylsiloxane (PDMS) avec une surface totale de 50 cm^2 . La pression en aval de la membrane est maintenue à 3 mbar grâce à une pompe à vide. L'alimentation, constituée de solutions aqueuses modèles de composition variable, est en recirculation dans le module membranaire, et maintenue à une température de 30°C , température de la fermentation. Les perméances de la membrane à l'AE ont été déterminées expérimentalement et utilisées pour le développement du modèle.

La condensation fractionnée a été également explorée en faisant varier la température d'un des étages de condensation. Elle a été mise en place avec deux condenseurs en série (C1 et C2). Le niveau de température du premier condenseur a été exploré dans la plage $[-80^\circ\text{C}, -10^\circ\text{C}]$, tandis que la température du second condenseur a été fixée à -80°C . Le schéma simplifié de l'installation est présenté sur la Fig. 1.A.

Le modèle mathématique développé était basé sur des bilans matière et s'exprime sous la forme d'équations différentielles ordinaires. L'équilibre multiphasique dans les condenseurs a été défini comme un problème de condensation flash résolu en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système multiphasique. Les simulations du modèle ont été faites sur MATLAB 2023b.

Résultats et discussion

Les résultats présentés sur la Fig.1.B ont été obtenus en utilisant des conditions proches aux conditions réelles de fermentation en alimentation (30°C et 1 g L⁻¹ d'acétate d'éthyle). D'après ces résultats, la quantité d'acétate d'éthyle condensée dans le condenseur C1 augmente au fur et à mesure que la température de ce condenseur diminue. A une température du C1 de -80°C, l'acétate d'éthyle est complètement condensé. Dans cette condition de condensation totale, le facteur de séparation est de l'ordre de 10². Ce résultat souligne l'intérêt de la pervaporation pour la récupération sélective de l'acétate éthyle. Avec la condensation fractionnée à deux étages, la fraction molaire d'acétate d'éthyle dans le condenseur C2 est maximale ($x_{AE}^{C2} = 0.96$) à -50°C. Le facteur de séparation calculé sur le deuxième étage est alors d'environ 10⁵, ce qui montre que l'acétate d'éthyle est condensé préférentiellement dans le C2. Marin *et al.* en 1997 ont obtenu des résultats expérimentaux similaires sur la condensation fractionnée d'un perméat constitué d'eau, d'éthanol et d'acétate d'éthyle, obtenu par pervaporation en utilisant des membranes en PDMS.

Le modèle développé a permis de prédire la concentration d'acétate d'éthyle lors de la pervaporation couplée à la condensation fractionnée. Ce modèle est un outil précieux pour le design et l'optimisation du procédé de récupération d'acétate d'éthyle à partir d'un milieu de fermentation contenant des mélanges complexes de molécules volatiles. Il apporte également des résultats importants dans l'objectif de développer un modèle du procédé intégré de fermentation extractive.

FIGURES

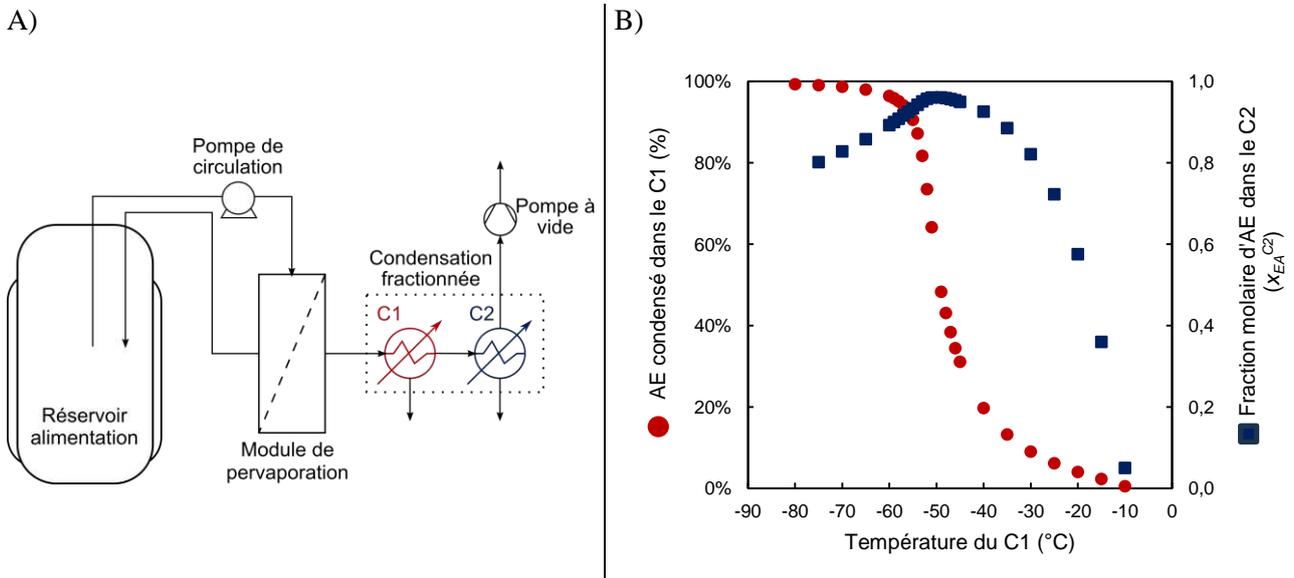


Fig. 1. A) Schéma de l'installation. B) Pourcentage d'acétate d'éthyle condensé dans le C1 et fraction molaire d'AE dans le C2 en fonction de la température du C1 calculés avec le modèle développé

MOTS-CLES DU THEME

bio procédés, bioraffinerie, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLÉS LIBRES

Pervaporation, COV, Organosélectivité, modélisation dynamique, équilibre multiphasique

RÉFÉRENCES

Löser, C., Urit, T. and Bley, T., 2014, Perspectives for the biotechnological production of ethyl acetate by yeasts, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98:5397-5415, <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-014-5765-9>.

Marin, M., Hammami, C. and Beaumelle, D., 1996, Separation of volatile organic compounds from aqueous mixtures by pervaporation with multi-stage condensation, *Journal of Food Engineering*, 28:225-238, [http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774\(96\)88325-7](http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774(96)88325-7).

Procédés physiques verts pour l'extraction de composés bioactifs à partir de peaux de pitaya (*Hylocereus purpusii*)

Feby CARMEN^{1,2}, Laurie BARTHE¹ and Christine FRANCES¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

²University of the Philippines Visayas, Miagao, Iloilo, 5023, Philippines

christine.frances@toulouse-inp.fr

RESUME

L'extraction de composés bioactifs à partir de déchets alimentaires et agricoles est l'une des stratégies explorées en vue d'une valorisation durable et efficace de la biomasse. Ces déchets sont principalement constitués des peaux, des graines et des pulpes des fruits et légumes, qui sont riches en composés bioactifs naturels exploités en tant que constituants essentiels des produits nutraceutiques. Il a été prouvé que ces composés ont des effets antioxydants, antidiabétiques, antimutagènes, anticancéreux, anti-inflammatoires et antimicrobiens. L'un des défis de la production de composés bioactifs à partir de la biomasse des fruits est le processus d'extraction qui dépend principalement du type de solvant utilisé. Les méthodes traditionnelles les plus courantes et considérées comme des techniques de référence sont la macération, l'extraction au soxhlet, l'ébullition et la distillation à la vapeur. Bien qu'il ait été montré que ces techniques facilitent l'extraction, elles présentent des limitations dues à l'utilisation de solvants nocifs, un temps d'extraction long et la production d'un grand volume de déchets chimiques nocifs. Les technologies émergentes qui améliorent la capacité d'extraction et la récupération des composés bioactifs, telles que l'extraction assistée par ultrasons (UAE), ont été étudiées plus récemment afin d'améliorer le rendement d'extraction, de réduire le temps d'extraction, d'abaisser la température et, enfin, d'utiliser un solvant aqueux pour une extraction plus écologique et plus sûre (Carmen et al, 2023).

Deux procédés physiques, à savoir l'extraction assistée par ultrasons (UAE) et le broyage en voie humide (SBM), ont été utilisés dans cette étude pour l'extraction de composés bioactifs à partir de peaux de fruits du dragon provenant de La Réunion.

Les paramètres UAE utilisés dans cette étude sont une basse fréquence (20 kHz), une amplitude de 25 % équivalente à une puissance de 30 W et une profondeur d'immersion de 1 cm pour une sonde de 35 mm. L'extraction par le procédé UAE a été réalisée dans un réacteur de 1 litre à une température n'excédant pas 38°C pendant une heure et a été comparée à la méthode conventionnelle d'extraction par macération réalisée sur des durées allant jusqu'à 24, voire 48 heures. Toutes les extractions ont été réalisées avec de l'eau et à température ambiante en vue d'une extrapolation à une échelle industrielle et en utilisant des morceaux de biomasse séchée de taille relativement élevée (1cm x 1cm).

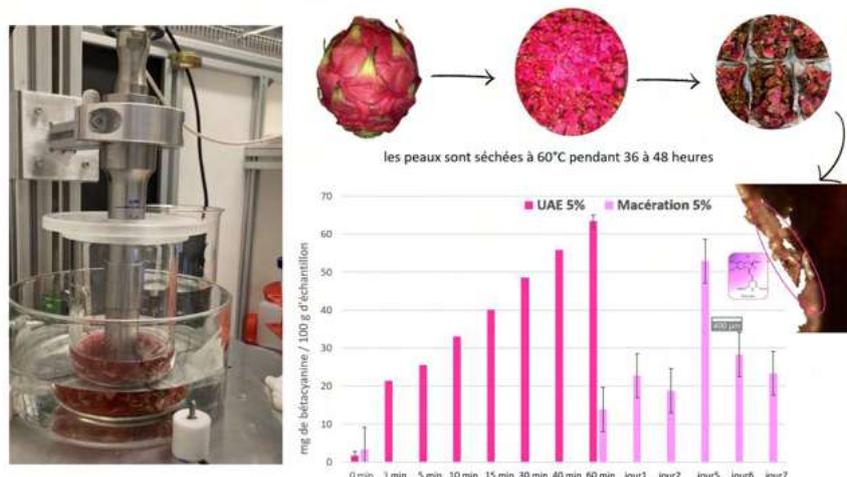


Fig. 1. Extraction assistée par ultrasons de bêtacyanine à partir de peaux de pitaya séchées et comparaison du taux de récupération par rapport aux méthodes conventionnelles d'extraction.

Une matière plus fine, obtenue après séchage et pre-broyage à l'aide d'un broyeur à boulets et tamisée entre 100 et 200 μm , a été utilisée pour les expériences de broyage (SBM) réalisées à l'aide d'un broyeur à billes agité de laboratoire (Labstar de Netzsch). Le broyage est réalisé sous température contrôlée avec des microbilles en oxyde de zirconium stabilisé à 95 % à l'yttrium (YSZ, ZrO_2) (Zirmil® Y de WAB-group). Initialement, 1,5 L de suspension est préparé par dispersion de la poudre dans de l'eau et maintenu sous agitation à 600 tr/min dans le réservoir d'alimentation en amont du broyeur qui fonctionne en mode recirculation. L'effet des paramètres opératoires, tels que la durée du broyage (jusqu'à 3 heures), la vitesse de l'agitateur (1000-3000 tr/min) et la taille des microbilles (0,8-1,0 mm) a été analysé.

La quantification de la bétacyanine a montré que l'UAE est cinq fois plus efficace pour libérer plus de bétacyanine en un temps plus court (1 heure) que la macération utilisant l'eau comme solvant, comme le montre la figure 1. Pour les composés phénoliques, hautement sélectifs aux solvants utilisés, une légère augmentation a également été observée avec l'UAE. L'extraction du sucre et de la pectine s'est également avérée plus rapide avec l'UAE, ce qui laisse entrevoir un rôle prometteur pour la valorisation des déchets de pitaya dans les applications alimentaires et pharmaceutiques. La figure 2 montre que le broyeur à billes agité est adapté pour l'extraction de la pectine et du sucre par rapport à la méthode conventionnelle de macération. Une double augmentation du rendement en pectine et en sucre a été observée après 3 heures de broyage.

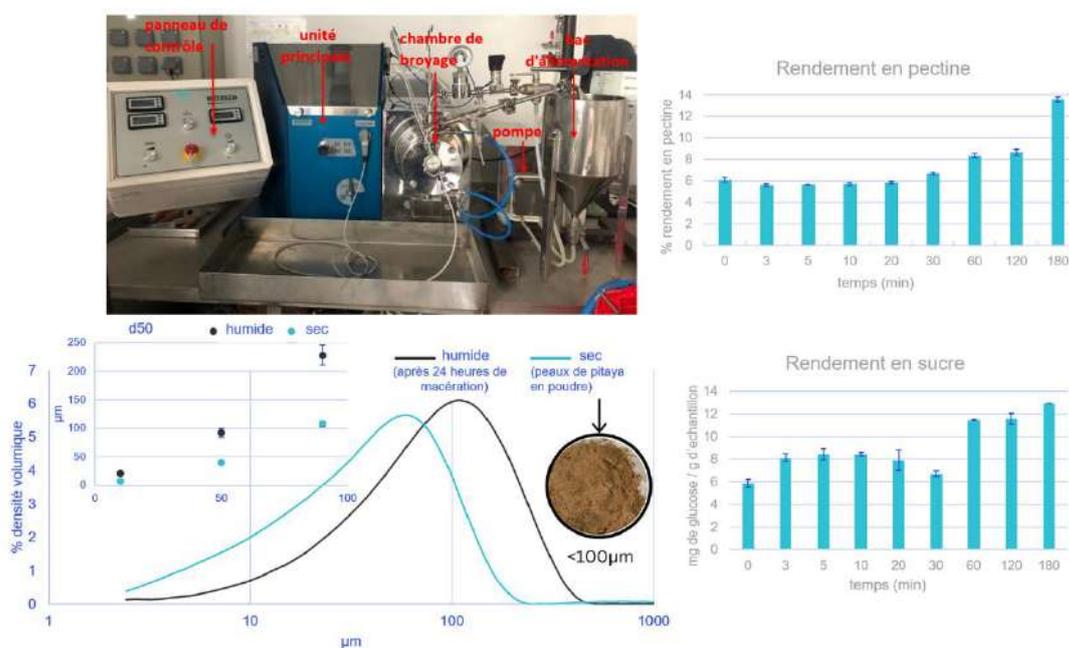


Fig. 2. Obtention de pectine et de sucre par nanobroyage en voie humide à partir de peaux de pitaya.

MOTS CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée

MOTS CLES LIBRES

Valorisation de la biomasse, procédés physiques d'extraction, composé bioactif, extraction assistée par ultrasons, broyage à billes agité

REFERENCES

Carmen F., Frances C., Barthe L., 2023, Trends on valorization of pitaya fruit biomass through value-added and green extraction technology – A critical review of advancements and processes, *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 138:339-354, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.06.014>.

Propriétés optiques d'os bovin d'abattoir comme indicateur de transformabilité et pour une valorisation de ce matériau à haute valeur ajoutée

Faustino WAHAIA^{1,2}, Irmantas KASALYNAS³, Mindaugas KARALIUNAS³, Andrzej URBANOWICZ³, Birger SEIFERT^{1,2}, Gintaras VALUSIS³ et Vincenza FERRARO⁴

¹*Institute of Physics, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile*

²*ANID – Millennium Science Initiative Program, Millennium Institute for Research in Optics (MIRO), Chile*

³*FTMC – Terahertz Photonics Laboratory, Centre for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania*

⁴*INRAE, QuaPA, France*

vincenza.ferraro@inrae.fr

RESUME

L'os est le sous-produit animal le plus abondant, en termes de poids et de volumes, principalement pour la filière bovine. En Europe, *ca.* 7.2 M ton/an d'os bovin, issu de la filière viande et lait, sont générés chaque année ; ces quantités s'élèvent à *ca.* 63 M ton/an au niveau mondial. Dans ce panorama, la France occupe une place d'ampleur, étant le premier pays pour l'élevage bovin-viande et deuxième pour le bovin-lait à l'échelle européenne ; elle génère *ca.* 1.1 M ton/an de ce type d'os, ce qui représente le 68 % des os toutes espèces animales confondues élevées pour l'alimentation humaine. Il s'agit d'un matériau extrêmement stable dans l'environnement naturel, où il peut perdurer intact pour des milliers d'années.

A l'heure actuelle, à l'échelle européenne, des valorisations des os à faible valeur ajoutée, ou palliatives, et dans des domaines peux innovants, sont mis en œuvre. L'os bovin est valorisé presque exclusivement pour la production de *pet-food*, pour lequel il est commercialisé à *ca.* 0.25 €/kg par les abattoirs/éleveurs. Après conversion, il retrouve une valeur de marché de 0.75-1.5 €/kg ; cependant, il n'apporte qu'une très faible valeur nutritionnelle compte tenu du fait que le tissu osseux a des fonctions structurelles et mécaniques exclusivement. L'utilisation pour l'alimentation d'animaux de rente et les poissons reste interdite en Europe tout comme l'épandage direct des poudres d'os sur les sols pour la fertilisation. De ce fait, une quantité importante d'os d'abattoir est aussi exportée, principalement vers l'Asie. La restante quantité doit être évacuée, avec des coûts de 0.15-0.20 €/kg, puis transformée/éliminée d'accord avec les règlements en vigueur (Karlis et al., 2024).

Des valorisations innovantes pour des produits biosourcés et à plus haute valeur ajoutée sont néanmoins possibles grâce aux propriétés mécaniques, thermiques, électriques et biologiques de l'os (Currey, 2008; Ferraro, 2023; Stievano et al., 2021). Il est un matériau composite, constitué par *ca.* 60 % de matière minérale et principalement phosphate de calcium sous forme d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), et par *ca.* 30 % de matière organique représentée par du collagène de type I à 90-95 %, ainsi que par des protéoglycanes, glycoprotéines et d'autres protéines à haute valeur biologique. Pour exploiter son potentiel, une compréhension de sa variabilité est indispensable pour cibler une ou plus applications et pour mettre au point des procédés d'extraction optimisés, car, si la composition chimique de l'os reste presque invariée, sa structure, articulée sur 5 niveaux allant de l'échelle nanométrique à celle macroscopique, peut varier avec certains facteurs biologiques et en particulier avec l'âge de l'animal et l'anatomie du tissu osseux lui-même.

Dans cette étude, des os – fémurs et tibias – de bovins adultes (femelles), âgés de 93, 99, 100, 118 et 120 mois à l'abattage, de race mixte (viande et lait, code national n°39) représentant la majorité du cheptel national, et issus de l'agriculture biologique, ont été étudiés par spectroscopie térahertz dans le domaine temporel (THz-TDS), à travers laquelle les propriétés optiques, index de réfraction (IR) et coefficient d'absorption (α), de chaque os ont été déterminées. Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée afin de visualiser le regroupement/similitudes des os selon l'âge et l'anatomie ; les propriétés optiques ont été mis en relation avec l'extractibilité de la matière organique et minérale de l'os, selon le procédé reporté par Ferraro (2023).

L'analyse a démontré que, d'un point de vue statistique, fémur et tibia représentent deux clusters différents et que le cluster des tibias est plus homogène que celui des fémurs. L'âge représente *ca.* 27 % de la variabilité totale au tant que l'anatomie en représente *ca.* le 68 % (Fig. 1). L'IR augmente avec l'âge pour les deux anatomies au tant que le α diminue avec ce facteur ; les changements sont plus évidents pour le fémur (Tableau 1). Le IR corrèle positivement avec l'extractibilité de la phase minérale de l'os ; à travers le même procédé d'extraction, un rendement plus élevé sera obtenu d'un fémur adulte plus âgé par rapport au plus jeune, et encore plus par rapport aux tibias du même âge. Au contraire, le α corrèle positivement avec l'extractibilité de la matière organique, et en particulier du collagène, principalement à partir des tibias (Fig 1, droite), pour

lesquels le α est inférieur par rapport aux fémurs (Table 1). Cette étude permet de conclure que les deux clusters d'os peuvent être valorisés différemment, maximisant, ainsi, leur potentiel. Plus de recherches seront réalisées afin de comparer des os de différentes âges biologiques (adulte – vs – jeune/âgé) et différentes anatomies (os long – vs – court/plat), tout en considérant le panorama national/européen des gisements d'os d'abattoir.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, déchets

MOTS-CLES LIBRES

Sous-produits animaux, os, propriétés optiques, variabilité

Tableau 1. Index de réfraction et coefficient d'absorption (α) pour les os analysés, à la fréquence de 1 THz

Âge (mois)	Index de Réfraction		Coefficient d'absorption (α)	
	Fémur	Tibia	Fémur	Tibia
93	2.005	2.008	9.72	9.36
99	2.011	2.015	9.64	9.14
100	2.013	2.015	9.56	9.12
118	2.023	2.013	9.58	9.05
120	2.027	2.019	9.59	9.18

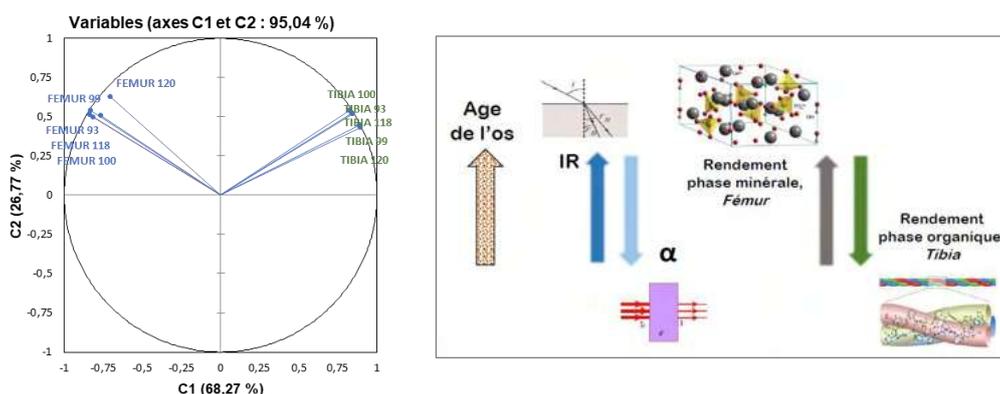


Fig. 1. ACP (à gauche) et relation entre l'âge des os, leur index de réfraction (IR) et coefficient d'absorption (α), et le rendement d'extraction en phase organique et minérale des os (à droite)

La variabilité des biomasses (animales mais aussi végétales), souvent considérée comme un frein pour une valorisation à haute valeur ajoutée, et à un usage en cascade, a été très peu étudiée. La recherche fondamentale sera indispensable pour identifier le potentiel spécifique de chaque cluster et la mise en œuvre de procédés.

RÉFÉRENCES

- Currey, J. (2008). The structure and mechanical properties of bone. In *Bioceramics and their Clinical Applications*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, <https://doi.org/10.1533/9781845694227.1.3>.
- Ferraro, V. (2023). Valorisation d'os bovin d'abattoir : un nouveau procédé pour des applications à plus haute valeur ajoutée. Rencontre du réseau *Carnot Qualiment*, 10 octobre 2023, Paris, France.
- Karlis, P., Presicce, F., Giner-Santonja, G., Brinkmann, T., Roudier, S. (2024). Best Available Techniques (BAT) reference document for the slaughterhouses, animal by-products and edible co-products industries. *European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau*. European Commission.
- Stievano, L., de Meatza, I., Bitenc, J., Cavallo, C., Brutti, S., Navarra, M.A. (2021). Emerging calcium batteries. *Journal of Power Sources*, 482:228875, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228875>.

Purification de la lignine kraft issue de la liqueur noire par ultrafiltration en vue de sa valorisation par dépolymérisation biologique

Florian TEUFFO¹, Clément DUMONT², Tiphaine RICHARD², Gérard MORTHA³, Renato FROIDEVAUX¹ et Loubna FIRDAOUS¹

¹Nord, UMRT BioEcoAgro, Equipe Biotransformation/Biocatalyse et Enzymes, Université de Lille, France

²Nord, Icam-UCCS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France

³Isère, LGP2, Institut de Technologie de Grenoble

florian.teuffo@univ-lille.fr

RÉSUMÉ

Dans le contexte de la valorisation de la biomasse, la lignine se positionne comme la principale matière première renouvelable, composée d'unités aromatiques. La structure polymérique de la lignine est extrêmement hétérogène, constituée de motifs aromatiques de type phénylpropane, tels que le *p*-hydroxyphényl (unité H), le guaiacyl (unité G) et le siringyle (unité S)(1). Plusieurs voies de valorisation de la lignine existent, mais ces dernières années, la dépolymérisation enzymatique a suscité un intérêt particulier en vue d'obtenir des synthons aromatiques. Ces produits issus de la dépolymérisation trouvent des applications variées au sein des industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, entre autres(2). La lignine est générée en tant que sous-produit dans les industries papetières, avec une production annuelle d'environ 70 millions de tonnes(3). Cette lignine est initialement présente dans une solution aqueuse appelée liqueur noire, qui renferme encore des résidus de cellulose, d'hémicelluloses, ainsi que des produits tels que des sucres, des monomères et des dimères de phénols, etc. Pour valoriser la lignine par dépolymérisation enzymatique, des étapes de purification sont nécessaires afin de se débarrasser des impuretés. De plus, une caractérisation structurale de la lignine doit être menée afin d'évaluer l'influence des procédés de purification.

Il existe plusieurs méthodes de purification de la lignine issue de la liqueur noire, notamment la purification par voie acide, par voie enzymatique et la purification par procédés membranaires qui est une alternative intéressante par rapport aux deux autres en raison son efficacité pour la séparation de la lignine. Dans ce travail, deux types de matériaux membranaires comparés, le polyéther-sulfone (PES) et la cellulose régénérée (RC), et trois seuils de coupure (30 kDa, 10 kDa et 5 kDa) ont été étudiés en vue de la purification de la lignine contenue dans une liqueur noire industrielle. Un criblage de ces membranes a été effectué afin d'évaluer leurs capacités de rétention de la lignine, des sucres et des polyphénols. Les résultats ont montré que toutes les membranes utilisées présentaient un taux de rétention de lignine supérieur à 95%, indépendamment du type de membrane (Figure 1). Pour les sucres, les membranes à base de cellulose régénérée (RC) ont montré des taux de rejet moyens de 70% (Figure 2), tandis que les membranes à base de polyéther-sulfones (PES) ont présenté des taux de 60% (Figure 3). Quant aux polyphénols, les membranes 5 kDa PES et RC ont affiché le taux de rejet le plus élevé, atteignant 60%. Les taux élevés de rejet de la lignine ne pouvant s'expliquer par la taille de la lignine issue du procédé kraft de qui a une taille comprise entre 1-3 kDa(4), nous avons formulé l'hypothèse que la lignine pourrait contenir encore des sucres greffés à sa structure ce qui pourrait être à l'origine des taux de rejet importants obtenus. Pour cela, une caractérisation structurale de la lignine, par RMN a été réalisée. Cette dernière, a confirmé que la lignine contenue dans la liqueur noire renferme effectivement des polysaccharides greffés à sa structure. Par ailleurs, un traitement acide suivi d'une ultrafiltration (préciser seuil de coupure et matériau membranaire) a été réalisé sur la liqueur noire. Des taux de rétention de 67% et 98% ont été obtenus avec les seuils de coupure de 10 kDa et 5 kDa, respectivement. Ces résultats permettent de conclure que l'ultrafiltration de la lignine dans la liqueur noire est influencée par la présence de polysaccharides encore greffés à sa structure, et aux phénomènes de colmatage. En effet, même avec un seuil de coupure de 10 kDa, une rétention significative de 67% de la lignine par la membrane a été observée.

MOTS-CLÉS

Liqueur noire, lignine, ultrafiltration membranaire.

FIGURES

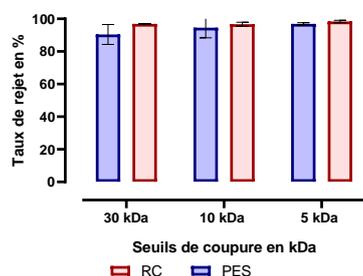


Fig. 1. Taux de rejet de la lignine en fonction du type de membrane

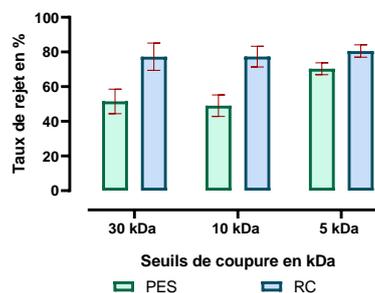


Fig. 2. Taux de rejet des sucres en fonction du type de membrane membranes

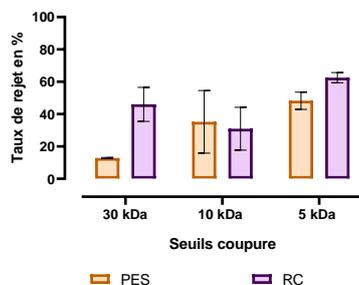


Fig. 3. Taux de rejet des sucres en fonction du type de membranes

RÉFÉRENCE

1. Mandlekar N, Cayla A, Rault F, Giraud S, Salaün F, Malucelli G, et al. An Overview on the Use of Lignin and Its Derivatives in Fire Retardant Polymer Systems. In 2018.
2. O'Donohue M. La biomasse, simple source d'énergie ou source de matières premières renouvelables? 2013;
3. Satheesh Kumar MN, Mohanty AK, Erickson L, Misra M. Lignin and Its Applications with Polymers [Internet]. American Scientific Publishers; 2009 [cité 26 juin 2023]. Disponible sur: <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jbmb/2009/00000003/00000001/art00001;jsessionid=d0105bcjsnkn.x-ic-live-01>
4. Pla F. Vapor Pressure Osmometry. In: Lin SY, Dence CW, éditeurs. Methods in Lignin Chemistry [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer; 1992 [cité 28 juin 2023]. p. 509-17. (Springer Series in Wood Science). Disponible sur: https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_36

Purification de la sinapine issue des effluents de production de protéines de colza en utilisant des résines échangeuses de cations

Fatima Zahra KDAH¹, Romain KAPEL² et Arnaud AYMES³

¹LRGP-UMR CNRS 7274, Axe Génie des Produits, France

²LRGP-UMR CNRS 7274, Axe Génie des Produits, France

³LRGP-UMR CNRS 7274, Axe Génie des Produits, France

fatima-zahra.kdah@univ.lorraine.fr

RESUME

La sinapine est un composé phénolique qui possède des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et anti-inflammatoires [1, 2]. C'est également une source de noyaux phénolique intéressant pour la chimie biosourcée. Cette molécule est le composé phénolique majoritaire des tourteaux de colza [3]. Récemment, des procédés de production d'isolats de protéines de tourteaux de colza ont été proposés dans la littérature. Un procédé est actuellement en cours d'industrialisation. Les effluents de ce type de procédé sont riches en sinapine et autres composés phénoliques [4].

L'adsorption sur résines macroporeuses est le procédé le plus performant pour la capture de ces composés à partir d'extraits végétaux. Les résines apolaires ou légèrement apolaires sont le plus souvent utilisées à cet effet [4]. La désorption des polyphénols à partir de ces résines est généralement obtenue en utilisant des mélanges éthanol/eau, dans le but de réduire la polarité de la phase mobile et de faciliter l'élimination des composés phénoliques qui sont non polaires ou légèrement polaires [4]. L'inconvénient majeur de l'utilisation de ce type d'adsorbant est sa non sélectivité vis-à-vis des composés phénoliques et la difficulté de les séparer les uns des autres. Actuellement, la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est la seule méthode disponible pour séparer et purifier les composés phénoliques. Le coût de mise en œuvre de ce type de procédé n'est toutefois pas adapté aux applicatifs

Notre étude porte sur la purification de la sinapine à partir d'un effluent aqueux de production protéique de colza, en utilisant des résines échangeuses de cations faibles, dans le but de capturer sélectivement la sinapine (amine quaternaire chargé positivement sur une large gamme de pH). Différentes résines échangeuses de cations faibles ont été criblées en se basant sur les résultats du taux d'adsorption de sinapine, la cinétique et le taux de désorption à différents niveaux de pH. La cinétique de l'adsorption et les isothermes ont été modélisés et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés. Enfin, la composition de l'éluant ainsi que la méthode de désorption qui permettra d'obtenir la sinapine de haute pureté ont été identifiées.

Les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption de la sinapine et les isothermes suivaient respectivement le pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir sur ce type de résines. Cela signifie que les molécules de sinapine forment une monocouche à la surface de l'adsorbant, et que le phénomène de transport est globalement limité par le phénomène de diffusion intra-particulaire. Le processus d'adsorption était exothermique et spontané. Contrairement aux résines apolaires, l'adsorption se fait principalement sur des sites d'adsorption définis. Nous avons démontré que les interactions sinapine-résine sont faites soit par des liaisons ioniques uniquement ou par une association interaction ioniques – interactions hydrophobe avec la matrice de la résine. La désorption de la sinapine doit donc être effectuée à l'aide d'éthanol acidifié à 50 % (v/v).

L'adsorption de la sinapine sur la résine échangeuse de cations C106 à partir d'un effluent aqueux provenant de la production d'isolats de protéines de colza a montré un taux d'adsorption plus élevé que les résines apolaires classiques. La sinapine a été efficacement désorbée en utilisant de l'éthanol acidifié. Cependant, bien que neutres ou chargés négativement, d'autres polyphénols (acides sinapiques et dérivés) sont également adsorbés sur les résines échangeuses de cations par des interactions hydrophobes. La fraction éluée a ensuite été faiblement enrichie en sinapine comme observé avec des résines apolaires. Une élution en deux étapes utilisant 50% d'éthanol v/v dans l'eau et de l'éthanol acidifié a permis d'obtenir une fraction de sinapine hautement purifiée (98,85% ± 0,03%) associée à un rendement de purification élevé (63,31% ± 1,16%). À

notre connaissance, une telle pureté de sinapine biosourcée est rapportée pour la première fois. L'adsorption du sinapine à partir de ce type d'effluent sur colonne doit être étudiée afin de maximiser la productivité et la valorisation de ce type d'effluent.

MOTS-CLES DU THEME

Bioprocédés, valorisation, biosourcée.

MOTS-CLES LIBRES

Sinapine, composés phénoliques, colza, purification, adsorption.

FIGURES

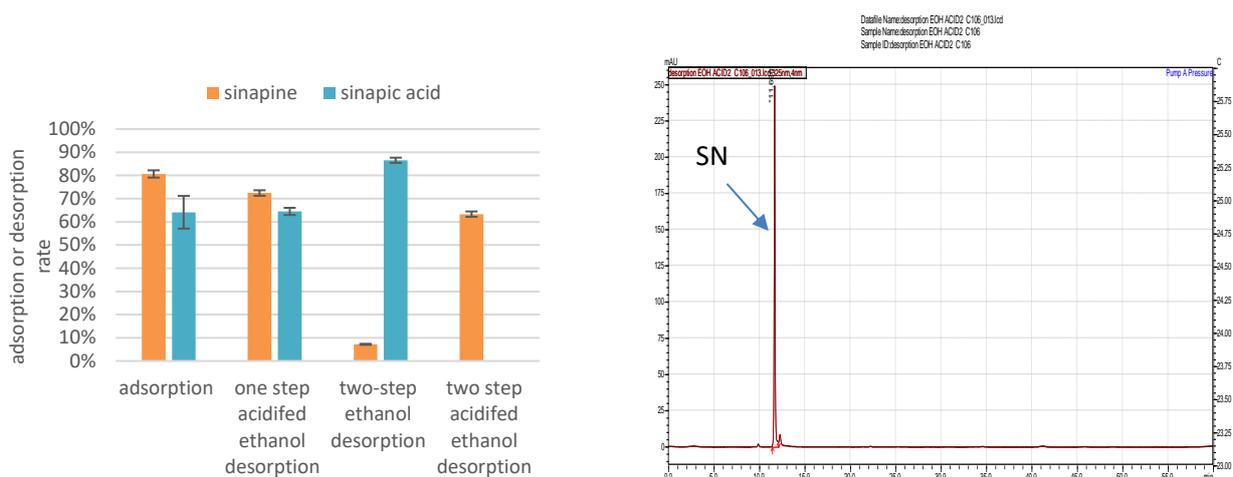


Fig. 1 Adsorption sur résine C106 et désorption en une et deux étapes de sinapine et d'acide sinapique de l'effluent aqueux de colza. Chromatogramme HPLC à 325nm de la fraction de sinapine après élution en deux étapes.

REFERENCES

- [1] Mouterde, Louis M. M., Aurélien A. M. Peru, Matthieu M. Mention, Fanny Brunissen, et Florent Allais. « Sustainable Straightforward Synthesis and Evaluation of the Antioxidant and Antimicrobial Activity of Sinapine and Analogues ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68, no 26 (1 juillet 2020): 6998 7004. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c02183>.
- [2] Boulghobra, Doria, Pierre-Edouard Grillet, Mickaël Laguerre, Mathieu Tenon, Jérémy Fauconnier, Pascale Faça-Berthon, Cyril Reboul, et Olivier Cazorla. « Sinapine, but Not Sinapic Acid, Counteracts Mitochondrial Oxidative Stress in Cardiomyocytes ». *Redox Biology* 34 (juillet 2020): 101554. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2020.101554>.
- [3] Ivanova, Petya, Hristo Kalaydzhiev, Turid Rustad, Cristina Silva, et Vesela Chalova. « Comparative Biochemical Profile of Protein-Rich Products Obtained from Industrial Rapeseed Meal ». *Emirates Journal of Food and Agriculture* 29, n° 3 (2017): 170. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-11-1760>.
- [4] Le, Tuong Thi, Xavier Framboisier, Arnaud Aymes, Armelle Ropars, Jean-Pol Fripiat, et Romain Kapel. « Identification and Capture of Phenolic Compounds from a Rapeseed Meal Protein Isolate Production Process By-Product by Macroporous Resin and Valorization Their Antioxidant Properties ». *Molecules* 26, no 19 (27 September 2021): 5853. <https://doi.org/10.3390/molecules26195853>.

Séchage de fruits par jets d'air impactants : cinétiques de déshydratation

Virginie BOY¹, Nabil ENNAHLI^{1,2}, Sylvain BEUZET¹, Lahcen HSSAINI³,
Hafida HANINE² et Jean-Louis LANOISELLÉ¹

¹Univ. Bretagne Sud, UMR CNRS 6027, IRDL, France

²Univ. Sultan Moulay Slimane, Faculté des Sciences et Techniques, Laboratoire des Bioprocédés et Bio-interfaces, Maroc

³Institut National de Recherche Agronomique (INRA), Maroc

virginie.boy@univ-ubs.fr

RESUME

Défini comme un transfert couplé d'énergie et de matière, le séchage est l'un des principaux procédés de conservation des denrées alimentaires pour augmenter leurs capacités de stockage, de commercialisation et d'utilisation. L'opération unitaire de séchage est donc un moyen de valoriser les agro-ressources. Par ailleurs, la demande croissante en procédés de plus en plus efficaces et rapides, conduit à innover en termes de procédés. Dans ce but, un procédé de séchage par jets d'air impactants a été récemment développé (Boy *et al.* 2021). Ce procédé fonctionne avec des vitesses élevées d'écoulement d'air (10 à 80 m s⁻¹) qui frappent brutalement la surface du produit ce qui permet de réduire les temps de séchage sans nécessairement utiliser des niveaux de température élevés (Xiao et Mujumdar 2018). De plus, l'optimisation du procédé thermique a un double intérêt économique en limitant, d'une part, la consommation énergétique et, d'autre part, en réduisant les pertes alimentaires. Trois fruits délicats à sécher ont été sélectionnés (la figue, la cerise et l'abricot). La connaissance, y compris empirique, des relations entre les paramètres de séchage (température et vitesse d'air) et la qualité finale du produit (composition biochimique, qualité nutritionnelle, activité enzymatique, couleur, texture et analyse sensorielle) est l'enjeu majeur de cette étude.

Deux variétés de figes (*Ficus Carica L.*) Bursa Siyahi et Violette de Solliès, originaires respectivement de Turquie et de France, ont été étudiées. Les fruits à maturité ont été préparés selon trois formes commerciales (fruits entiers, demi-lobes et tranches longitudinales) qui tiennent compte de la complexité et de l'hétérogénéité du matériel végétal. Les fruits ont ensuite été séchés en monocouche avec une charge initiale de 0,49 ± 0,01 kg m⁻² dans un prototype de sécheur à jets d'air impactants (CIMS, Sablé-sur-Sarthe, France) à 70°C et 40 m s⁻¹. La masse de matière sèche a été mesurée par étuvage à 105 ± 1°C pendant 24 heures.

La Fig. 1 présente l'humidité en base sèche de la figue fraîche au cours du séchage. L'humidité initiale en base sèche est de 7,0 ± 0,3 kg kg⁻¹ pour la figue entière, 6,7 ± 0,6 kg kg⁻¹ pour le demi-lobe et 5,6 ± 0,6 kg kg⁻¹ pour la tranche. Les humidités en base humide correspondantes sont de 87,4 ± 0,5 %, 87,0 ± 1,0 % et 84,7 ± 1,3 %, respectivement. D'après la littérature, l'humidité initiale de la figue entière (variété Bursa Siyahi) est de 81,4 ± 1,1 % (Kamiloglu et Capanoglu 2015). La Commission Économique des Nations Unies pour l'Europe supervise la norme de commercialisation et le contrôle de la qualité commerciale des figes séchées (CEE-ONU DDP-14). Cette norme indique que les figes sèches produites pour la consommation directe doivent avoir une humidité inférieure à 0,35 kg kg⁻¹ pour les figes non traitées (Desa *et al.* 2019). Pour les tranches, l'humidité diminue fortement au début du séchage ce qui résulte de l'exposition directe de la chair aux jets d'air (Fig. 1). Cette décroissance est moins prononcée pour les demi-lobes puis pour le fruit entier en raison de la présence d'une peau épaisse. Le temps de séchage nécessaire pour atteindre l'humidité résiduelle est de 70 min pour les tranches, 360 min pour les demi-lobes et d'un temps supérieur à 420 min pour les figes entières (temps exact non mesuré). Selon l'étude réalisée par Xanthopoulos *et al.* (2007) sur les figes entières (variété Tsapela) séchées à l'aide d'une pompe à chaleur en cycle fermée, le temps de séchage varie entre 1 380 min (23 h) à 60°C et 3 m s⁻¹ et 3 198 min (53,3 h) à 47,2°C et 2,0 m s⁻¹ pour atteindre une humidité inférieure à 0,43 kg kg⁻¹.

Les résultats présentés dans cette étude expérimentale permettent d'évaluer le temps de séchage de la figue de la variété Bursa Siyahi préparée selon trois formes (fruits entiers, demi-lobes et tranches longitudinales). Les résultats obtenus font apparaître d'importantes différences sur les cinétiques de séchage. Les vitesses de séchage seront calculées afin de distinguer les différentes phases lors du séchage. La modélisation de ces résultats permettra d'identifier la diffusivité de l'eau et ainsi de caractériser les cinétiques de séchage de la figue séchée selon les trois formes étudiées. Des traitements par blanchiment/conservateurs seront envisagés afin d'améliorer les performances de l'opération. Le procédé envisagé est un séchoir de type solaire et est destiné à être implanté au Maroc (Hssaini *et al.* 2021).

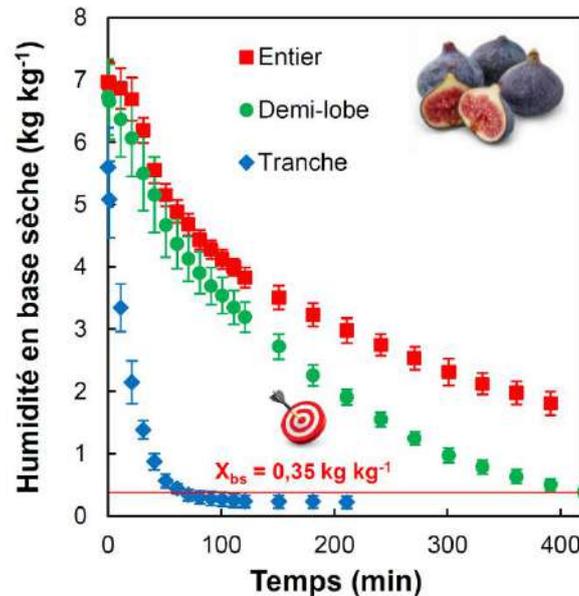


Fig. 1. Évolution de l'humidité en base sèche de la figue fraîche (variété Bursa Siyahi) selon trois formes (fruit entier, demi-lobe et tranche) au cours du séchage à 70°C et 40 m s⁻¹

MOTS-CLES DU THEME AGRO & BIO-RESSOURCES

Génie des procédés pour l'alimentaire, bio-procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Convection forcée, figue, jet libre, optimisation, procédé de séchage à air chaud.

RÉFÉRENCES

- Boy, V., Mlayah, S., Giblaine, M., Lemée, Y. and Lanoisellé, J.-L., 2021, A Case Study of Turbulent Free Jet Flows Issuing from Rectangular Slots on Process Performances and Quality of Hot-Air-Dried Apple, *Processes* 9:1900, <https://doi.org/10.3390/pr911900>
- Desa, W.N.M., Mohammad, M. and Fudholi, A., 2019, Review of Drying Technology of Fig, *Trends in Food Science & Technology* 88:93-103, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.03.018>
- Hssaini, L., Ouaabou, R., Hanine, H., Razouk, R. and Idlimam, A., 2021, Kinetics, Energy Efficiency and Mathematical Modeling of Thin Layer Solar Drying of Figs (*Ficus carica* L.), *Scientific Reports* 11:21266, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00690-z>
- Kamiloglu, S., Capanogly, E., 2015, Polyphenol Content in Figs (*Ficus carica* L.): Effect of Sun-Drying, *International Journal of Food Properties* 18:521-535, <https://doi.org/10.1080/10942912.2013.833522>
- Xanthopoulos, G., Oikonomou, N. and Lambrinos, G., 2007, Applicability of a Single-Layer Drying Model to Predict the Drying Rate of Whole Figs, *Journal of Food Engineering* 81:553-555, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.11.033>
- Xiao, H.W., Mujumdar, A.S., *Drying Technologies for Foods: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2018, p. 789

Synthèse d'un bio-additif pro-cétane par nitration : modélisation et estimation des paramètres cinétiques

Kyllian NEVEU, Laurent BALLAND, Imed BEN TALOUBA, Nicolas BRODU et Nordine MOUHAB

Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, Normandie Univ, LSPC UR 4704, F 76000 Rouen, France

kyllian.neveu2@univ-rouen.fr

RÉSUMÉ

Dans un monde où les quantités de CO₂ rejetées augmentent, scientifiques et chercheurs tentent de mettre au point des solutions pour limiter la pollution. Parmi elles, la synthèse d'additifs pro-cétanes est une solution pour augmenter l'efficacité de la combustion des moteurs diesel, cause principale de la pollution due au secteur routier. Le 2-EthylHexy Nitrate (2-EHN) obtenu par nitration de l'iso-octanol (dérivé du pétrole) est aujourd'hui le principal produit utilisé comme additif pour le diesel et il permet une augmentation du 6,5 point du nombre de cétane.

Des travaux de recherche précédents effectués par Diop et al. (2019) et Ben Talouba et al. (2024) ont permis de synthétiser un substitut bio sourcé à l'EHN via la nitration d'une huile végétale transestérifiée (oléate de méthyle OM, 150 g) en milieu hétérogène liquide/liquide. Deux agents de nitration sont utilisés, le mélange sulfonitrique SN (30%_{mas} HNO₃ / 70%_{mas} H₂SO₄, 144 g ajoutés à 4 g/min) et le nitrate d'acétyle NA (28%_{mas} HNO₃ / 72%_{mas} C₄H₆O₃, 205 g ajoutés à 12 g/min). La nitration s'effectue en mode semi-batch sur la gamme de température [10°C ; 50°C]. Cette étude a montré que la quantité de chaleur dégagée par la réaction est fonction de l'agent utilisé. Un modèle chimique (voir système 1) a été proposé et le comportement thermique du milieu réactionnel a été modélisé en considérant le milieu réactionnel pseudo homogène. Dans ce travail pour améliorer la modélisation du comportement thermique du milieu réactionnel, l'hétérogénéité du milieu réactionnel est prise en compte. Le transfert de l'oléate de méthyle de la phase organique vers la phase aqueuse, zone réactionnelle, utilise le modèle du double film de Whitman.

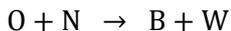
Les molécules synthétisées par la réaction de nitration ont pu être identifiées via spectrométrie de masse à ionisation électrospray et quantifiées en couplant des analyses GCMS avec étalon interne et la méthode de Wijs. Le produit nitré (PN) est composé de 3 molécules (A, B et C) différentes (cf Tableau 1). Ainsi, un modèle chimique pour les réactions de synthèse est proposé :

Réactions de synthèse

Lois de vitesse

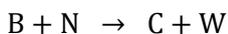


$$r_1 = k_1[O][N]$$



$$r_2 = k_2[O][N]$$

Système 1



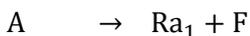
$$r_3 = k_3[O][N]$$

Où W représente l'eau, N l'acide nitrique (HNO₃) et F le groupe NO₂.

Des analyses microcalorimétriques en DSC et en ARC du mélange PN/SN ont mis en évidence que les molécules A, B et C subissent des réactions de décomposition exothermiques et selon un mécanisme autocatalytique. Le modèle cinétique proposé pour ces réactions s'appuie sur celui de la décomposition du 2-EHN par Bornemann et al. (2002) avec l'apparition de radicaux issus du produit nitré.

Réactions de décomposition

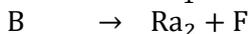
Lois de vitesse



$$r_{d1} = k_{d1}[A]$$



$$r_{d1'} = k_{d1}[A][F]$$



$$r_{d2} = k_{d2}[B]$$

Système 2



$$r_{d2'} = k_{d2}[B][F]$$



$$r_{d3} = k_{d3}[C]$$



$$r_{d3'} = k_{d3}[C][F]$$

Une étude complémentaire a été menée pour déterminer le coefficient de transfert de matière de l'oléate de méthyle. Pour cela, un suivi de la concentration en palmitate de méthyle (OM sans double liaison) a été effectué

par UV visible en phase aqueuse (mélange SN : 30%_{mas} HNO₃ / 70%_{mas} H₂SO₄) et en phase organique. La modélisation de l'évolution de la puissance totale dégagée et consommée par les réactions a pu être effectuée (cf. Fig. 1) ainsi que l'estimation des paramètres cinétiques des 2 systèmes.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal, nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet.

MOTS-CLÉS LIBRES

Nitration, calorimétrie, modélisation, milieu hétérogène, cinétique.

FIGURES

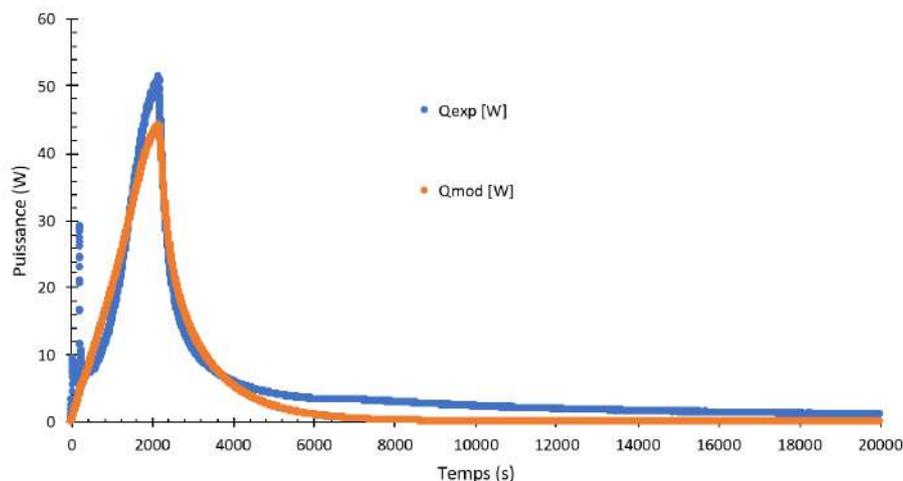


Fig. 1. Modélisation de la nitration de l'oléate de méthyle avec le mélange sulfonitrique à 25°C

Tableau 1. Molécules synthétisées par la réaction de nitration avec les radicaux formés par leurs décompositions

Molécules synthétisées	Radicaux
$C_{19}H_{35}NO_4$ Methyl-8-nitro oleate - A <div style="text-align: center;"> </div>	Ra_1 <div style="text-align: center;"> </div>
$C_{19}H_{37}NO_5$ Methyl-10-nitrate- 9-nitrostearate - B <div style="text-align: center;"> </div>	Ra_2 <div style="text-align: center;"> </div>
$C_{19}H_{36}N_2O_6$ Methyl-10-nitrate- 9-nitrostearate - C <div style="text-align: center;"> </div>	Ra_3 <div style="text-align: center;"> </div>

RÉFÉRENCES

A. Diop, I. Ben Talouba, L. Balland, N. Mouhab, Thermal characterization of a biodiesel nitration: Bio-additive's synthesis by calorimetric methods, *Thermochimica Acta* 673 (2019) 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.024>.

I. Ben Talouba, A. Diop, K. Neveu, L. Balland, N. Brodu, N. Mouhab, Nitration of biodiesel by acetyl nitrate: Kinetic study and chemical safety parameters, *Thermochimica Acta* 731 (2024) 179647. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179647>.

H. Bornemann, F. Scheidt, W. Sander, Thermal decomposition of 2-ethylhexyl nitrate (2-EHN), *Int J of Chemical Kinetics* 34 (2002) 34–38. <https://doi.org/10.1002/kin.10017>.

Technological evaluation of algae biomass (*Spirulina*) in combination with pea protein as a potential spray dried milk powder analog

Shaozong WU^{1,2}, Pauline FAZZINO¹ et Christelle TURCHIULI^{1,*}

¹ Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, France.

² Guangdong Provincial Key Laboratory of Food Quality and Safety, National-Local Joint Engineering Research Center for Processing and Safety Control of Livestock and Poultry Products, College of Food Science, South China Agricultural University, China.

*christelle.turchiuli@agroparistech.fr

RÉSUMÉ

Proteins are vital components of the human diet. In addition to animal-based protein, algae and plant proteins are exciting alternatives. Indeed, efforts to reduce the consumption of animal products are suitable for the environment since they can reduce greenhouse gas emissions. Also, due to the benefits in health, the European algae market was booming by around 43% from 2016 to 2023 and reached 1240 million euro in 2023 with a total worldwide value of 4810 million euro according to Mendes, MC in 2022. Meanwhile, developing alternative proteins will accelerate the promising algae market. The aim of this study was to explore the potential of algae biomass (*Spirulina*), rich in proteins, as a milk analog with plant protein fortification by pea protein. For convenient storage and handling, milk is more generally available in powder form. The study therefore focused on the production of algae-plant-based powder by spray drying as a substitute for traditional dairy powder.

Initially, a well-stable algae-plant-based emulsion was evaluated to obtain an ideal feed suitable for spray drying. Feed formulation was tailored by various ratio of pea protein to algae biomass. Besides, the feed was supplemented with sunflower or coconut oil to compare the effects of fat saturation on feed and powder. The feed emulsion characteristics, including droplet size, zeta potential, stability, and rheology, were examined in accordance with the feed formula. Then, the drying strategy was performed at a lab scale (BUCHI B290 mini spray dryer) and a semi-pilot scale (GEA Minor spray dryer). Meanwhile, the energy consumption during spray drying was compared. The obtained powders were characterized to identify the more efficient drying strategies for producing well-functioned algae powders by sustainable processing. The physicochemical characteristics of the obtained powder covered particle size distribution, density, flowability, microstructure, color, and rehydration steps.

This research work allowed identifying the suitable formulation and spray drying conditions for the production, at laboratory and semi-pilot scale, of powders with satisfying properties. It will help to control the particle formation and drying trajectory during spray drying experiment at larger scale. Finally, there should be some enlightening ideas from the black boxes on how to develop algae from feed to food and from feed to powder (Fig. 1).

REMERCIEMENTS

This research work is part of the ALGAPOW project (101067859-HORIZON-MSCA-2021-PF-01) funded by the European Research Executive Agency in the framework of Horizon Europe Marie Skłodowska-Curie Actions – Postdoctoral fellowship.

MOTS-CLÉS DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Séchage par atomisation, protéines alternatives, poudres, analogues de lait, microalgues

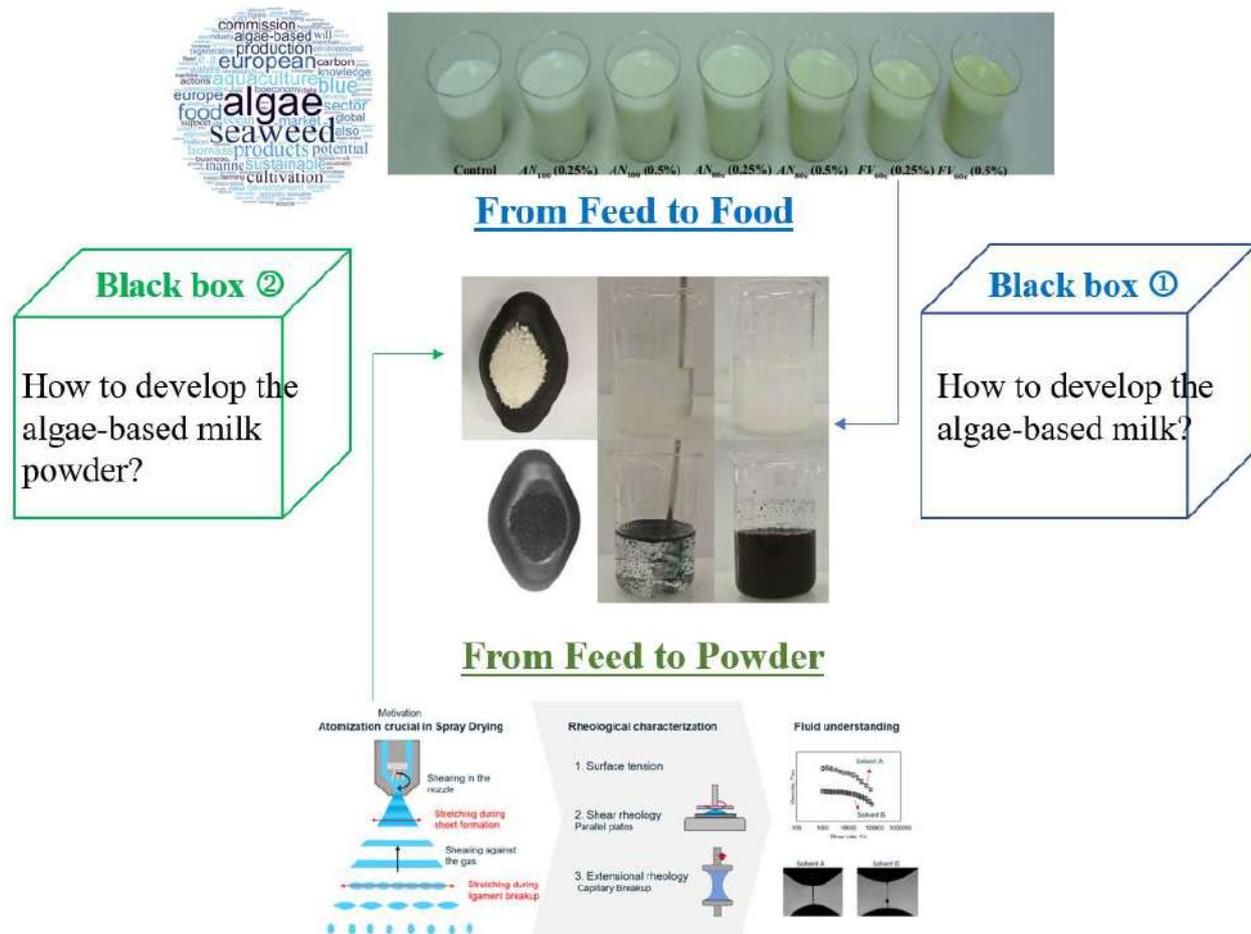


Fig. 1. Algae-plant-based powder for milk analog (adapted from Porfirio, T in 2021, Kuech, A in 2023 and O’Sullivan, AM in 2014)

RÉFÉRENCES

Kuech, A., Breuer, M., Popescu, I., *Research for PECH Committee – The future of the EU algae sector*, European Parliament, Policy Department for Structural and Cohesion Policies, Brussels, 2023, p. 49. Available online: [http://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document.html?reference=IPOL_STU\(2023\)733114](http://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document.html?reference=IPOL_STU(2023)733114)

Mendes, M. C., Navalho, S., Ferreira, A., et al., 2022, Algae as food in Europe: An overview of species diversity and their application, *Foods*, 11(13): 1871, <https://doi.org/10.3390/foods11131871>

O’Sullivan, A. M., O’Callaghan, Y. C., O’Grady, M. N., Waldron, D. S., Smyth, T. J., O’Brien, N. M., and Kerry, J. P., 2014, An examination of the potential of seaweed extracts as functional ingredients in milk, *International Journal of Dairy Technology*, 67(2), 182-193, <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12121>

Porfirio, T., Galindo-Rosales, F. J., Campo-Deano, L., Vicente, J. and Semiao, V., 2021, Rheological characterization of polymeric solutions used in spray drying process. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 158, 105650. doi:10.1016/j.ejps.2020.105650

Traitement des sargasses par carbonisation hydrothermale et production d'un biofilm de microalgues sur hydrochar.

Walid BLEL¹, Stéphane BOSTYN², Tasrine YOUSOUF³ et Pascale GILLON¹

¹GEPEA, Nantes Université, CNRS, ONIRIS, IMT, France

²ICARE, CNRS Université d'Orléans, France

³Capacités SA Nantes France

pascale.gillon@univ-nantes.fr

RESUME

Les échouements massifs de sargasses dans les Caraïbes induisent des nuisances importantes et présentent un impact économique, environnemental mais aussi de santé sur tous les territoires concernés (Berline et al 2020). Des travaux antérieurs (Davis et al 2000) ont montré que la principale contamination des sargasses est leur teneur en Arsenic à des taux moyens de 80 mg/kg de matière sèche (MS) incompatibles avec une utilisation sous forme d'amendement. L'étude d'un procédé de valorisation des sargasses nécessite de prendre en compte la présence de ce contaminant. Le procédé de carbonisation hydrothermale constitue un candidat potentiel à la valorisation (Sangare et al. 2021) avec l'hypothèse d'un transfert de l'arsenic de la biomasse à la phase aqueuse pendant le traitement. Il s'effectue sur matière humide en présence d'eau à températures élevées comprises entre 180 et 350°C et sous pression 40 bars. Il en résulte une solution aqueuse, un solide hydrochar et un gaz essentiellement constitué de CO₂. L'étude de valorisation des sargasses est constituée de deux parties : l'une concerne l'application de la carbonisation hydrothermale (HTC), la seconde est destinée à évaluer les potentialités des hydrochars comme supports de biofilm de microalgues. La biomasse étudiée a été fournie par l'entreprise HOLDEX environnement comprenant de la bagasse et des sargasses. Le dosage d'As par ICP-AES est effectué aux différentes étapes de traitement.

Les expériences de traitement hydrothermal HTC ont été effectuées sur des échantillons 100% bagasse et 100% sargasses dans des conditions similaires à des fins de comparaison. Les échantillons sont introduits dans le réacteur selon 10% MS et 90% eau. La température et le temps de résidence sont indiqués dans le tableau 1 qui comporte le rendement en solide (hydrochar), la chaleur spécifique du solide et la teneur en carbone organique de la phase aqueuse.

Tableau 1. Conditions HTC et rendement en hydrochar.

	100% Bagasse			100% Sargasse		COT mg/L
	Rendement massique	PCS MJ/kg	COT mg/L	Rendement massique	% As hydrochar	
180°C 2h	0,73	20,32	1105	0,61	13,62	15416
180°C 4 h	0,69	19,58	8450	0,52	15,55	16200
220°C 2h	0,65	22,71	9958	0,47	15,90	11025
220°C 4 h	0,61	22,41	11875	0,54	15,24	10488

Concernant la bagasse, on retrouve ici le comportement attendu d'une biomasse cellulosique. Nous observons un effet négatif de l'augmentation de température et de durée sur le rendement massique. Les résultats obtenus avec les sargasses illustrent la différence de composition et de structure de l'algue par rapport au déchet végétal de bagasse. Le rendement massique des sargasses est plus faible et le PCS est 30% inférieur à celui des bagasses. Une part importante du carbone passe en phase liquide d'où un rendement massique de biochar plus

faible. La présence de sels et éventuellement de sable qu'on retrouve dans la phase solide se traduit mécaniquement par une diminution du pouvoir calorifique de l'hydrochar.

La teneur en As de la sargasse séchée est de 53,45 mg/kgMS. Le traitement HTC à 200°C, 3H sous 40 bars conduit à une répartition As de 45% dans la phase aqueuse et 55% dans l'hydrochar ; correspondant à une concentration en As de 55,8 mg /kgMS dans l'hydrochar compte tenu du rendement ; teneur au-delà des limites autorisées pour amendement selon la norme NF U44-095 (Mai 2002).

La culture de microalgue *Chlorella Vulgaris* sur biochar vise à vérifier si les microalgues peuvent résister à la concentration en As présente dans le biochar et s'il est possible de développer un biofilm microalgal sur ce support. Les cultures ont été effectuées dans des erlenmeyers de 1 L sous agitation avec un barreau aimanté, durant 15 jours à 21°C, sous 75 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ en luminosité, dans un milieu de culture BBM. Les données de croissance de microalgues en fonction du support de biofilm sont reportées Fig. 1. Il est montré que toutes les conditions testées ont conduit à une croissance de microalgues même quand le support est l'hydrochar issu de 100% de sargasse.

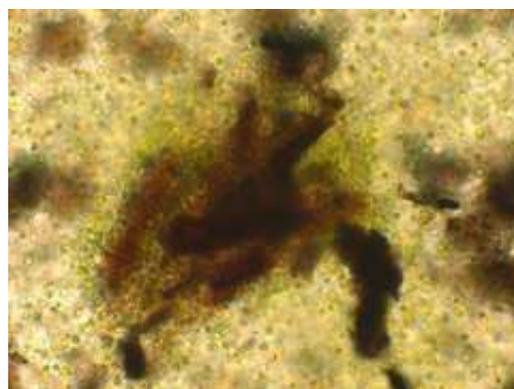
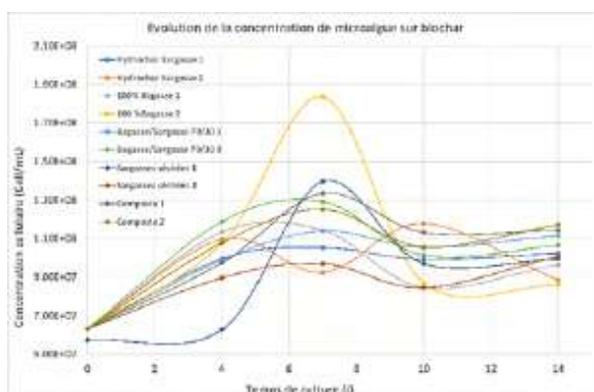


Fig. 1. Courbe de croissance des microalgues en suspension en présence de différents supports

Fig.2 Image au microscope d'un biofilm de microalgues sur biochar 100% sargasse

La mesure d'As a été effectuée sur un lot de Sargasse à 73 mg/kg MS. L'hydrochar de sargasse 100% est de 104 mgAs /kgMS alors que celui issu du traitement du mélange de Bagasse 70%/sargasse 30% présente un taux d'As de 19,2 mg /kgMS avec un transfert d'une partie de l'As dans la phase liquide. Après culture de microalgues l'As se retrouve réparti entre les 3 phases que sont le biofilm sur biochar, le milieu de culture et les microalgues. Pour une culture sur biochar de Sargasses initialement à 104 mg As /kgMS, l'As est retrouvé à des teneurs de 35,5- 18,7- 69,6 mg As/kgMS dans chaque phase respectivement.

MOTS-CLES DU THEME : AGRO & BIORESSOURCES

Nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet ; bioprocédés.

MOTS-CLES LIBRES

HTC, hydrochar, sargasse, Arsenic, biofilm de microalgues

RÉFÉRENCES

- Berline L., Ody A., Jouanno J., Chevalier C., André J.-M., Thibaut T., Ménard F. 2020 Hindcasting the 2017 dispersal of Sargassum algae in the Tropical North Atlantic. *Mar. Pollut. Bull.* 158: 111431. 10.1016/j.marpolbul.2020.111431
- Davis, T.A., Volesky B., Vieira R.H.S.F. 2000, *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res.*, 34:4270-4278. 10.1016/S0043-1354(00)00177-9
- Sangare D., Bostyn S., Moscossa-Santillan M., Belandria V., Gökalp I. 2021. Quantification and kinetic study of the main compounds in biocrude produced by hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology Reports*, 15:100770, <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100770>.

Valorisation d'un coproduit du lait d'amandes par l'extraction des molécules bioactives

Mariam TAHA¹, Jennifer SAMAILLIE¹, Sevser SAHPAZ¹, Nicolas BLANCHEMAIN², Céline RIVIERE¹
et Krasimir DIMITROV¹

¹ UMR-T 1158 BioEcoAgro INRAe, Institut Charles Violette, Université de Lille, France

² INSERM U1008 "Drug Delivery System and Biomaterials", Groupe de Recherche sur les Biomatériaux
Faculté de Médecine, Université de Lille, Lille, France

krasimir.dimitrov@polytech-lille.fr

RESUME

L'industrie agro-alimentaire produit des quantités non négligeables de déchets, qui représentent une perte alimentaire très importante de biomasse, de nutriments et de molécules bioactives, et posent des problèmes environnementaux liés à leur élimination. Au cours de ces dernières années, l'attention s'est particulièrement orientée vers l'économie circulaire, la valorisation et l'utilisation de ces déchets pour un développement industriel durable. Le véganisme, la tendance mondiale actuelle à consommer moins produits d'origine animale pour des raisons écologiques, ainsi que le souci de proposer aux intolérants au lactose des produits de remplacement, sont les raisons pour lesquelles le marché de la production des laits végétaux a augmenté massivement ces dernières années. Le lait d'amande est l'une des alternatives les plus répandues dans le monde et son marché a enregistré la plus forte croissance mondiale avec un taux d'augmentation de 250% entre 2010 et 2015, et les prévisions estiment qu'il pourrait atteindre 13,2 milliards de dollars en 2025 [1]. Cependant, comme n'importe quel autre produit de l'industrie alimentaire, la production du lait d'amandes génère des quantités non-négligeables d'un coproduit, appelé « okara » et qui, comme le fruit dont il est issu, peut être une source potentielle de composés phénoliques, de fibres alimentaires, d'acides gras mono et polyinsaturés, de protéines et de vitamines. La présence de ces composés peut conférer à ce coproduit des activités biologiques d'intérêt.

L'objectif du projet repose sur l'optimisation de méthodes d'extraction, la quantification des molécules bioactives pouvant être présentes dans l'okara, et de mettre également en évidence les activités biologiques des extraits obtenus. Ces extraits pourront ensuite trouver des applications dans l'industrie agro-alimentaire et cosmétique.

L'optimisation des paramètres de l'extraction solide-liquide pour l'extraction de composés phénoliques à partir de l'okara était la première étape du projet. Pour cela le type de solvant et le ratio okara-solvant employé, la polarité du solvant (mélanges eau-éthanol à différentes proportions), le temps d'extraction, et la température d'extraction ont été optimisés afin de montrer l'effet de ces paramètres sur le taux d'extraction des polyphénols ainsi que sur l'activité antioxydante des extraits d'okara. Les rendements des polyphénols totaux, des tannins et des flavonoïdes dans les extraits obtenus, ainsi que l'activité antioxydante des extraits ont été quantifiés par des méthodes appropriées. Un modèle d'optimisation hybride basé sur la combinaison d'un plan d'expériences avec des équations cinétiques décrivant plus finement l'évolution des rendements des biomolécules recherchées a permis de trouver les conditions optimales pour chaque famille de biomolécules étudiée. De même façon a été procédé pour trouver les conditions optimales pour obtenir des extraits ayant une activité antioxydante maximale. L'effet de chaque paramètre opératoire sur les rendements et l'activité des extraits a été mis en évidence. Tous les paramètres opératoires (température, ratio entre les phases, polarité du solvant et temps d'extraction) influençaient fortement les rendements et l'activité antioxydante.

Les résultats ont montré que l'okara présente des taux de composés phénoliques et une activité antioxydante relativement proches de ceux d'amandes, ce qui a validé l'hypothèse que ce coproduit présente des potentiels intéressants pour produire des extraits pour des applications dans différents domaines industrielles.

MOTS-CLES DU THEME

Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée, Génie des procédés pour l'agroalimentaire

MOTS-CLES LIBRES

Okara, Extraction, Amandes, Polyphénols, Antioxydants

RÉFÉRENCES

[1] Almond Milk Market Size, Global Industry Report, 2019-2025.

Valorisation de co-produits d'endives pour la formulation d'emballages biosourcés biodégradables et l'extraction de molécules antioxydantes et antimicrobiennes

Laurie-Anne BAUDOUIN¹, Elodie CHOQUE², Françoise COUCHENEY¹,
Vincent PHALIP¹, Krasimir DIMITROV¹, Erika CLAVIJO¹

¹UMRt BioEcoAgro INRAE 1158, Université de Lille, France

²UMRt BioEcoAgro INRAE 1158, Université de Picardie Jules Verne, France

erika.clavijo@univ-lille.fr

RESUME

Les Hauts-de-France abritent des bassins endiviers formant un tissu productif traditionnel participant à la construction d'une valorisation de l'endive comme produit du terroir. Cependant, l'inflation, la crise de l'énergie et la limitation des intrants phytosanitaires sont en train d'impacter négativement cette filière. La valorisation des co-produits de la culture d'endives permettrait d'améliorer la durabilité de cette filière. En France, environ 8500 ha sont dédiés à la culture d'endives dont 90% dans les Hauts-de-France, ce qui représente plus de 360 000 tonnes de co-produits qui pourraient être valorisés chaque année (racines éliminées après calibrage, racines après forçage, feuilles et produits déclassés, radicules) (Sanvicente-Charton *et al.*, 2020). Ces co-produits contiennent des molécules potentielles pour la formulation d'emballages biosourcés. Dans le cadre du projet Fermendive, financé par la Région Hauts de France, nous travaillons sur l'évaluation du potentiel de valorisation de plusieurs co-produits d'endives dans la formulation d'emballages biosourcés grâce à leur teneur en molécules filmogènes, antioxydantes et antimicrobiennes pouvant être intégrées dans la formulation de l'emballage. La première partie du travail a consisté à l'extraction par solvants verts (eau/EtOH) de molécules antioxydantes à partir de racines d'endives après forçage et de feuilles déclassées. La teneur en polyphénols totaux des extraits a été déterminé par la méthode de Folin-Ciocalteu et l'activité antioxydante par les méthodes ABTS, CUPRAC, DPPH et FRAP. L'impact de la taille des particules de la matière première (MP), de la proportion d'éthanol dans le solvant (0 à 100%), du ratio MP/solvant (de 1/15 à 1/45) et de la température d'extraction (20°C et 40°C) sur la teneur en polyphénols totaux et sur l'activité antioxydante ont été étudiés. Les extraits des feuilles montrent des teneurs en polyphénols supérieures aux racines aux meilleures conditions d'extraction. Pour les deux matières premières testées, l'extraction de polyphénols et l'activité antioxydante est favorisée, dans la plupart de cas lors des extractions réalisées avec une proportion d'éthanol de 75% dans le solvant et à des ratio MP/solvant entre 1/35 et 1/45 sans que pour autant des différences significatives aient été observées entre ces deux conditions. Aucun effet, ni de la taille des particules du broyat, ni des températures testées sur l'extraction des polyphénols totaux n'a été observé, ce qui permettrait de maximiser l'utilisation de la MP (extraction sur tout le broyat) et de réduire les besoins énergétiques du procédé avec des extractions réalisées à 20°C. Dans la deuxième partie du travail, des procédés de fermentation seront mis en œuvre sur des co-produits d'endives bruts, séchés et broyés et sur les fractions solides après extraction, afin de produire d'autres molécules filmogènes et également des molécules antioxydantes et antimicrobiennes. Le potentiel filmogène des co-produits bruts et des fractions solides après traitements d'extraction et de fermentation sera évalué par leur intégration dans des formulations d'emballages.

MOTS-CLES DU THEME

Valorisation de molécules à haute valeur ajoutée. Nouveaux matériaux : biosourcé, végétal, déchet. Génie des procédés pour l'agroalimentaire.

MOTS-CLES LIBRES

Endive, eco-extraction, emballage, antioxydants.

REFERENCES

Sanvicente-Charton, P., Marle, M., Baros, C., Bridoux, D. (2020). *L'endive*. Centre Technique Interprofessionnel des Fruits et Légumes (CTIFL).

Valorisation de polyphénols à partir de marc de café : extraction assistée par ultrasons vs. extraction conventionnelle

Maxime BEAUDOR¹, Peggy VAUCHEL¹, Delphine PRADAL^{1,2}, Abdulhadi ALJAWISH³ et Vincent PHALIP¹

¹UMRt 1158 BioEcoAgro, Univ. Lille, INRAe, Univ. Artois, Univ. Littoral Côte d'Opale, JUNIA, Univ. Liège, Univ. Picardie Jules Verne, Institut Charles Viollette, France
²Icam, Site de Lille, France
³Gecco, France

peggy.vauchel@univ-lille.fr

RESUME

La valorisation des déchets alimentaires est un des enjeux du développement de l'économie circulaire. Il s'agit de valoriser au mieux ces co-produits, en utilisant des procédés à faible impact énergétique et environnemental. Le marc de café représente un gisement important (environ 7 millions de tonnes par an) et sous-exploité (utilisation directe comme compost, substrat pour la production de champignons comestibles ou sous forme de granulés). L'extraction de molécules à haute valeur ajoutée permettrait de proposer une valorisation plus complète du marc de café. Le recours aux éco-procédés innovants type extraction assistée par ultrasons, microondes, fluides pressurisées etc.. permet généralement d'obtenir de bons rendements d'extraction, tout en réduisant la durée de procédés et la consommation d'énergie, et en favorisant l'utilisation de solvants GRAS (Dimitrov K, 2022 ; Pettinato M., 2019 ; Vandepoosele A., 2020).

Ce travail vise à étudier la récupération de polyphénols antioxydants à partir du marc de café, à l'aide du procédé d'extraction assistée par ultrasons. Plus spécifiquement, l'objectif de ce travail est de comparer l'extraction assistée par ultrasons (UAE) à une extraction conventionnelle (CE) afin d'évaluer la valeur ajoutée de l'assistance des ultrasons. L'originalité de ce travail réside dans la comparaison des procédés UAE et CE dans des conditions opératoires optimisées.

Deux plans factoriels ont été utilisés pour étudier l'effet des divers paramètres opératoires (puissance des ultrasons, % d'éthanol dans le solvant (mélange eau/éthanol), ratio liquide/solide, température) sur les performances des 2 procédés UAE et CE. Les performances des procédés ont été évaluées en considérant le rendement de récupération des polyphénols totaux, l'activité antioxydante des extraits obtenus et la consommation d'énergie. La Fig. 1 présente les réponses en termes de rendement en polyphénols totaux et de consommation d'énergie pour les 2 procédés comparés (UAE et CE). Les études ont permis d'identifier les paramètres les plus influents et les conditions de fonctionnement optimales : pour UAE, puissance d'ultrasons de 400 W, 50 % (v/v) d'éthanol dans le solvant et ratio liquide/solide de 40 mL/g de matière sèche ; pour CE, température de chauffage de 50°C et 50 % (v/v) d'éthanol dans le solvant. Dans ces conditions optimales, plus de 83% et 64% des polyphénols disponibles dans le marc de café ont été récupérés par UAE et CE, respectivement.

L'assistance des ultrasons a ainsi permis d'améliorer d'environ 33 % la récupération des polyphénols, et de plus de 50% la consommation d'énergie. Ainsi, l'extraction assistée par ultrasons s'est avérée être une méthode efficace de récupération des polyphénols du marc de café. Les extraits obtenus présentent une activité antioxydante qui pourrait être intéressante pour des applications dans les domaines cosmétique, alimentaire et pharmaceutique. D'autres molécules contenues dans le marc de café pourraient être valorisées dans le cadre d'une démarche de type bioraffinerie.

MOTS-CLES DU THEME

Extraction végétale, biodéchets, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLES LIBRES

Extraction assistée par ultrasons, optimisation, polyphénols, marc de café.

FIGURES

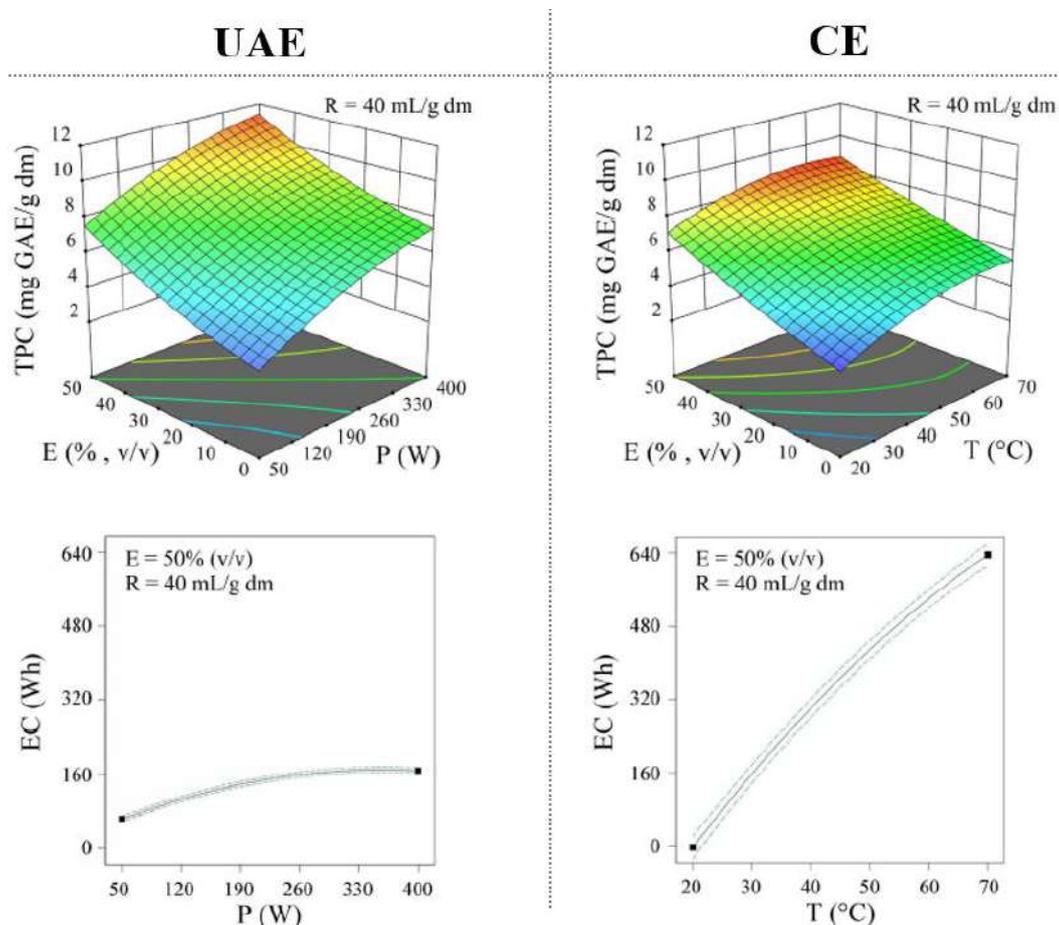


Fig. 1. Comparaison de l'extraction assistée par ultrasons (UAE) et de l'extraction conventionnelle (CE) : rendement en polyphénols totaux (TPC) et consommation d'énergie (EC) en fonction des paramètres opératoires (R : ratio liquide/solide, P : puissance des ultrasons, E : teneur en éthanol dans le solvant, T : température)

RÉFÉRENCES

Dimitrov, K., Pradal, D., Vauchel, P., Fabiano-Tixier, A.S., Chemat, F., Pintado, M.E., Saraiva, J.M.A., Alexandre, E.M. da C., Chapter 9 - Ultrasounds technology to recover polyphenols, *Technologies to Recover Polyphenols from AgroFood By-Products and Wastes*, Academic Press, 2022, p. 201–223.

Pettinato, M., Casazza, A.A., Ferrari, P.F., Palombo, D., Perego P., 2019, Eco-sustainable recovery of antioxidants from spent coffee grounds by microwave-assisted extraction: Process optimization, kinetic modeling and biological validation, *Food Bioprod Process* 114:31–42.

Vandeponsele, A., Draye, M., Piot, C., Chatel, G., 2020, Subcritical water and supercritical carbon dioxide: efficient and selective eco-compatible solvents for coffee and coffee by-products valorization, *Green Chem* 22:8544–8571.

Culture de la cyanobactérie *Anabaena cylindrica* en mode biofilm sur support de biochar

Leïla DESCOURS, Walid BLEL, Catherine DUPRE, Elisabeth CAZIER et Pascale GILLON

GEPEA, UMR 6144, Nantes Université, Oniris, CNRS, IMTA -44600 Saint Nazaire, France

Pascale.gillon@univ-nantes.fr

RESUME

Face à la forte demande alimentaire, l'agriculture s'est intensifiée en propageant dans le sol de grandes quantités d'engrais synthétiques. L'objectif de l'étude est de proposer un amendement organique à base de cyanobactéries en remplacement des intrants synthétiques aux effets néfastes sur l'eutrophisation, l'acidification des sols et l'émission de GES. Les travaux sont basés sur la culture d'une souche de cyanobactérie, *Anabaena cylindrica*, (Kholssi 2018) en utilisant les nutriments présents dans les effluents de méthanisation et un biochar comme support de culture (Li 2023). La fixation sur support solide permettant un relargage progressif des nutriments extraits du digestat lors de l'épandage tout en réduisant les opérations de récolte (Mantzorou 2010).

Caractérisation du biochar. Le biochar utilisé pour ces expériences est un biochar commercial (*Elémenterre*), issu de la pyrolyse de bois non traité de feuillus. Il est composé de 166,8 g de carbone organique, 8 g d'oxyde de calcium, 2,24 g d'oxyde de potassium, 0,47 g de pentoxyde de phosphore ; 0,86g d'oxyde de magnésium et 0,43 g d'oxyde de sodium, avec un pH de 8,11. Les isothermes d'adsorption par le biochar des ions contenus dans un milieu de culture BG11 sont déterminés par chromatographie ionique à différentes concentrations initiales. Le magnésium montre une courbe avec une adsorption faible jusqu'à un seuil de concentration 40 mgL⁻¹ suivie d'une forte adsorption à concentration élevée tandis que l'adsorption du calcium se montre instable : aux plus grandes concentrations, aucun ion calcium n'est adsorbé laissant supposer une désorption. Les nitrates comme les phosphates sont adsorbés dès les faibles concentrations. Ces mesures d'adsorption sont importantes : les éléments adsorbés constituant une réserve de nutriments pour une culture fixée sur biochar.

Conditions de culture. La souche *Anabaena cylindrica* (PCC122) est cultivée en fioles d'Erlenmeyer, sous illumination continue et sur agitateur orbital (120-150 rpm). La croissance de *Anabaena cylindrica* a été suivie dans 3 conditions de culture : dans un milieu synthétique de type BG11, dans un milieu naturel (digestat) complété et en présence de biochar. BG11 est le milieu de culture synthétique. Pour le test en milieu naturel, 225 mL d'une solution diluée 2,5 fois de digestat issu de la méthanisation de boues de station d'épuration et dans lequel 225 µL de microéléments ont été ajoutés. Pour le test en présence de biochar, 250 mg de biochar (granulométrie entre 630 µm et 1 mm) sont ajoutés aux 225 mL de BG11. Le suivi de la culture est obtenu par observation au microscope optique, dosage des pigments par la méthode d'extraction au méthanol, mesure de la matière sèche et de la densité optique à 750 nm.

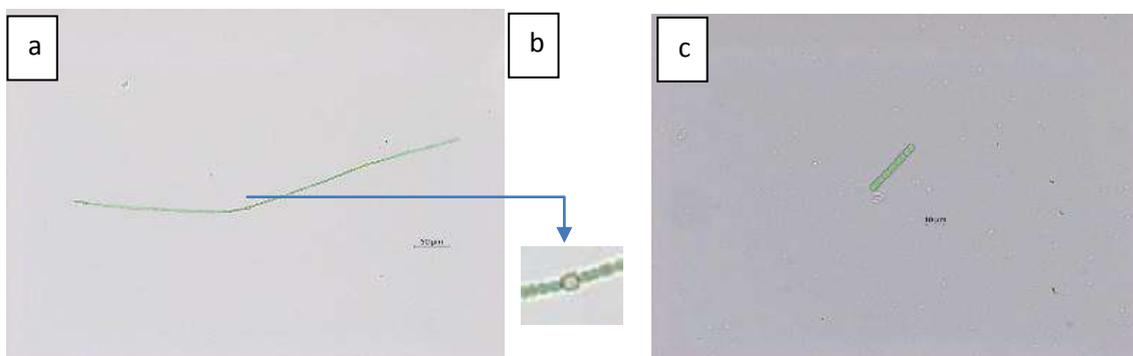


Fig. 1. Observation des filaments d'*A. cylindrica* cultivée avec BG11 (a) (Grt*200), avec présence d'un hétérocyste (b) ou dans du digestat (c) (Grt*500).

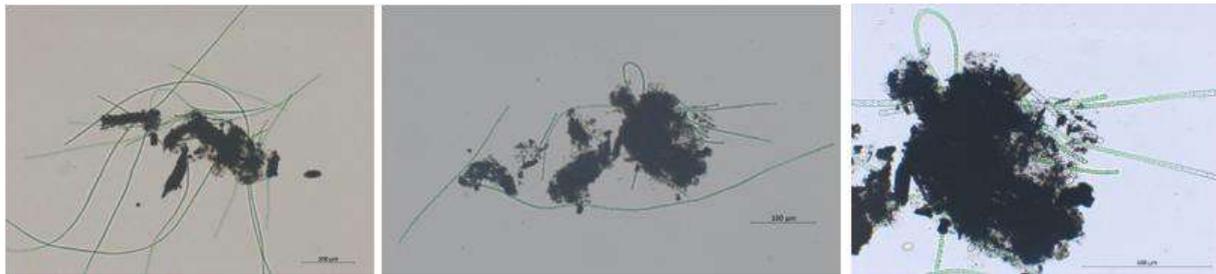


Fig. 2. Observation de filaments d'*A. cylindrica* enchevêtrées dans les particules de biochar (à gauche et milieu Grt*200 ; à droite Grt*500)

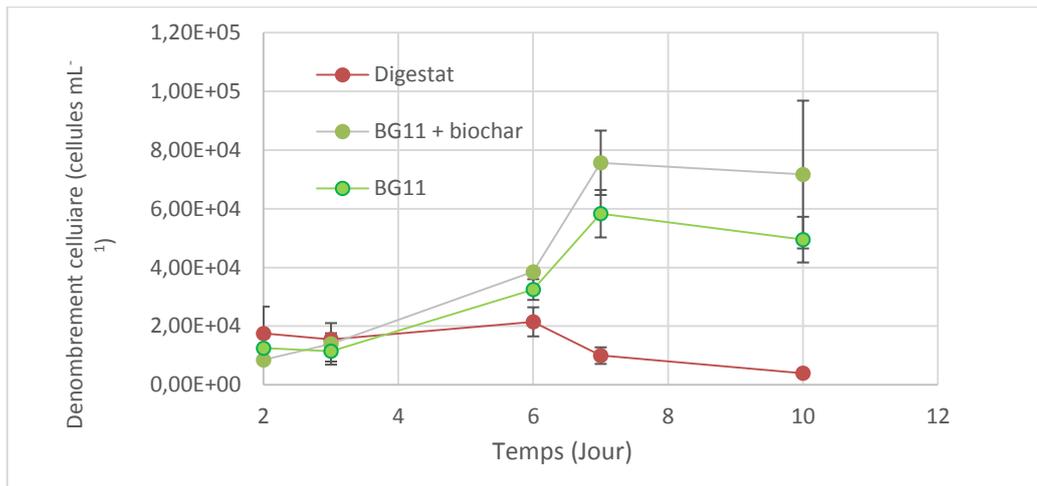


Fig. 3. Evolution de la population cellulaire d'*A. cylindrica* cultivée en milieu synthétique (BG11), en milieu synthétique + biochar, ou avec du digestat dilué additivé.

En absence de biochar, par comparaison avec un milieu synthétique standard, la culture sur digestat conduit à une diminution progressive des mesures d'absorbance, du comptage cellulaire et une diminution de la longueur des filaments probablement liée à une augmentation du pH (Markou, 2014). La présence du digestat inhibe la croissance de la cyanobactérie. Dans des cultures en milieu synthétique, les observations microscopiques confirment l'attachement des filaments cellulaires aux particules de biochar. Bien que la formation de ces amas rende compliqué le suivi des cultures en présence du biochar, la méthode du dénombrement cellulaire a permis de montrer une stimulation de la production de biomasse *A. cylindrica*.

MOTS-CLES DU THEME

Nouveaux matériaux : végétal, bio procédés

MOTS-CLES LIBRES

Microalgue – Biochar – Adsorption – Biofilm

REFERENCES

- Li, S., Tasnady, D., 2023. Biochar for soil carbon sequestration: *Current Knowledge, Mechanisms, and Future Perspectives*. C 9:67. <https://doi.org/10.3390/c9030067>
- Kholssi, R., Marks, E.A.N., Montero, O., Maté, A.P., Debdoubi, A., Rad, C., 2018. The growth of filamentous microalgae is increased on biochar solid supports. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 13:182–185. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2017.12.011>
- Mantzorou, A., Ververidis, F., 2019. Microalgal biofilms: A further step over current microalgal cultivation techniques. *Science of The Total Environment* 651:3187–3201. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.355>
- Markou, G., Vandamme, D., Muylaert, K., 2014. Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients. *Water Research* 65:186–202. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.025>

Effet de la durée d'exposition aux micro-ondes sur la structure des graines

Vitoria SOUZA¹, Philippe BOHUON², Bernard CUQ¹, Clarissa ALBUQUERQUE¹

¹TRANSFORM, UMR IATE, France ; ²Cirad-PERSYSTX, UMR QualidSud, France

clarissa.detomi@supagro.fr

RÉSUMÉ

Cette étude a analysé les effets du traitement aux micro-ondes sur les grains de pois chiches. Les grains pré-hydratés ont été exposés aux ondes électromagnétiques, ce qui a entraîné des changements physiques, morphologiques et structurels. L'eau présente dans les grains a absorbé l'énergie des ondes, provoquant une augmentation de la pression interne et la formation de pores, de fissures et de cavités. Les grains traités ont subi un phénomène d'expansion, avec une augmentation du diamètre équivalent, du volume et de la surface par rapport aux grains secs témoins, entraînant ainsi une diminution de la densité apparente et du volume du lit granulaire. De plus, les grains traités étaient plus fragiles et moins résistants à la rupture. Les images microscopiques ont révélé des changements dans la porosité, ainsi que le détachement du tégument des cotylédons. La durée d'exposition aux micro-ondes a également influencé la couleur et la teneur en eau finale des grains. Ces résultats suggèrent que les prétraitements aux micro-ondes peuvent faciliter les étapes de transformation ultérieures de décorticage et broyage, tout en améliorant la conservation et en développant de nouvelles saveurs et arômes.

MOTS-CLÉS DU THÈME 1 : *Génie des procédés, bio procédés, nouvelles sources de protéines.*

MOTS-CLÉS : *onde électromagnétique ; cavité ; pore ; fissure ; séchage.*

CONTEXTE, HYPOTHESES, OBJECTIF ET MÉTHODOLOGIE

La microstructure des grains joue un rôle essentiel dans la compréhension de leurs propriétés et de leur comportement lors des processus de transformation dans l'industrie agro-alimentaire [1]. Les traitements thermiques, tels que le séchage et la torréfaction, peuvent altérer cette structure, principalement en raison de la vaporisation de l'eau. Cela peut entraîner une augmentation de la pression interne, provoquant la formation de pores, de cavités et de fissures [2]. Lors du traitement par micro-ondes, les matériaux diélectriques convertissent l'énergie des ondes électromagnétiques alternatives en chaleur à l'intérieur du produit. Les molécules dipolaires, comme l'eau, s'alignent et tournent de manière synchrone, générant des frictions intermoléculaires intenses [3]. Ainsi, ce travail vise à étudier l'impact du temps d'exposition aux micro-ondes sur la structure des graines de pois chiches, en mettant en évidence les modifications structurelles observées. Des graines de pois chiches biologiques ont été acquises à Montpellier. Elles ont été triées à un diamètre compris entre 7 mm et 9 mm à l'aide d'un séparateur nettoyeur. Les traitements thermiques de 150 g de grains pré-hydraté (trempage de 2h à 5°C) ont été réalisés avec un four micro-ondes domestique LG®, à 2,45 GHz et 1000 W, avec intervalles intermittents d'exposition aux micro-ondes de 30 sec ON et 10 sec OFF. La durée d'exposition aux ondes varié de 2 à 10 min et le temps total de traitement a été entre 2min30sec à 13min10sec. La teneur en eau initiale des grains a été fixée à 0,7 g d'eau/g de matière sèche (MS). Les grains ont été caractérisées par des données quantitatives relatives aux changements physiques et par des données qualitatives par d'images acquises à l'aide d'un stéréomicroscope Nikon® et d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les dimensions de 15 grains ont été mesurés et le diamètre moyen, le volume, la surface, l'indice d'expansion et la sphéricité ont été calculés selon les équations de la littérature [4]. La densité apparente des graines a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre de Hubbard avec de l'huile de paraffine. Le lit granulaire a été mesurée à l'aide d'une éprouvette. Les mesures de couleur ont été effectuées en à l'aide d'un colorimètre sur l'échelle CIE-Lab. La force de rupture de 20 cotylédons a été déterminée individuellement par le texturomètre TA-XT, méthode de compression avec une sonde cylindrique ($\varnothing = 3$ mm) à 1 mm/s. Pour chaque condition de traitement, un bilan massique a été effectué ainsi qu'un suivi de la teneur en eau (ISO 24557:2009-FR). Les analyses ont été réalisées en triplicata. Les données ont été analysées statistiquement par le test de Tukey, avec un intervalle de confiance de 95%.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le traitement thermique par micro-ondes des grains de pois chiches pré-hydratés a provoqué un échauffement volumique dû à l'absorption des ondes par les dipôles d'eau, entraînant une évaporation et une réduction significative de la teneur en eau des grains, passant de 0,7 à 0,02 g d'eau/g de MS, ainsi qu'une perte de masse de 40% après 10 min d'exposition. Notre hypothèse est que la température des grains peut atteindre 100°C, favorisant le séchage et potentiellement la torréfaction à des températures plus élevées. La perte d'humidité a réduit les irrégularités de surface, rapprochant les grains traités d'une forme plus sphérique. Par rapport aux grains secs témoins, les grains traités présentent une expansion

avec une augmentation de 10% de la hauteur et de 7% de l'épaisseur. Ces modifications dimensionnelles se traduisent par une augmentation du diamètre moyen, du volume et de la surface des grains traités par rapport aux grains secs témoins. Ces changements ont également entraîné une diminution de la densité apparente des grains, passant de 1,29 g/mL pour les grains secs à 0,81 g/mL après 10 min d'exposition, en raison de l'expansion et de la formation de cavités internes entre les deux cotylédons (Fig. 1). Cette réduction de densité apparente a également affecté la densité du lit granulaire, qui est passée de 0,96 g/mL pour les grains secs à 0,48 g/mL pour le niveau de traitement le plus élevé. Jogihalli et al. (2017) ont corroboré ces résultats, observant une réduction de 34% de la densité du lit granulaire de pois chiches après 5 min d'exposition à 900 W. Concernant la texture, les grains traités se sont avérés plus fragiles que les grains secs témoins, avec une force de rupture moyenne réduite de 210N à 51N. La formation de fissures et de cavités, observée en microscopie (Fig. 1), pourrait expliquer cette fragilité accrue.



Fig. 1. Grains : (A) secs ; (B) hydratés ; (C) 2 min ; (D) 4 min ; (E) 6 min ; (F) 8 min et (G) 10 min d'exposition. En ce qui concerne la couleur de la surface des grains, l'indice de luminosité (L^*) a montré des différences significatives uniquement entre les grains secs témoins et ceux exposés pendant 10 min. L'indice a^* , qui est lié à la torréfaction, a varié de 4 pour les grains traités à 5 pour les grains secs et 6 pour l'hydratés, probablement en raison de la formation de pigments bruns associés aux réactions de Maillard. L'indice b^* , qui indique la teinte jaune, est resté similaire pour les grains traités et les grains secs (12 à 13), tandis que les grains hydratés ont montré une teinte plus jaune avec une valeur de 18.

CONCLUSION

Cette étude démontre que le traitement par micro-ondes des grains de pois chiches pré-hydratés entraîne des modifications significatives de leurs propriétés physiques, morphologiques et structurelles. L'absorption de l'énergie des ondes par les dipôles d'eau provoque une évaporation rapide, une réduction de la teneur en eau, et des changements dans la structure interne des grains, notamment la formation de pores, fissures, et cavités. Ces altérations se traduisent par une expansion des grains, une diminution de leur densité apparente, et une réduction de la densité du lit granulaire. La fragilité accrue des grains traités, observée par la diminution de la force de rupture, peut être attribuée à ces transformations internes. De plus, les modifications de la couleur de surface indiquent l'influence du traitement sur les réactions de Maillard, avec un impact sur l'indice a^* . Ces résultats suggèrent que le traitement par micro-ondes, en contrôlant le temps d'exposition, pourrait être utilisé comme une méthode efficace pour moduler les propriétés des pois chiches, en améliorant leur texture, leur densité et en développant de nouvelles caractéristiques sensorielles, ce qui pourrait ouvrir la voie à de nouvelles applications.

Les auteurs remercient la plateforme PLANET (<https://doi.org/10.15454/1.5572338990609338E12>) géré par l'UMR IATE pour son soutien expérimental dans le cadre de ce travail.

RÉFÉRENCES

- [1] Schoeman, L., du Plessis, A., Manley, M. (2016). Non-destructive characterisation and quantification of the effect of conventional oven and forced convection continuous tumble (FCCT) roasting on the three-dimensional microstructure of whole wheat kernels using X-ray micro-computed tomography (μ CT). *Journal of Food Engineering*.
- [2] Divekar, M. T., Karunakaran, C., Lahlali, R., Kumar, S., Chelladurai, V., Liu, X., Borondics, F., Han, Z., Shi, R., & Sun, D. (2020). Effects of novel physical processing techniques on the multi-structures of starch. *Elsevier BV*, 97, 126-135.
- [3] Curet, S. (2019). Procédés de chauffage par micro-ondes : approches expérimentales et numériques des interactions avec les produits alimentaires.
- [4] Ortiz-Hernandez, A. A., Araiza-Esquivel, M., Delgadillo-Ruiz, L., Ortega-Sigala, J. J., Durán-Muñoz, H. A., Mendez-Garcia, V. H., Yacaman, M. J., & Vega-Carrillo, H. R. (2020). Physical characterization of sunflower seeds dehydrated by using electromagnetic induction and low-pressure system. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 60, 102285.
- [5] Jogihalli, P., Singh, L., & Sharanagat, V. S. (2017). Effect of microwave roasting parameters on functional and antioxidant properties of chickpea (*Cicer arietinum*). *LWT - Food Science and Technology*, 79, 223-233.

Effet du mucilage de *Grewia mollis* sur les propriétés physicochimiques et encapsulantes de l'amidon de pomme de terre pré-gélatinisé : application à la microencapsulation par atomisation du jus de *Ximenia americana*

Roli TSATSOP^{1,2}, Giana PERRE¹, Noël AMBA² et Christelle TURCHIULI¹

1. Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, F-91120 Palaiseau
2. Université de Ngaoundéré, ENSAI, Département de Chimie appliquée, BP 455 Ngaoundéré
rolitsatsop@yahoo.fr

RESUME

Ximenia americana, également connu sous le nom de prune sauvage et appelé localement «Tchaboule» (en langue ffulde) au Cameroun, est un arbuste formant un buisson d'une hauteur comprise entre 2 et 7 m et de 4 à 8 m à maturité. Les fruits sont consommés crus à maturité et peuvent être utilisés pour faire du jus. La pulpe du fruit de *X. americana* possède une quantité considérable de polyphénols totaux, de vitamine C et une activité anti-radicalaire. Non seulement la pulpe du fruit mais aussi la graine présentent une teneur élevée en polyphénols et une activité antioxydante qui en font une matière première potentielle pour une utilisation médicinale. Il existe une demande accrue pour les fruits nutritifs traditionnels, mais comme tout autre fruit, le fruit de *X. americana* est très périssable après la récolte, le rendant impropre à la consommation (Tchebe et Mazimba, 2024). La microencapsulation est une technique dans laquelle un support d'encapsulation est utilisé pour créer une barrière physique autour d'un composé sensible, réduisant sa sensibilité aux facteurs externes, offrant une dynamique de libération contrôlée et de nouvelles propriétés en fonction du matériau support utilisé. Les critères d'un support optimal pour l'encapsulation par séchage par atomisation incluent une solubilité adéquate, une faible viscosité de la solution/suspension, de bonnes propriétés émulsifiantes, une bonne aptitude au séchage sans collage, une faible hygroscopicité, une neutralité gustative, une inertie chimique, et un coût modéré (Shishir et Chen, 2017). Étant donné que les amidons natifs n'ont généralement pas de propriétés idéales pour la préparation de produits alimentaires ; des combinaisons amidon-hydrocolloïde peuvent être développées. *Grewia mollis* est un arbuste tropical appartenant à la famille des Malvacées et largement répandu en Afrique. L'extrait de mucilages de l'écorce de la tige de la plante *G. mollis* est utilisé dans les industries alimentaires et pharmaceutiques comme agent épaississant, stabilisateur d'émulsion ou comme matrice hydrophile pour les comprimés (Nep et al., 2016). À notre connaissance, aucune étude sur l'encapsulation des composés actifs de *X. americana* par séchage par atomisation n'a été réalisée. L'objectif général de ce travail est la valorisation de polysaccharides naturels extraits des plantes disponibles au Cameroun comme potentiels supports d'encapsulation par séchage par atomisation du jus de *X. americana*. Plus spécifiquement il s'agissait d'une part, de produire et évaluer les propriétés physicochimiques des supports d'encapsulation à base d'amidon de pomme de terre et de gomme indigène (*G. mollis*). Et d'autre part d'étudier l'influence des proportions en gomme sur l'encapsulation du jus de *X. americana* par séchage par atomisation. Des essais de séchage par atomisation sur Buchi (Mini Spray Dryer B-290) (Température d'entrée de l'air = 150°C ; Débit d'alimentation de l'échantillon = 400 mL.h⁻¹ et le débit d'air = 25 m³.h⁻¹, Pression à 6 bars) ont été effectués sur des mélanges avec différents teneurs en amidon gélatinisé et en gomme choisies sur la base d'une étude précédente et identifiées comme présentant une viscosité adaptée sans et avec du jus de *X. americana* à une teneur de 100 mL de jus/108 ou /112 g de solution support (Amidon de pomme de terre gélatinisé seul à 8g/100 g d'eau (P₈); mélange d'amidon et de gomme dans un rapport massique de 2 g de gomme/100 g d'amidon à une concentration de 8 g/100 g d'eau (P₂₋₈) ; mélange d'amidon et de gomme dans un rapport massique de 6 g/100 g d'amidon à une concentration de 12 g/100 g d'eau (P₆₋₁₂)). Au regard des propriétés fonctionnelles, toutes les poudres obtenues présentent une cohésivité importante et donc une faible coulabilité (indice de Carr et de Hausner). De plus, l'ajout de gomme dans l'amidon augmente la solubilité et son pouvoir gonflant. Un grand nombre de groupes hydroxyles dans les colloïdes pourraient former davantage de liaisons hydrogène avec l'amidon, entraînant une affinité pour l'eau plus élevée (Dangi et al., 2019). Une amélioration des propriétés émulsifiantes de l'amidon est observée par l'ajout de la gomme. L'étude de l'encapsulation du jus de *X. americana* montre une augmentation de l'efficacité d'encapsulation (de 43 à 71% pour les polyphénols et 35 à 60% pour les caroténoïdes). Cette efficacité reste tout de même faible pour les caroténoïdes. Ceci pourrait être dû au caractère hydrophobe de ces composés. On remarque une diminution de la coloration jaune et rouge des poudres de jus avec l'ajout de la gomme, pouvant être due à l'encapsulation de ces composés. En conclusion, l'ajout d'extrait de gomme de *G. mollis* favorise le séchage

du jus de *X. americana* et donc l'encapsulation de ses composés actifs à partir de l'amidon pré-gélatinisé de pomme de terre. L'étude de stabilité des poudres doit être effectuée pour prédire et définir les conditions de stockage des poudres de jus et garantir leur application comme formulation agroalimentaire ou nutraceutique.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des procédés pour l'agroalimentaire, valorisation de molécules à haute valeur ajoutée.

MOTS-CLES LIBRES

Grewia mollis, Encapsulation, Combinaison amidon-gomme, séchage par atomisation, *Ximenia americana*.

Tableaux

Tableau 1. Propriétés fonctionnelles des poudres d'amidon de pomme de terre pré-gélatinisé combinés à la gomme de *G. mollis*.

	Unité	Poudres d'amidon combiné à la gomme de <i>G. mollis</i>		
		P ₈	P _{2_8}	P _{6_12}
Teneur en eau	g/100g	7,61±1,08 ^b	4,61±1,41 ^a	5,70±0,42 ^a
Activité de l'eau	-	0,263±0,001 ^c	0,224±0,004 ^a	0,230±0,02 ^b
Potentiel Zetha à 0.5 g/100ml	mV	-6,98±3,45 ^a	-15,6±6,41 ^b	-24,4±4,89 ^c
pH	-	6,011±0,102 ^b	5,408±0,074 ^a	5,897±0,16 ^a
Indice de Carr	-	0,25±0,11 ^a	0,377±0,03 ^c	0,326±0,08 ^b
Indice de Hausner	-	1,27±0,48 ^a	1,48±0,37 ^{ab}	1,52±0,83 ^b
Pouvoir gonflant	g/g	6,33±1,21 ^a	8,76±0,13 ^b	10,76±0,32 ^c
Solubilité	%	63,93±3,66 ^a	65,74±5,11 ^a	71,74±3,83 ^b
Capacité émulsifiante	%	21,0±1,42 ^a	32,0±2,82 ^b	39,00±1,41 ^c

Tableau 2. Encapsulation du jus de *X. americana* par l'amidon de pomme de terre pré-gélatinisé combiné à la gomme de *G. mollis*.

	Unité	Poudres de jus atomisé à l'aide d'amidon de pomme de terre pré-gélatinisé combiné à la gomme		
		P ₈	P _{2_8}	P _{6_12}
Rendement en poudre de jus	%	38,5±7,08 ^b	46,61±3,52 ^b	35,76±2,82 ^a
Couleur des poudres du jus atomisé	L	-	42,12±1,18 ^c	48,17±2,91 ^b
	a	-	4,70±0,24 ^c	3,56±0,18 ^b
	b	-	19,32±1,102 ^b	15,82±3,074 ^a
Efficacité d'encapsulation	Polyphenols	%	43,658±1,68 ^a	69,751±1,28 ^b
	Caroténoïdes	%	35,164±1,24 ^a	50,996±0,97 ^{ab}

RÉFÉRENCES

- Shishir, M. R. I., & Chen, W. (2017). Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices. *Trends in Food Science & Technology*, 65, 49–67.
- Tchebe LC, Mazimba O, 2024. Effect of long-term freezing storage on the phytochemical and nutritional composition of *Ximenia americana* L. fruit. *Food and Humanity* 3;(2024) 100314
- Dangi, N., Yadav, B. S., & Yadav, R. B. (2019). Pasting, rheological, thermal and gel textural properties of pearl millet starch as modified by guar gum and its acid hydrolysate. *Int J of Biol Macromol*, 139, 387–396.
- Nep E.I., I. Sims, G.A. Morris, V. Kontogiorgos, A.M. Smith, Evaluation of some important physicochemical properties of starch free grewia gum, *Food Hydrocoll.* 53 (2016) 134–140.

Réaffectation de catalyseur coprécipités NiCoMo et ZnCoMo pour la désoxygénation des l'huiles végétales en diesel vert

Andrea DI GIULIANO¹, Claire COURSON², Stefania LUCANTONIO¹, Giuseppe DI VITO NOLFI³,
Katia GALLUCCI¹ et Leucio ROSSI³

¹Department of Industrial and Information Engineering and Economics, University of L'Aquila, ITALY

²Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, CNRS UMR 7515, Université de Strasbourg, FRANCE

³Department of Physical and Chemical Sciences, University of L'Aquila, ITALY

andrea.digiuliano@univaq.it

RESUME

L'élimination progressive des combustibles fossiles fait partie de nombreuses politiques internationales de lutte contre le changement climatique, telles que le Pacte vert pour l'Europe. Le diesel vert, biocombustible totalement compatible avec actuels moteurs diesel, est obtenu par le procédé de désoxygénation (DO) des biomasses grasses (huiles végétales, graisses animales, huiles algales). Ces biomasses contiennent des triglycérides (TG) constitués de résidus d'acides gras à chaînes longues (16-24 atomes de Carbone). Le procédé de DO transforme les TG en alcanes, par trois voies réactives en présence d'H₂: (i) hydrodésoxygénation (HDO, Eq.1) ; (ii) décarbonylation (DCO, Eq.2) ; (iii) décarboxylation (DCO₂, Eq.3) ; toutes ces réactions passent par la saturation des liaisons multiples dans les résidus d'acides gras et par la rupture des liaisons esters dans les TG, conduisant à la formation d'acides gras libres (R-COOH), puis d'alcane (Lucantonio, S et al. en 2023).



Le procédé de DO est normalement opéré par la mise en contact de l'H₂ et des TG avec un catalyseur solide, à 250-450°C et 1-300 bar. Les catalyseurs peuvent être des métaux nobles (par exemple, Pd, Pt, Rh, Ru) ou non-nobles (par exemple Ni, Zn, Co, Mo) (Lucantonio, S et al. en 2023).

Deux catalyseurs tri-métalliques ZnCoMo et NiCoMo ont déjà été proposés dans la littérature par Velasquez, J et al. en 2013 pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. Dans le cadre de la présente étude, nous avons répliqué leur synthèse par coprécipitation et nous sommes intéressés à leur utilisation comme catalyseur de la réaction de désoxygénation de l'huile de colza.

Le succès de la synthèse des catalyseurs a été vérifié par caractérisations chimique-physiques : Diffraction des Rayons-X (DRX), physisorption de N₂ interprétée par les méthodes BET-BJH, Réduction en Température Programmée (RTP). Les propriétés des échantillons synthétisés pour la présente étude étaient comparables à celles de la publication originale (Velasquez, J et al. en 2013). De plus, la chimisorption de H₂ par les catalyseurs a été observée par mesures de Désorption en Température Programmée (DTP-H₂).

Des tests de réactivité de la DO de l'huile de colza (2 g par test) ont été opérés dans un réacteur discontinu PARR® (100 ml), en présence de ZnCoMo ou NiCoMo, en faisant varier la température de 280°C à 320°C, le rapport massique catalyseur/huile de 4 % à 10 %, la durée de la réaction de 2 h à 6 h. Pour chaque test, nous avons toujours appliqué la même méthode de pré-réduction des catalyseurs (4 h à 320°C dans le réacteur rempli d'H₂ à 60 bar_a à température ambiante) et un rapport massique solvant(hexane)/huile constant (10:1).

L'huile de colza contenant des acides gras à 16 et 18 atomes de C, les alcanes qui pouvaient en résulter étaient des C₁₆ et C₁₈ par HDO (Eq.1), et C₁₅ ou C₁₇ par DCO (Eq.2) et DCO₂ (Eq.3). Les fractions des alcanes ont été quantifiées par GC/FID, par les surfaces relatives des pics chromatographiques (S%C_i, avec i

= 15, 16, 17, 18). Les masses initiale d'huile (m_{huile}) et finale de produit liquide (m_{produit}) ont été mesurées. Les performances de DO ont été quantifiées par la sélectivité entre les 3 réactions HDO et DCO, DCO₂ ($S_{\text{HDO/DCO}_x}$, Eq. 4) et le rendement de production des molécules diesel (Y_{diesel} , Eq.5).

$$S_{\text{HDO/DCO}_x} = \frac{(S \% C_{18}) + (S \% C_{16})}{(S \% C_{15}) + (S \% C_{17})} \quad (\text{Eq.4})$$

$$Y_{\text{diesel}} = \sum_{i=15}^{18} (S \% C_i) \cdot \frac{m_{\text{produit}}}{m_{\text{huile}}} \quad (\text{Eq.5})$$

Les conditions opératoires des tests et les performances des deux catalyseurs sont présentées dans le Tableau 1. NiCoMo et ZnCoMo sont capables de catalyser la DO de l'huile de colza dans les conditions testées (Tableau 1) : le test sans catalyseur (« blank », 6 h, 320°C) ne produit pas de molécule diesel, tandis que les tests avec NiCoMo et ZnCoMo donnent des résultats satisfaisants concernant le Y_{diesel} , entre environ 60-75% (typique en littérature) sauf pour le Test_04 (280°C-4% -2h). Les deux catalyseurs ont des comportements similaires en termes de $S_{\text{HDO/DCO}_x}$ (Tableau 1) : ce paramètre est toujours supérieur à 1, ce qui indique une préférence pour la voie HDO (Eq.1) ; de plus, $S_{\text{HDO/DCO}_x}$ augmente généralement avec la température.

Tableau 1. Conditions opératoires et performances des tests de réactivité de DO en présence de NiCoMo et ZnCoMo

	Conditions opératoires			NiCoMo		ZnCoMo	
	T [°C]	Cata/huile [%massique]	Temps [h]	$S_{\text{HDO/DCO}_x}$ [-]	Y_{diesel} [wt %]	$S_{\text{HDO/DCO}_x}$ [-]	Y_{diesel} [wt %]
Blank	320	0	6	-	0.0	-	0.0
Test_01	320	10	6	2.0	61.9	2.8	60.1
Test_02	320	4	2	3.0	58.8	2.9	65.1
Test_03	320	10	2	2.4	68.0	2.3	64.0
Test_04	280	4	2	1.5	33.5	1.9	33.0
Test_05	280	10	6	1.4	71.5	2.1	65.7
Test_06	280	10	2	1.8	73.2	2.3	67.9
Test_07	320	4	6	3.9	71.2	2.8	68.5
Test_08	280	4	6	1.8	73.0	2.2	63.7
Test_09	300	7	4	2.1	72.0	2.2	61.2
Test_10	300	7	4	2.9	69.7	2.5	70.0
Test_11	300	7	4	2.9	67.7	2.7	67.0

Cette étude a permis de conclure que les catalyseurs NiCoMo et ZnCoMo, synthétisés par coprécipitation et originellement proposés pour la déshydrogénation oxydante du propane par Velasquez, J et al. en 2013, peuvent être effectivement réaffectés comme catalyseurs pour le procédé de DO appliqué à l'huile de colza.

MOTS-CLES DU THEME (AGRO & BIO-RESSOURCES)

bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal - bio procédés - Génie des procédés pour l'agroalimentaire

MOTS-CLES LIBRES

Diesel vert, catalyse hétérogène, huile végétale, désoxygénation, réaction gaz-liquide-solide

REFERENCES

Lucantonio, S., Di Giuliano, A., Rossi, L., & Gallucci, K., 2023, Green diesel production via deoxygenation process: A review. *Energies*, 16(2), 844, <https://doi.org/10.3390/en16020844>

Velasquez, J., Echavarria, A., Faro, A., Palacio, L. A., 2013, Propane Oxidative Dehydrogenation on ZnCoMo and NiCoMo Catalysts Obtained from ϕ y and ϕ x Precursors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(16):5582-5586, <https://doi.org/10.1021/ie3025856>

Valorisation des protéines de microalgues : efficacité comparée de procédés de lyse cellulaire chez des espèces marines et d'eau douce d'intérêt industriel.

Anne ELAIN, Magali LE FELLIC, Maëliiss MANAC'H, Manon MAILLET

IRDL, Université Bretagne Sud, France

Anne.elain@univ-ubs.fr

RESUME

Avec une teneur en protéines pouvant atteindre chez certaines espèces 70% du poids sec et un bon équilibre en acides aminés essentiels, les microalgues apparaissent comme une ressource qui pourrait contribuer à l'avenir à satisfaire la demande mondiale d'une alimentation plus saine et plus durable. Les espèces isolées du milieu marin ou d'eaux douces peuvent être cultivées sur des terres non agricoles en produisant 5 à 10 fois plus de protéines à l'hectare et par an que les animales ou végétales [Koyande et al., 2019].

Pour la production de composants de microalgues, la rupture de la paroi microalgale est une étape essentielle et souvent critique. L'efficacité des procédés dépend de la rigidité de la paroi qui est variable selon les espèces et leurs conditions de culture [Safi et al., 2014 ; Günerken et al. 2015]. Certaines techniques peuvent être par ailleurs plus ou moins dénaturantes pour les molécules ciblées.

Cette étude évalue les performances de méthodes physiques, chimiques et biologiques, en vue de la récupération des protéines chez trois espèces : *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella zofingiensis* et *Schyzochitrium limanicum*, cultivées en hétérotrophie ou en mixotrophie. Les rendements de récupération et la qualité nutritionnelle des isolats sont comparés. Dans une perspective de bioraffinage, la fraction protéique peut compléter la valorisation de ces espèces déjà exploitées pour leur richesse en lipides et en caroténoïdes.

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie : biocarburant, chimie du végétal, Nouvelles sources de protéines.

MOTS-CLES LIBRES

Microalgues, Pré-traitement, HPH, Broyage à billes, Protéines.

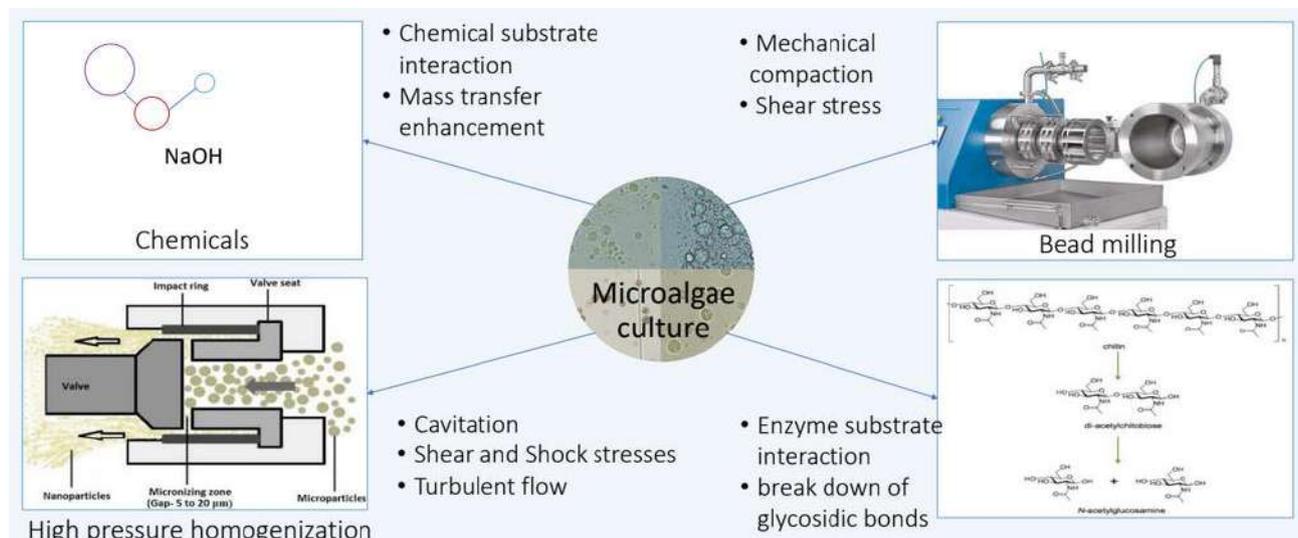


Fig. 1. Procédés comparés pour la récupération des protéines de microalgues.

RÉFÉRENCES

Koyande, A. K., Chew, K. W., Rambabu, K., Tao, Y., Chu, D. T., & Show, P. L., 2019, Microalgae: A potential alternative to health supplementation for humans. *Food Science and Human Wellness* 8:16-24, <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2019.03.001>

Safi, C., Ursu, A. V., Laroche, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P. Y., & Vaca-Garcia, C., 2014, Aqueous extraction of proteins from microalgae : Effect of different cell disruption methods. *Algal Research* 3:61-65. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.12.004>

Günerken, E., D'Hondt, E., Eppink, M., Garcia-Gonzalez, L., Elst, K., & Wijffels, R., 2015, Cell disruption for microalgae biorefineries. *Biotechnology Advances* 33:243-260. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.01.008>



THÈME 2 : ÉCOSYSTÈMES INDUSTRIELS



Etude d'une distillation réactive enzymatique hétérogène : entre expérimentation et modélisation approfondie

Nicolas CHAUSSARD¹, Cédric DECARPIGNY², Clémence NIKITINE¹, David ROUZINEAU³, Rénato FROIDEVAUX², Michel MEYER³ et Pascal FONGARLAND¹

¹CP2M, UMR 5128, UCBLI, CNRS, CPE Lyon, France

²UMRT INRAE 1158BioEcoAgro, Equipe Biotransformation/Enzymes et Biocatalyse, France

³LGC, UMR 5503 Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

nch@lgpc.cpe.fr

RESUME

La distillation réactive hétérogène (RD) offre la possibilité d'éliminer les sous-produits de la section réactive, dépassant ainsi les limitations thermodynamiques et inhibition imposées par les réactions réversibles. Alors que de nombreux dispositifs de distillation réactive chimique ont été étudiés dans la littérature et sont appliqués industriellement, les systèmes de distillation réactive enzymatique hétérogène (DRE) sont seulement marginalement étudiés en raison des contraintes liées à l'homogénéité et à la stabilité du dépôt enzymatique. Malgré ces contraintes, les enzymes présentent un intérêt significatif comparé aux catalyseurs métalliques en raison de leur sélectivité élevée, de leurs conditions de réaction douces et de leur caractère renouvelable.

L'objectif de ce projet est de mieux comprendre les divers phénomènes résultant du couplage entre réaction et distillation lors de l'utilisation d'un catalyseur enzymatique hétérogène. Un dispositif de distillation sous vide avec un diamètre interne de 3,2 cm et une hauteur de 72 cm a été conçu afin d'établir des bases solides pour le développement de processus enzymatiques multifonctionnels. Des modèles approfondis ont également été développés pour évaluer l'impact des paramètres expérimentaux sur le procédé.

La cinétique de la transestérification énantiosélective du 2-pentanol avec l'éthylbutyrate a été étudiée dans un réacteur à lit rotatif Spinchem[®] (150 mL) en employant un catalyseur Novozym[®]435, une lipase B de *Candida Antartica* (CALB) supportée sur des billes de résine acrylique. Pour trouver les paramètres cinétiques intrinsèques, l'effet du transfert de matière interne a été évalué par résolution des bilans matière dans le catalyseur par la méthode de collocation orthogonale dans Matlab[®]. L'évolution des concentrations a été suivie en utilisant la chromatographie en phase gazeuse avec une colonne Chirasil CB-Dex, la méthode développée permettant de quantifier jusqu'aux énantiomères du 2-pentanol et du 2-pentylbutyrate formés. La réaction a également été étudiée dans un réacteur à ballon (25 mL) avec un xérogel biocatalytique composé d'une solution de lipozyme CALB L, de méthyltriméthoxysilane et d'orthosilicate de tétraméthyle.

Des internes de distillation innovants tels que des *Tetra Splines* imprimés en 3D et des mousses d'aluminium de 10, 20 pores par pouce (ppi) ont été fonctionnalisés par méthode de dip-coating sol-gel. Les stabilités mécanique et chimique du xérogel sur la surface des internes ont été améliorées par l'application préliminaire d'un promoteur d'adhérence ou "primer" contenant du (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane. Les pertes de masse et d'activités des revêts de xérogels ont été évaluées à la fois dans le réacteur Spinchem[®] et dans l'installation de distillation réactive pour les mousses de 20 ppi. La distribution du xérogel dans les internes, son apparence et la distribution du diamètre de ses pores en surface ont été évaluées par microscopie électronique à balayage et tomographie X.

La réaction s'est avérée athermique avec une enthalpie de réaction expérimentale de 4,66 kJ/mol, les conversions d'équilibre étant comprises entre 56,6% et 58,2% pour des températures allant de 30 à 60°C. Les cinétiques de transestérification énantiosélective ont été représentées au mieux par un modèle ping-pong de Michaelis-Menten couplé à la loi d'Arrhenius. Les 9 paramètres du modèle ont été optimisés pour chaque catalyseur, les modèles cinétiques obtenus présentant des erreurs moyennes relatives de 3,7% pour la Novozym[®]435 (774 points expérimentaux) et de 4,1% pour le xérogel (480 points, expériences encore en cours). La Novozym[®]435 a présenté un facteur d'efficacité variant de 0,37 à 1 selon les conditions expérimentales, tandis que le xérogel n'a montré aucune limitation de transfert de masse interne.

Les internes de distillation fonctionnalisés ont présenté une activité identique à celle du xérogel broyé utilisé pour l'étude cinétique. Après une réaction de 6 heures à 60°C et 200 rotations par minute, une mousse de 20 ppi fonctionnalisée a perdu respectivement 27,2% et 30,7% en masse et en activité globale, augmentant à 36,4% et 42,3% après 4 opérations.

L'efficacité de séparation des internes a été déterminée dans l'appareil de distillation en utilisant un mélange éthanol-isopropanol. La hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) a été évaluée à 0,196, 0,171 et 0,294 mètres pour les mousses de 10, 20 ppi et les, *Tetra Splines*. Les revêtements obstruant les pores des internes et créant des chemins préférentiels qui peuvent réduire les efficacités de séparation, ces HEPT devront également être évaluées avec les internes catalytiques.

Trois distillations réactives ont été réalisées en remplissant la moitié inférieure de la colonne avec des internes catalytiques, sous une pression réduite de 100 mbar et une alimentation équimolaire en réactifs de 100 g/h. Une première DRE avec 4,57 g de xérogel appliqué sur des mousses de 20 ppi a permis une conversion de 13% en état stationnaire (17 heures), et une autre avec 6,08 g de xérogel sur des mousses de 10 ppi a donné une conversion de 22,5%. Une conversion de 19,7% a aussi pu être atteinte en DRE avec des *Tetra Splines* recouverts de 5.8 g de xérogel. Ces faibles conversions sont principalement dues à la quantité maximale de xérogel et d'enzyme qui peuvent être déposés sur les internes, une limitation qui pourrait être surmontée avec des enzymes de plus haute activité catalytique. De futures DRE faisant varier le débit et la composition de l'alimentation seront aussi réalisées afin d'étudier leur influence sur la conversion du système.

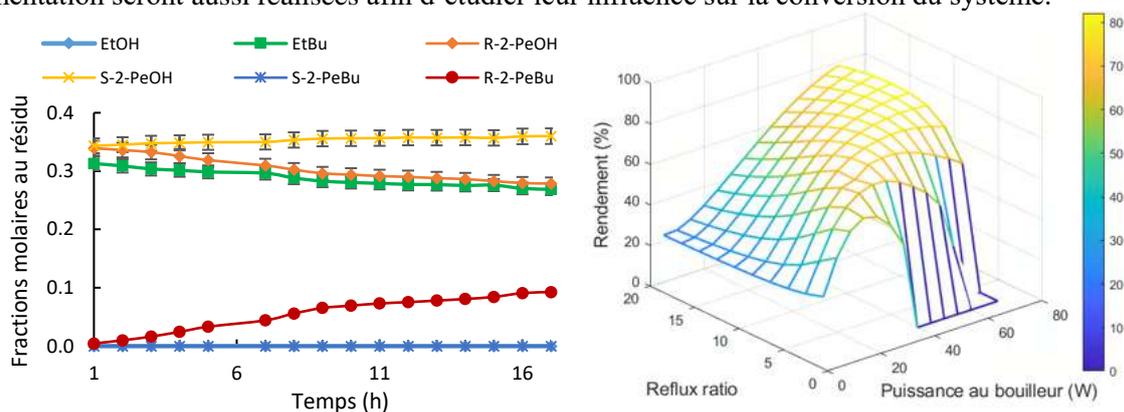


Fig. 1. Evolution expérimentale du résidu lors d'une DRE avec 4,57 g de xérogel déposé sur mousses de 10 ppi (gauche) et simulation des rendements pour une enzyme de plus haute activité catalytique (droite)

Le système DRE a été entièrement modélisé en utilisant des approches d'équilibre (EQ) et de non-équilibre (NEQ) sous Matlab®, les propriétés des produits étant extraites de Prosim®; les corrélations hydrodynamiques nécessaires aux modèles seront ajustées à l'aide des données expérimentales. Ces modèles permettront la simulation d'expériences analogues avec des enzymes plus performantes, à une échelle pilote ou industrielle, et en prenant en compte les limitations de transfert de masse interne/externe, ce qui permettra de mieux comprendre l'impact de ces paramètres sur l'état stationnaire de ce procédé intensifié.

MOTS-CLES DU THEME

Intensification, Environnement

MOTS-CLES LIBRES

Distillation réactive hétérogène, Catalyse enzymatique, Xérogel, Simulation, Optimisation

RÉFÉRENCES

Heils, R. et al., Enzymatic Reactive Distillation: Kinetic Resolution of rac -2-Pentanol with Biocatalytic Coatings on Structured Packings, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, Vol. 54, p. 9458–9467

Blatkiewicz, M., Mißfeldt, F. & Smirnova, I. Dynamic Model of Batch Enzymatic Reactive Distillation for the Production of R-2-Pentyl Butyrate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, Vol. 58, p. 22820–22834

Analyse de l'hydrodynamique dans une cuve bi-étagée

Ali BEN KILANI^{1,2}, Arnaud COCKX¹, Sobhi FRIKHA², Alain LINE¹, Ahmed FRIKHA²

¹Génie des procédés, INSA TOULOUSE, France

²Génie mécanique, ENIS, Tunisie

Ben-kilani@insa-toulouse.fr

RESUME

Le travail porte sur les écoulements dans un bioréacteur biétagé dans le cadre du projet B4G, axé sur l'agitation mécanique pour optimiser les bio-performances et le changement d'échelle des bioprocédés pour produire un biopesticide à partir de *Bacillus thuringiensis* KURSTAKI BLB1, cultivé dans un milieu à base de son de blé. La présence d'une cuve CBS semi-industrielle agitée mécaniquement avec trois agitateurs Rushton à Sfax, Tunisie, permet des essais réels à l'échelle industrielle (monophasique ou biphasique en présence de gaz). En parallèle, une autre configuration bi-étagée standard (Rushton + Turbine à pale inclinées) a été conçue avec l'équipe du TBI pour comprendre les comportements hydrodynamiques de manière plus générale et originale. L'étude compare le champ moyen et les profils de vitesse obtenus par simulation numérique CFD et par PIV (Particle Image Velocimetry) dans cette cuve avec de l'eau liquide pour évaluer la performance des deux méthodes dans la caractérisation des écoulements turbulents. Les résultats CFD offrent une compréhension approfondie de la dynamique de l'écoulement, tandis que la PIV permet une validation expérimentale, bien que des divergences locales suggèrent des écarts potentiels entre la simulation numérique et la réalité expérimentale, notamment pour des zones loin de l'agitateur. En conclusion, les résultats soulignent l'importance de combiner des approches numériques et expérimentales pour une compréhension précise des phénomènes fluides dans des configurations complexes avec des mobiles axiaux et radiaux.

MOTS-CLES DU THEME

Hydrodynamique, Agitation, Cuve bi-étagée.

MOTS-CLES LIBRES

CFD, PIV, Champ moyen, Rushton, Turbine à pales inclinées

MATERIELS & METHODES

Pour étudier les comportements hydrodynamiques de l'écoulement, nous avons conçu une cuve à TBI : c'est une cuve cylindrique de section circulaire de hauteur H et de diamètre T ($H = 2T = 600$ mm) à fond plat équipée de quatre chicanes et munie de deux turbines : une Rushton radiale et un agitateur plus axial à pales inclinées TPI-45°. Le diamètre des agitateurs D est de 100mm (Fig.1.a). La fréquence de rotation N analysée dans ce travail est de 250 rpm, correspondant à un nombre de Reynolds ($Re = (N \cdot D^2) / \nu$) d'environ 42000. La méthode expérimentale mise en œuvre pour analyser l'hydrodynamique est la PIV 2D-2C (Dantec Dynamics A/S). Notre matériel PIV se compose d'un laser Nd-Yag ($\lambda=532$ nm), d'un système de synchronisation et d'une caméra (FlowSense EO 4M, 2048 x 2048 pixels). Des particules de PMMA recouvertes de rhodamine B de diamètre entre 10 et 20 μm ont été utilisées pour ensemencher le fluide. Le traitement des images est effectué avec un logiciel commercial (DynamicStudio 2022a, Dantec Dynamics A/S). Parallèlement, nous avons simulé l'écoulement turbulent avec le code ANSYS Fluent R21. Dans un premier temps, nous avons utilisé la méthode Coupled pour résoudre les équations de Navier-Stokes en moyenne de Reynolds (RANS) avec le modèle de turbulence k-epsilon standard à l'aide d'un maillage fixe de type Foam. De plus, l'approche avec un repère tournant MRF ((Delafosse et al., 2008) & (Deglon and Meyer, 2006)) a été employée pour représenter la rotation des agitateurs.

PROFIL DE LA VITESSE MOYENNE (A 250RPM)

Les mesures ont été effectuées dans un plan médian pour 4 fenêtres successives le long de la hauteur avec des dimensions de 15x15 cm² : zone F1 près de la turbine Rushton, zone F2 entre les deux agitateurs, zone F3 près de la turbine à pales inclinées et zone F4 au-dessus de la turbine à pales inclinées. Deux champs de vitesse moyenne mesurés dans les zones F1 et F3 sont représentés sur la Fig.1. b. Ces moyennes ont été effectuées à partir de 10000 champs instantanés dans chaque zone. Ces mesures ont été réalisées dans des fenêtres de 138 x 138 mm², avec des matrices de vecteurs 127 x 127, soit une fenêtre d'interrogation et donc un filtre PIV de

2,2 mm. Cette information est importante pour la suite. En effet, pour acquérir les composantes de l'énergie cinétique turbulente, il est indispensable que la filtre PIV soit inférieur aux micro-échelles de Taylor.

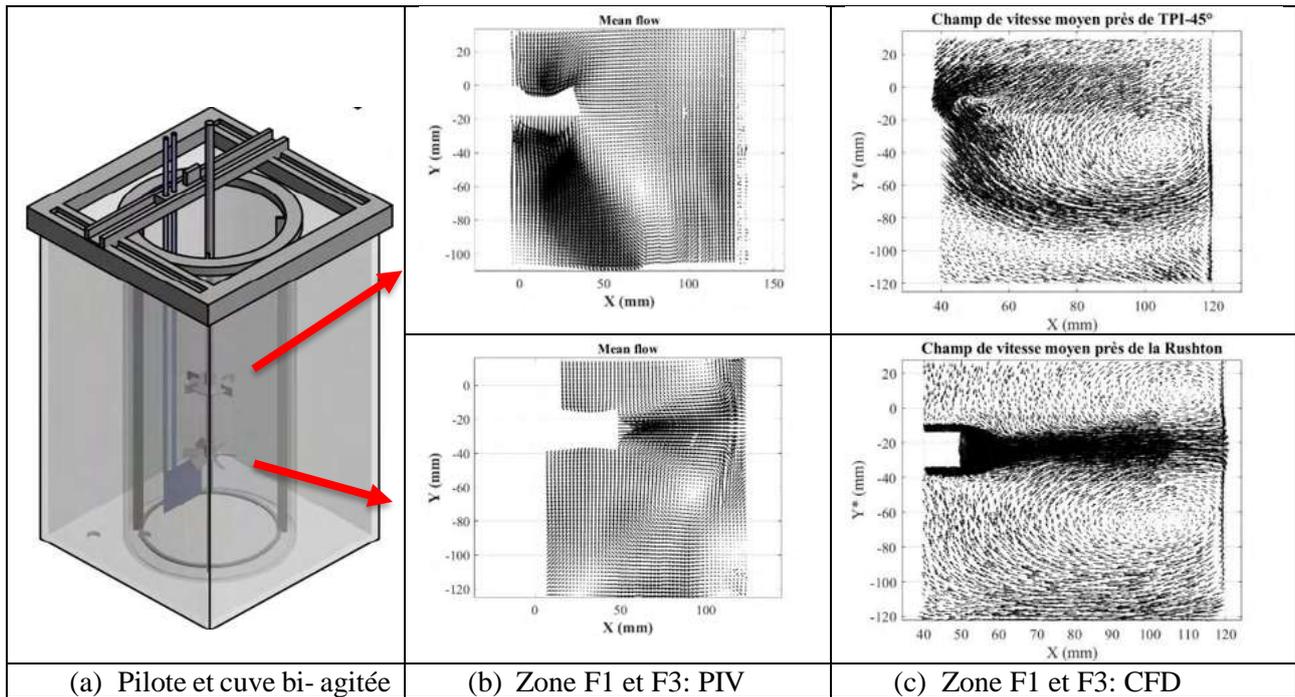


Fig.1 : Pilote et champs de vitesses moyens mesurés et simulés à 250 RPM

En comparant les profils de vitesse radiaux (Fig.2) obtenus par la CFD avec ceux mesurés par la PIV près de l'agitateur Rushton à différents rapports (r/D), nous avons observé un bon accord pour la vitesse d'agitation de 250rpm. Il est à noter que le maillage Foam ne permet pas une comparaison parfaite avec les profils mesurés, surtout loin de l'agitateur car les vitesses sont interpolées sur une ligne alors que le maillage se relâche. Cela souligne l'importance de la validation expérimentale pour améliorer la précision des simulations numériques.

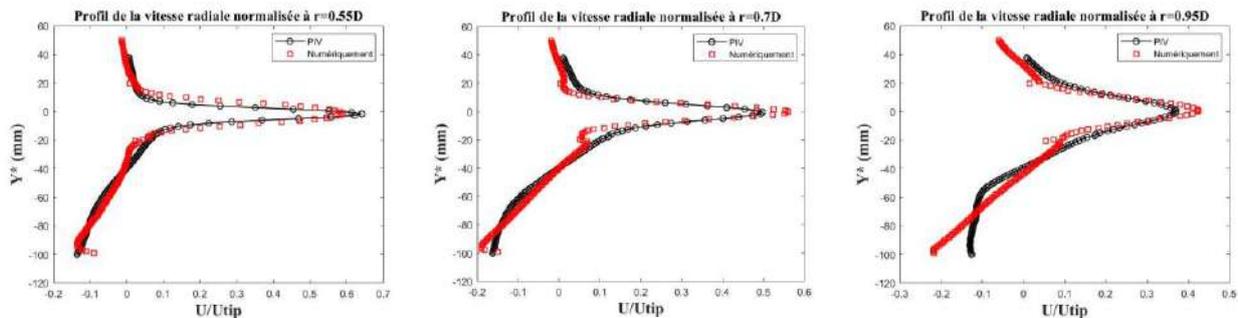


Fig. 2 : Profil de la vitesse moyenne normalisée près de la turbine Rushton à différents r/D

La comparaison des profils d'énergie cinétique turbulente obtenus par la simulation numérique et les mesures expérimentales est en cours, elle nécessite une attention particulière car seulement 2 composantes de la vitesse sont mesurées par PIV. De plus, la qualité du maillage de type Foam intéressante pour calculer un champ de vitesse moyen peut s'avérer plus dissipative pour estimer l'énergie cinétique turbulente. Enfin, la comparaison nécessite également de vérifier que les mesures PIV soient faites à une échelle plus petite que la micro-échelle de Taylor qui peut être estimée localement par la CFD.

REFERENCES

- Deglon, D.A., Meyer, C.J., 2006. CFD modelling of stirred tanks : Numerical considerations. Minerals Engineering 19, 1059–1068. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.04.001>
- Delafosse, A., Line, A., Morchain, J., Guiraud, P., 2008. LES and URANS simulations of hydrodynamics in mixing tank: Comparison to PIV experiments. Chemical Engineering Research and Design 86, 1322–1330. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.07.008>

Analyse et modélisation mathématique du procédé industriel de recyclage de titane par plasma d'arc

Jean-Pierre BELLOT¹, Widad AYADH^{1,2}, Jean-Sébastien KROLL-RABOTIN¹, Raphaël MARIN², Jérôme DELFOSSE³, Amandine CARDON³, Alessia BIAGI⁴, Stéphane HANS⁴

¹ Institut Jean Lamour - UMR CNRS 7198, LabEx DAMAS, Université de Lorraine, France

² IRT M2P, France

³ Safran Tech, France

⁴ Aubert & Duval, France

jean-pierre.bellot@univ-lorraine.fr

RESUME

Comme pour nombre de métaux et alliages, le recyclage du titane préserve d'importantes ressources minérales et réduit les impacts environnementaux [T.Devedjian]. Ainsi *Aubert & Duval* a participé à la création en 2017 de la première unité industrielle en Europe de recyclage de titane : *EcoTitanium*. Ce recyclage se fait à travers le procédé Plasma Arc Cold Hearth Remelting (PAMCHR), qui est capable, à partir des chutes issues des procédés d'usinage, de produire des lingots d'alliages de titane de qualité aéronautique. *Aubert & Duval* et *Safran* (utilisateur de titane pour nombre de pièces aéronautiques) se sont associés à l'IRT-M2P – *MétaFensch* pour bénéficier du four pilote PAMCHR disponible sur leur plateforme technologique.

L'objectif de ce travail collaboratif est une meilleure compréhension et maîtrise de ce nouveau procédé afin d'accompagner l'opérateur *EcoTitanium*. Une attention particulière est portée à l'élimination d'inclusions exogènes à travers le procédé PAMCHR, inclusions qui fragilisent le métal et pénalisent gravement sont utilisation pour des applications aéronautiques [Ghazal et al][Blackburn et al.].

Le procédé de refusion PAMCHR peut se décomposer en 3 parties, comme le montre la Fig. 1: le creuset de fusion, où s'opère la fusion du titane à recycler, le creuset d'affinage et la lingotière de coulée, où le métal se solidifie et un lingot secondaire est extrait. Les creusets sont en cuivre, puisque le titane, du fait de sa réactivité à haute température, ne peut être contenu dans des matériaux réfractaires. Ces creusets sont refroidis à l'eau, ce qui va conduire à la formation d'un talon de métal solidifié, encore appelé *skull*. Ce dernier constitue donc un autocreuset, contenant le bain liquide. La fusion dans ce procédé se fait par des torches à plasma qui balayent la surface du métal liquide, dans un environnement de gaz inerte. Pour la production d'alliage de titane, les gaz argon ou hélium peuvent être utilisés pour le fonctionnement des torches et pour l'environnement du four [Nishi et al.].

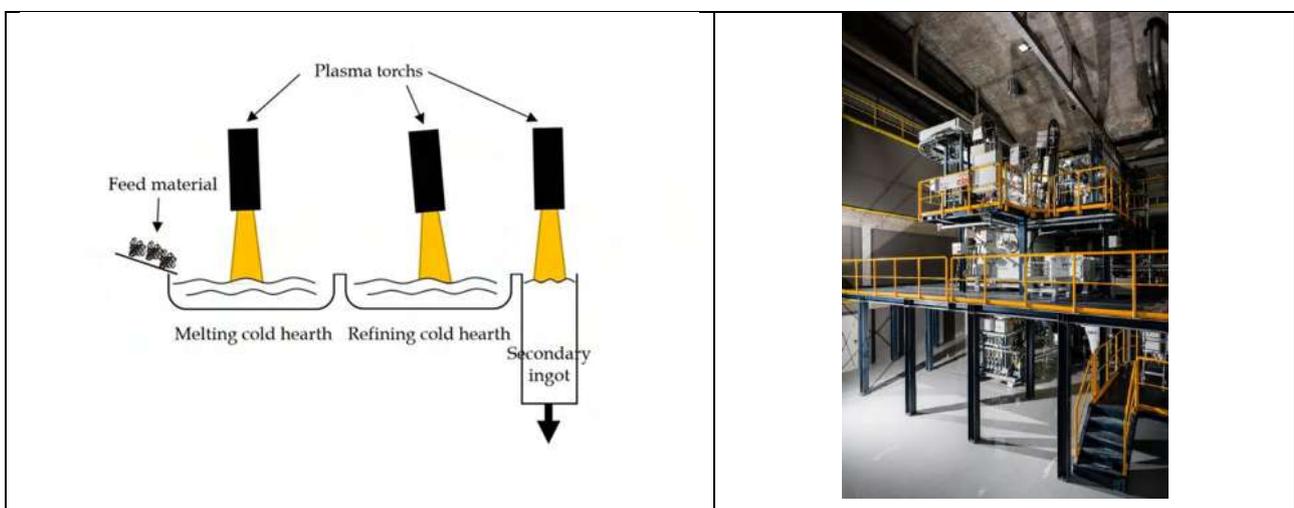


Fig. 1 Schéma du procédé PAMCHR (à gauche) et photo du four pilote de *MétaFensch* (à droite)

Une modélisation de l'écoulement tridimensionnel en régime instationnaire de l'alliage de titane dans les creusets de fusion et d'affinage, a été développée à l'*Institut Jean Lamour* avec pour base le logiciel CFD Ansys-Fluent R21 [Bellot et al.]. Un grand nombre de fonctions utilisateurs ont été intégrées au modèle pour décrire, entre autres, l'étape de fusion des matières entrantes et les échanges de chaleur et de quantité de mouvement entre le plasma et la surface du bain liquide. Par ailleurs, les allures des contributions du flux de chaleur transféré de la colonne de plasma à la surface du bain liquide ont été obtenues grâce à un modèle d'impact du gaz plasmagène en géométrie 2D axisymétrique, également développé sous Ansys-Fluent. Les résultats issus du calcul fournissent une bonne compréhension de l'effet transitoire du mouvement des torches, où le jet de plasma balayant la surface du bain de titane liquide apporte à la fois une surchauffe locale et une contrainte pariétale soufflant le liquide (Fig. 2). Des premières validations ont été apportées avec des essais mis en œuvre sur le four pilote de *MetaFensch* en comparant des profondeurs de puits liquide et des DTS (distribution des temps de séjour) en utilisant du cuivre comme traceur.

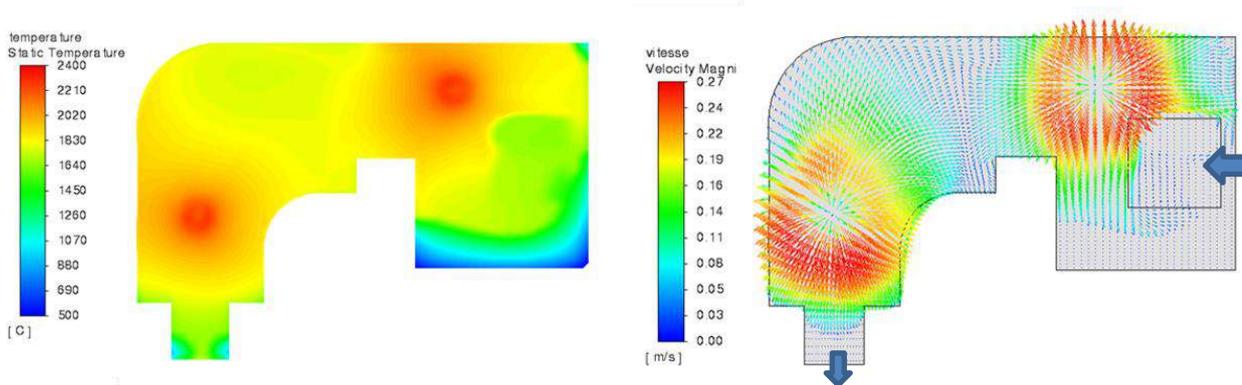


Fig. 2 Vue de dessus du procédé à un instant donné : champ de température à la surface du bain de titane liquide (à gauche) et champ de vitesse (à droite), les flèches indiquent l'entrée et sortie de matière.

La prolongation de cette étude concerne l'évaluation du procédé pour éliminer des inclusions exogènes à travers à la fois des essais sur le four pilote et des simulations de trajectoires de particules dans le bain.

MOTS-CLES DU THEME

Procédés de recyclage, pyrométallurgie, alliages de titane

REFERENCES

- Bellot, JP., Decultot, L., Jardy A., Hans S., Doridot E., Delfosse J., McDonald N. *Metallurgical and Materials Transaction B* (2020) Vol.51, 4, pp. 1329-1338.
- Blackburn M.J, Malley D.R. 1993, *Materials & Design* 14 (1): 19–27
- Devedjian, T. European Investment Bank, <https://www.eib.org/en/stories/titanium-recycling>
- Ghazal G, Chapelle P, Jardy A, Jourdan J, and Millet Y. 2012. *ISIJ International* 52 (1): 1–9.
- Nishi S, Tatsuhiko K, and Toshio O. 1995. *ISIJ International* 35 (2) : 114–120.

Développement de nouveaux contacteurs millifluidiques à contre-courant pour l'extraction liquide-liquide

Bastien JALLY¹, Etienne DEFOORT², Fabrice LAMADIE¹, et Hervé ROUSSEL¹

¹CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. Montpellier, Marcoule, France

²CEA, DES, ISAS, DRMP, Saclay, France

bastien.jally@cea.fr

RESUME

Le développement de procédés d'extraction liquide-liquide nécessite des essais de démonstration portant sur le cycle complet (ensemble des opérations d'extraction et désextraction). Dans le cadre du traitement des matières nucléaires, il est souhaitable de réaliser ces essais dans des contacteurs d'un volume aussi réduit que possible afin de minimiser les quantités de matière engagées. Ces essais sont jusqu'à présent conduits dans des mélangeurs-décanteurs, appropriés pour des débits de quelques centaines de mL/h et dont la réduction en taille a atteint ses limites (Roussel, H et Charton, S, 2016). En effet, à mesure que les dimensions diminuent, les forces surfaciques s'accroissent en affectant l'hydrodynamique, particulièrement au niveau des orifices d'entrée et de sortie. Dans le cas de colonnes miniatures, ces effets apparaissent près des garnissages. Obtenir des débits stables constitue alors un défi, surtout lorsque deux phases doivent s'écouler à contre-courant dans ces espaces confinés.

Dans l'optique de relever ce défi, le CEA a récemment conçu quatre nouveaux prototypes fonctionnant à contre-courant, dont deux fonctionnant en mode alterné : une seule phase à la fois est contrainte de circuler dans ces contacteurs étroits. Les deux autres sont des colonnes, alimentées en continu, dans lesquelles une pulsation vient apporter l'énergie mécanique nécessaire au passage des phases au travers de garnissages.

Les deux contacteurs alternés présentés sont gravés sur 2 mm dans une plaque de PMMA. Les phases y sont injectées de part et d'autre, avec un temps de repos permettant leur décantation et leur circulation progressive. Le premier prototype (Fig. 1a), composé de trois cellules verticales (d'environ 1 mL) connectées en série, est inspiré d'une série de publications (Xu *et coll.*, 2016, Xie *et coll.*, 2018). Le second prototype (Fig. 1b) est une création originale possédant quatre cellules, cette fois circulaires (env. 0,33 mL) et munies de garnissages gravés pour générer une émulsion plus fine. La première colonne pulsée miniature (Fig. 2a) est gravée dans une plaque de PMMA et mesure une cinquantaine de mm de haut. Ses garnissages gravés s'apparentent à des plateaux perforés. La seconde colonne (Fig. 2b) est de dimensions légèrement supérieures (155 mm de haut) et garnie de plaquettes amovibles et de perforations variables.

Les essais ont été conduits en utilisant de l'acide nitrique dilué comme phase aqueuse (4 mol/L, $\rho = 1,104 \text{ g.cm}^{-3}$, $\mu = 1,21 \text{ mPa.s}$), et une huile isoparaffinique (Isane IP175) en présence ou non d'extractant (TBP) comme phase organique (30% vol., $\rho = 0,846 \text{ g.cm}^{-3}$, $\mu = 1,92 \text{ mPa.s}$). La tension interfaciale mesurée est de l'ordre de 14 mN/m. Lorsque cela a été possible, les performances de séparation ont été quantifiées en termes de nombre d'étages théoriques (NET) par la méthode de McCabe et Thiele.

La circulation des phases à contre-courant est réalisable avec les quatre prototypes présentés. En revanche, la génération d'une émulsion avec des tailles de gouttes inférieures au millimètre n'est pas garantie, et se fait généralement au détriment de remélange ou d'une mauvaise séparation en sortie d'appareil. Les essais d'extraction d'acide nitrique par du TBP montrent que l'efficacité des contacteurs doit être améliorée. Dans les conditions *a priori* optimales, le NET est inférieur ou égal à 1 pour la batterie à flux alternés, 2,2 pour le millicontacteur à cellules, environ 1 pour la première millicolonne pulsée et 1,4 pour la seconde.

Des stratégies différentes sont à adopter en fonction du contacteur pour trouver expérimentalement un point de fonctionnement stable (amplitude, fréquence, type de pulsation, débits, phases de repos entre deux injections). C'est la principale difficulté rencontrée avec les contacteurs alternés, alors que les millicolonnes sont plus facilement opérables. Un aspect notable de cette étude est l'importance du dispositif de pulsation pour ces dernières : pulsation pneumatique, pompe à piston rotatif, ou micro-pompe à membrane. Ces travaux montrent qu'il vaut mieux découpler la pulsation de l'alimentation et du soutirage des phases. Les savoir-faire et connaissances acquis sont mis à profit puisque ces études sont poursuivies et financées par le gouvernement

dans le cadre de France 2030 via le Programme d'Investissement d'Avenir (PIA) MiRAGe : Outils Microfluidiques pour une R&D Accélérée sur les procédés de recyclage.

MOTS-CLES DU THEME

Hydrométallurgie, intensification.

MOTS-CLES LIBRES

Miniaturisation, millifluidique, extraction liquide-liquide, colonne pulsée.

FIGURES

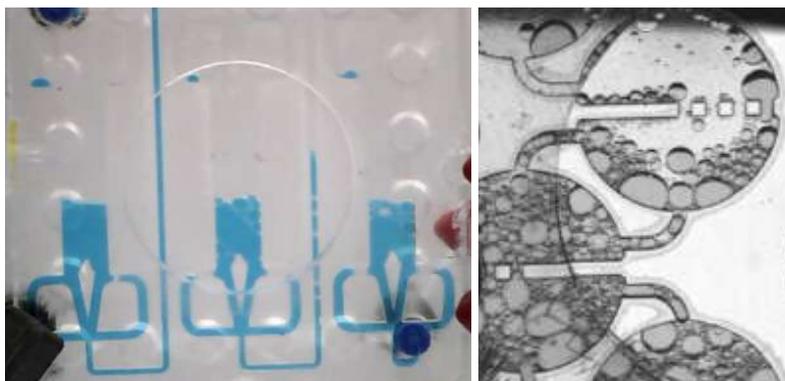


Fig. 1. Photographies des contacteurs à flux alternés en fonctionnement.
(a) : « Batterie à flux alternés » inspirée de Xu *et coll.*, 2016 (b) millicontacteur à cellules alternées

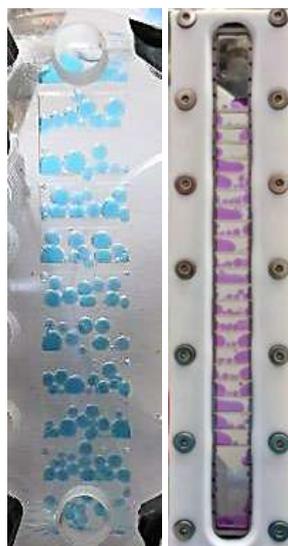


Fig. 2. Photographies des milli-colonnes pulsées en fonctionnement
(a) Prototype gravé dans du PMMA (b) Prototype avec garnissages amovibles

REFERENCES

Roussel, H. et Charton S., 2016, Design, Development and Testing of Miniature Liquid-liquid Extraction Contactors for R&D Studies in Nuclear Environment, *ATALANTE 2016 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles*, Procedia Chemistry 21:487-494, <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.10.068>

Xu, C., Shan J., et Yifeng C., 2016, Countercurrent Droplet-Flow-Based Mini Extraction with Pulsed Feeding and without Moving Parts. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 62:3685-3698, <https://doi.org/10.1002/aic.15267>.

Xie, T., et Cong X., 2018, High-Throughput Countercurrent Microextraction in Passive Mode. *Lab on a Chip* 18:1471-1484, <https://doi.org/10.1039/C7LC01244F>

Impact de la cavitation d'une buse de brûleur NEXGEN sur les émissions gazeuses et la dynamique d'une flamme turbulente kérosène/air.

Ludovic LAMOOT¹, Brady MANESCAU¹ et Khaled CHETEHOUNA¹

¹*Cher, Laboratoire PRISME, France*
Ludovic.lamoot@insa-cvl.fr

RESUME

Dans le domaine de l'aéronautique, des tests au feu sont effectués sur divers matériaux conformément aux recommandations de la FAA (Federal Aviation Administration) par Kao, Y.H en 2017 selon la norme ISO 2685. Ces tests certifiés sont réalisés à l'aide d'un brûleur NexGen utilisant du carburant JETA1. En raison des débits massiques nécessaires, la cavitation peut se produire. En effet, pour permettre une combustion efficace, le carburant doit être pulvérisé en fines gouttelettes à travers une buse. Lorsque le carburant est pulvérisé, il passe par un orifice de quelques centaines de microns, provoquant une accélération du fluide similaire à un dispositif venturi. Cette accélération peut entraîner une dépression locale en dessous de la pression de vapeur saturante, entraînant ainsi la cavitation dans le trou de la buse. Ces bulles de gaz peuvent perturber l'atomisation du carburant, rendant la combustion incomplète. C'est dans ce contexte que cette étude a été entreprise et qui a fait l'objet d'une publication par Lamoot, L en 2024. L'objectif était d'évaluer l'impact de la cavitation dans une buse de brûleur sur le comportement de la flamme, notamment en termes de géométrie, de flux thermique et d'émissions gazeuses.

Pour ce faire, l'étude a été divisée en deux phases. La première phase a caractérisé les conditions de cavitation à l'aide d'un dispositif expérimental spécifique, tandis que la seconde phase a évalué l'influence de la cavitation sur la flamme en utilisant trois buses DELAVAN (2.25; 2.50 et 3.00 80W) possédant différents diamètres.

La première phase a consisté à définir le nombre de cavitation en dessous duquel le phénomène de cavitation se manifeste. Ce nombre, nommé "nombre de cavitation critique" σ_c , correspond au point où la courbe du coefficient de pression de la pompe Ψ atteint un point d'inflexion en fonction du nombre de cavitation σ comme défini par Medvitz, RB en 2002, qui est déterminé par les équations Eq.1 et Eq.2. Cette courbe a été établie pour différentes valeurs de débit pour chaque buse. Il est clairement démontré dans la Fig.1 que la buse ayant le diamètre le plus étroit (2.25 80W) présente le plus grand risque de cavitation. En particulier, la Fig.1 d) illustre que la buse 2.25 80W possède un nombre de cavitation critique σ_c plus élevé pour un débit équivalent.

$$\Psi = \frac{8 \cdot g \cdot H}{\omega^2 \cdot D^2} \quad (\text{Eq.1})$$

$$\sigma = \frac{P_{mes} - P_v}{P_{inj} - P_{mes} + \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V_{inj}^2} \quad (\text{Eq.2})$$

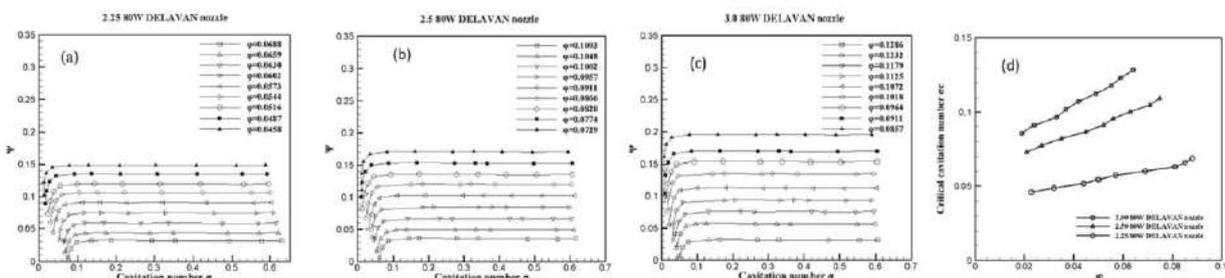


Fig. 1. Coefficient de pression de la pompe en fonction du nombre de cavitation(a), (b), (c), nombre de cavitation critique en fonction du coefficient de débit (d).

La deuxième phase de l'étude a été menée en utilisant les données préalablement acquises dans l'analyse fluide, où le dispositif utilisé (pompe à carburant, flexible en acier inoxydable, raccords, etc.) correspondait exactement à celui du brûleur NexGen. Cela a permis de mettre en évidence les effets de la cavitation dans la buse sur la dynamique de la flamme, en se concentrant notamment sur sa géométrie en prenant la méthode de traitement d'image réalisée par Wang, A en 2021, sa température par un arbre un thermocouple, son flux

thermique comme effectué par Chetehouna, K en 2014, ainsi que ses émissions gazeuses au moyen d'un analyseur de gaz. Les résultats ont révélé que la cavitation altère la forme de la flamme. Les analyses d'images ont montré une réduction de la longueur et de la hauteur de la flamme en présence de cavitation. De plus, la température et le flux thermique sont significativement affectés lorsque la cavitation se produit. En outre, la structure de la flamme, qui est identifiée en trois zones distinctes (flamme continue, intermittente et panache), voit la partie la plus lumineuse, la flamme continue, diminuer en présence de cavitation, comme illustré dans la Fig.2. En ce qui concerne les émissions gazeuses, une augmentation du monoxyde de carbone (CO) a été observée, tandis que le dioxyde de carbone (CO₂) diminuait. De plus, une augmentation de l'oxygène (O₂) et des imbrûlés a été constatée, mettant en évidence un rendement de combustion moins efficace. En conséquence, il est clair que la cavitation dans la buse a un effet négatif sur le processus de combustion.



Fig. 2. Visualisation de flammes pour différentes valeurs du nombre de cavitation σ (buse 2.25 80W)

MOTS-CLES DU THEME

Atomisation, Écoulement multiphasique, Performance du brûleur NexGen.

MOTS-CLES LIBRES

Brûleur NexGen burner, Cavitation, buse, flamme continue, rendement combustion.

RÉFÉRENCES

- Y.H. Kao, S.B. Tambe, R. Ochs, S. Summer, S.M. Jeng, Experimental study of the burner for FAA fire test: NexGen burner, *Fire Mater.* 41 (7) (2017) 898–907, <https://doi.org/10.1002/fam.2429>.
- L. Lamoot, B. Manescau, K. Chetehouna, E. Obame, Experimental study on the cavitation phenomenon effect on the efficiency of a turbulent premixed flame kerosene/air, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Volume 154, 2024, 111170, ISSN 0894-1777, <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2024.111170>.
- R.B. Medvitz, R.F. Kunz, D.A. Boger, J.W. Lindau, A.M. Yocum, L.L. Pauley, Performance analysis of cavitating flow in centrifugal pumps using multiphase CFD, *J. Fluids Eng. Trans. ASME* 124 (2) (2002) 377–383, <https://doi.org/10.1115/1.1457453>.
- A. Wang, B. Manescau, K. Chetehouna, S. Rudz, L. Lamoot, Experimental study on the flame extension and risk analysis of a diffusion impinging flame in confined compartment, *J. Fire Sci.* 39 (4) (2021) 285–308, <https://doi.org/10.1177/07349041211015766>.
- K. Chetehouna, L. Courty, J.P. Garo, D.X. Viegas, C. Fernandez-Pello, Flammability limits of biogenic volatile organic compounds emitted by fire-heated vegetation (*Rosmarinus officinalis*) and their potential link with accelerating forest fires in canyons: a Froude-scaling approach, *J. Fire Sci.* 32 (4) (2014) 316–327, <https://doi.org/10.1177/0734904113514810>.

Intégration dans un procédé d'injection polymère d'une cellule d'identification de la viscosité basée sur une mesure thermique

Qiao LIN, Nadine ALLANIC, Pierre MOUSSEAU

Nantes Université, Oniris, CNRS, GEPEA, UMR 6144 F-44000 Nantes, France

nadine.allanic@univ-nantes.fr

CONTEXTE

Dans cette étude, un outil innovant de mesures thermiques et rhéométriques est développé pour permettre l'analyse en ligne d'une production industrielle de mise en œuvre polymères. En injection comme dans d'autres procédés, les niveaux de pression et d'échauffement dépendent fortement des propriétés des matériaux. Aussi, les réglages machines sont liés au produit fabriqué mais aussi au matériau utilisé. L'enjeu final de cette démarche est la supervision des procédés d'une part pour accroître leur flexibilité et qualité d'adaptation automatique aux matériaux (dont recyclés) et d'autre part pour réduire les déchets de production.

A ce stade, nous présentons dans ce papier, la démarche d'identification de viscosité qui couple des données expérimentales relevées en sortie de la vis de plastification dans une filière annulaire et la simulation d'un écoulement non isotherme de fluide pseudo plastique. Les expérimentations d'identification sont réalisées dans les conditions réelles de moulage par injection plastique d'un polypropylène (PPC 9642).

MOTS-CLES

Mesure ; modélisation- simulation des procédés ; innovation ; rhéologie ; thermique ; polymères ; dissipation visqueuse ; injection

OUTILS ET METHODES

La Fig. 1. présente le dispositif TRAC. Les mesures de pression (P_1 et P_2) sont utilisées pour repérer le front de matière et plus généralement les cycles d'injection matière. La forme annulaire permet une instrumentation thermique au cœur de l'écoulement, robuste, peu intrusive et très sensible (Q. Lin, 2022).

L'estimation de la viscosité η est déduite de l'échauffement obtenue par dissipation visqueuse $\eta\dot{\gamma}^2$ (avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement) et mesurée par les thermocouples T_1 à T_4 le long de la paroi interne (Q.Lin, 2023). L'ensemble est fonction de la température d'entrée d'écoulement qui est estimée en même temps. A chaque débit, est associé un taux de cisaillement et une viscosité définit comme des points critiques.

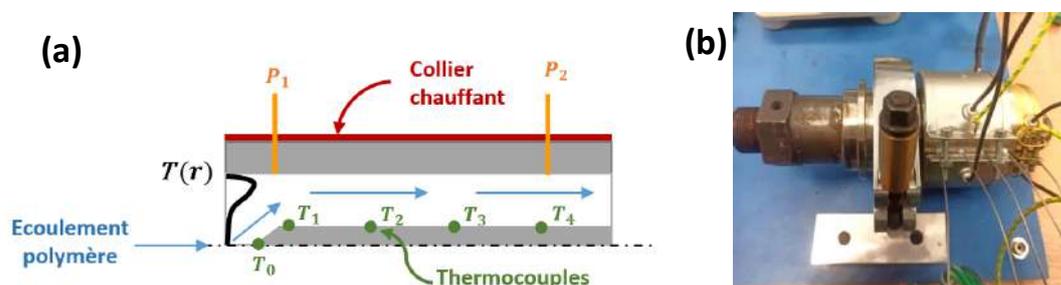


Fig. 1. Cellule annulaire thermorhéologique (TRAC) : a) schéma de principe b) vue de dessus du dispositif

PRINCIPAUX RESULTATS

La Fig.2a montre les mesures brutes obtenues lors d'un cycle de purge avec une régulation en température de 195°C. Les thermocouples sont très sensibles et capables de détecter de faibles variations de température (0,4 ~ 0,7 K) liées à la dissipation visqueuse ce qui est remarquable. A l'inverse, les mesures de chute de pression sont faibles et inexploitable pour une estimation de viscosité.

Dans un premier temps, un modèle de Cross et un modèle de type loi puissance sont utilisés pour décrire l'écoulement. Une simulation est menée avec les valeurs de viscosité obtenues précédemment pour le matériau étudié par El Hajj Sleimann en 2018. La confrontation avec les résultats expérimentaux (Fig.2b) montre que les deux modèles donnent des résultats très satisfaisants et que même si l'échauffement est faible, il est discriminant ici entre deux débits. On peut donc en conclure que la lecture directe des thermocouples est déjà un élément valorisable de surveillance du procédé.

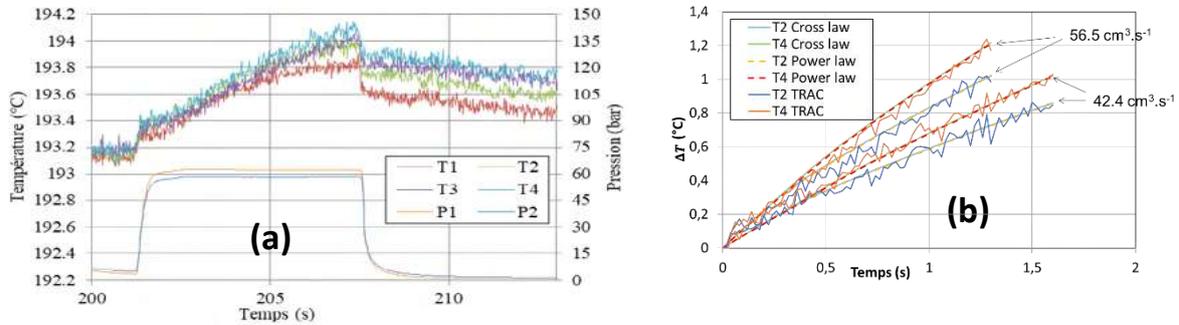


Fig. 2. (a) Exemple de mesures obtenues avec la TRAC et un débit de $42,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (b) confrontation des résultats expérimentaux et numériques obtenus avec deux modèles de viscosité et deux débits

La démarche est complétée par l'identification de la viscosité menée pour les deux débits présentés en Fig 2b. Les points critiques obtenus sont superposés aux lois de comportement rhéologique sur la Fig.3. Une bonne concordance est constatée sur la plage de taux de cisaillement concerné par les expérimentations. Deux débits suffisent à retrouver les paramètres K et n d'une loi puissance non thermo dépendante ($\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$). Pour une description rhéométrique plus fine, il serait nécessaire de disposer de plus de points critiques identifiés et donc potentiellement de débits testés. Dans un objectif de surveillance du procédé, il est possible au contraire de simplifier la méthode à un seul débit et de travailler en variation. Deux perspectives clefs pour la suite des travaux sur ce sujet qui vont se prolonger par des tests expérimentaux sur plusieurs matériaux et mélanges.

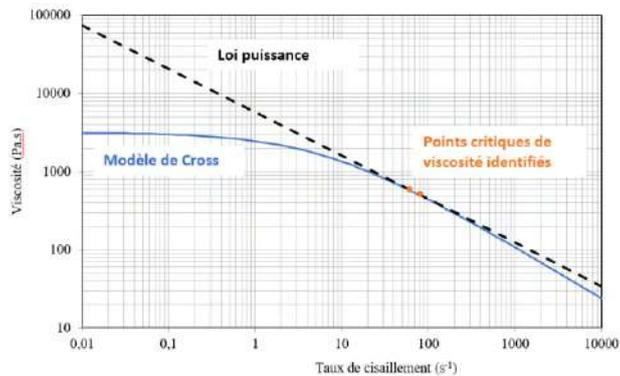


Fig. 3. Identification des points critiques de viscosité

RÉFÉRENCES

- Lin, Q., Allanic, N., Mousseau, P., Madec, Y., Beau, G., & Deterre, R., 2022, On-line melt temperature measurements for polymer injection molding through an instrumented annular duct. *Polymer Engineering & Science*, 62(12), 3994-4004.
- Lin, Q., Allanic, N., Mousseau, P., Girault, M., & Deterre, R., 2023, Monitoring and viscosity identification via temperature measurement on a polymer injection molding line. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 206, 123954
- El Hajj Sleiman G., Aptitude à la mise en oeuvre de thermoplastiques recyclés et de biopolymère : analyse thermorhéologique de mélanges PP/PE, These de doctorat, Nantes, 2018.

Thermométrie en phase liquide par fluorescence induite par laser planaire (PLIF) dans des réacteurs compacts intensifiés

Bilal ELMOKDAD¹, Nathalie DI MICELI RAIMONDI¹, Emmanuel CID¹ et Michel CABASSUD¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

bilal.elmokdad@toulouse-inp.fr

RESUME

La mise en œuvre de réactions exothermiques requiert une évacuation efficace de la chaleur pour fonctionner en toute sécurité et limiter la formation de sous-produits. C'est dans ce but qu'ont été développés des réacteurs échangeurs de chaleur intensifiés continus. Ces appareils constituent des alternatives très prometteuses aux réacteurs discontinus principalement utilisés en chimie fine et pharmaceutique. Le projet se concentre sur l'utilisation d'une méthode expérimentale de thermométrie par fluorescence planaire induite par laser (PLIF) pour mesurer les champs de température dans des réacteurs échangeurs de chaleur compacts dans la continuité des travaux réalisés par Shi, H *et al.* en 2021. La précision de la PLIF sera évaluée dans le présent travail sur la base d'expériences de transfert thermique sans réaction chimique. Dans un but de validation, les mesures de températures locales seront comparées à des résultats de simulations CFD obtenus avec ANSYS CFX.

Les prototypes d'échangeur de chaleur compacts utilisés sont constitués de deux plaques en PMMA séparées par une paroi de 1 mm en aluminium. Dans une des plaques, de l'eau chaude circule dans le canal millimétrique d'intérêt. Différentes géométries ont été étudiées : des canaux en zigzag et des canaux droits avec des sections carrées de 2 mm, 3 mm et 4 mm de profondeur. Dans l'autre plaque, de l'eau plus froide circule dans un canal droit de section rectangulaire de 8 mm de diamètre hydraulique.

La PLIF est une technique optique non intrusive qui peut être utilisée pour visualiser la température dans les fluides. Elle est basée sur la dépendance de l'intensité de fluorescence de certains colorants avec la température. Dans la présente étude, la technique 2 colorants/2 couleurs est mise en œuvre en utilisant deux colorants de sensibilité à la température très différentes : la fluorescéine et la sulforhodamine B. Leur spectre d'émission se chevauchent peu ce qui limite les conflits spectraux comme montré par Chaze, W *et al.* en 2016. La Fig. 1 présente le dispositif optique. Une nappe laser de 0.5 mm d'épaisseur est orientée horizontalement vers le canal millimétrique. Le prototype est placé sur un support de translation micrométrique pour obtenir les champs de température à différentes profondeurs et longueurs du canal.

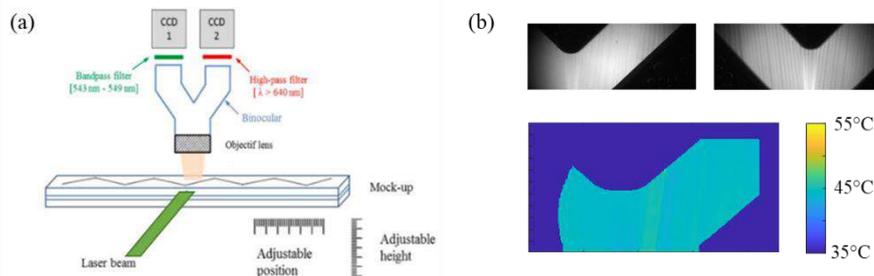


Fig. 1. (a) Dispositif optique pour la mesure de champs de températures par PLIF. (b) Images brutes acquises simultanément par les caméras CCD dans un canal en zigzag et résultat du traitement d'images.

Les colorants sont excités et émettent un signal de fluorescence. Les signaux de fluorescence F filtrés sur des bandes spectrales d'intérêt λ_1 et λ_2 sont capturés par des caméras CCD. L'intensité de la fluorescence est obtenue par le niveau de gris des images et est liée à la température par une procédure d'étalonnage préalable. Une méthode ratiométrique est utilisée dans laquelle le rapport de l'intensité de fluorescence des deux colorants à une température T est normalisé par celui mesuré à une température de référence T_0 :

$$R_{norm} = \frac{R}{R_0} = \frac{F_{\lambda_2}(T)/F_{\lambda_1}(T)}{F_{\lambda_2}(T_0)/F_{\lambda_1}(T_0)} = f(T) = \exp(s(T - T_0))$$

L'étalonnage est effectué à différents plans (profondeurs du canal). Les courbes d'étalonnage varient peu quel que soit le plan, et une sensibilité moyenne de $s = -3,2\% \cdot C^{-1}$ est obtenue.

Des mesures de champs de température par PLIF sont réalisées dans les différents prototypes, à différentes positions axiales et profondeurs dans le canal millimétrique (Fig.2 (a)). Dans le canal millimétrique, deux débits de fluide dit « procédé » sont étudiés de manière à obtenir des écoulements laminaire et turbulent. Dans l'autre canal, un débit de fluide dit « utilité » de 500 L.h^{-1} est fixé pour y obtenir un écoulement turbulent et avoir peu de variation de température entre l'entrée et la sortie. Les températures moyennes obtenues sur les champs observés sont calculées et comparées à celles obtenues par CFD. Le domaine de calcul en CFD est réduit au canal coudé et à la paroi en aluminium, dont la face externe est supposée à température constante, égale à la température expérimentale du fluide utilité. Les modèles laminaire et turbulent SST sont utilisés pour simuler les différentes expériences. La Fig. 2 (b) montre le canal simulé et les deux positions d'intérêt (à 36,9 mm et 68,5 mm de l'entrée) où la température est mesurée/calculée.

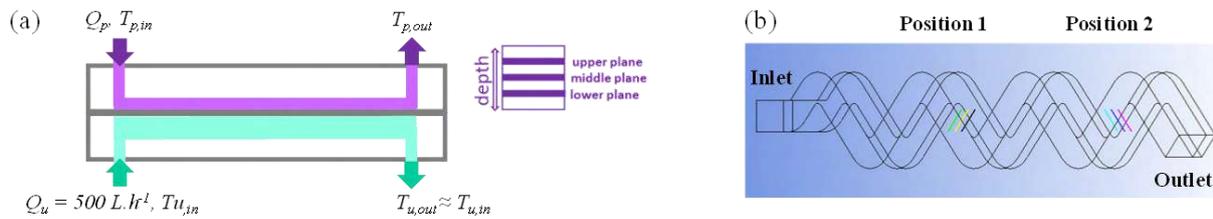


Fig. 2. (a) Représentation des expériences de transfert thermique et (b) domaine de simulation CFD.

Les résultats en fonction des conditions opératoires sont fournis dans le Tableau 1. Il apparaît logiquement une diminution de température de l'entrée à la position 2 du canal. Les températures mesurées et obtenues par CFD sont en bon accord, en particulier en écoulement turbulent où les champs de température sont assez homogènes sur une section de canal. En régime laminaire, la CFD prédit des différences de température plus importantes en fonction de la profondeur dans le canal qu'expérimentalement. Cela peut être lié à la définition des conditions aux limites dans la simulation, mais aussi à l'épaisseur de la nappe laser qui réduit la résolution spatiale des champs observés par rapport à la CFD.

Tableau 1. Comparaison des résultats expérimentaux et simulés dans le canal zizag de 3 mm de profondeur.

	Laminaire, $Q_p = 1,4 \text{ kg.h}^{-1}$, $Re_p = 145$, $T_{p,in} = 47,9^\circ\text{C}$, $T_{p,out} = 33,3^\circ\text{C}$, $T_{u,in} = 31,6^\circ\text{C}$				Turbulent, $Q_p = 13,2 \text{ kg.h}^{-1}$, $Re_p = 1373$, $T_{p,in} = 56,4^\circ\text{C}$, $T_{p,out} = 47,0^\circ\text{C}$, $T_{u,in} = 40,5^\circ\text{C}$			
	PLIF		CFD		PLIF		CFD	
Plan	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 1	Pos. 2	Pos. 1	Pos. 2
Haut	45,1±0,6	43,5±0,6	47,3	46,2	54,6±0,6	54,5±0,3	55,3	55,1
Milieu	44,9±1,0	43,7±0,9	43,2	42,5	55,1±0,2	54,5±0,3	55,0	54,8
Bas	44,5±1,2	43,2±1,0	43,4	40,7	54,6±0,3	54,6±0,3	54,2	54,2

MOTS-CLES DU THEME

Intensification et miniaturisation

MOTS-CLES LIBRES

Réacteur échangeur de chaleur - Canaux millimétriques - Thermométrie locale - Fluorescence planaire induite par laser

RÉFÉRENCES

Chaze, W., Caballina, O., Castanet, G. and Lemoine, F., 2016, The saturation of the fluorescence and its consequences for laser-induced fluorescence thermometry in liquid flows, *Experimental Fluids* 57:58, <https://doi.org/10.1007/s00348-016-2142-8>

Shi, H., Di Miceli Raimondi, N., Cid, E., Cabassud, M. and Gourdon, C., 2021, Temperature field acquisition by planar laser induced fluorescence using the two-color/two-dye technique for liquid flows in a millimetric zigzag channel, *Chemical Engineering Journal* 426:131460, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131460>

Kinetic study of heterogeneous processes intensified by ultrasound:

Application to emulsion polymerization of butyl methacrylate

Ibrahim Assaf, Laurent BALLAND, Nicolas BRODU, Imed BEN TALOUBA and Nordine MOUHAB

Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, Normandie Univ, LSPC UR 4704, F 76000 Rouen, France

ibrahim.assaf@univ-rouen.fr

SUMMARY

One of the radical polymerization processes that has attracted the most attention in both industry and academia is emulsion polymerization. In this process, large monomer droplets, surfactants and micelles interact in complex ways in the reaction media resulting in complex kinetics. However, micellar nucleation dominates with monomer-swollen micelles, above the Critical Micelle Concentration (CMC), being the most important nucleation sites. The large droplets in the medium serve as a reservoir that supplies the micelles with monomers during the polymerization reactions until they disappear by P.A. Lovell in 2020. The integration of ultrasonic energy with appropriate surfactant/hydrophobe dosing into emulsion polymerization generates small and fine monomer droplets, which drastically changes the kinetics by shifting the mechanism from micelle nucleation to droplet nucleation and improving the stability of emulsions due to the localized cavitation properties of ultrasound resulting in latex properties compared to conventional ones by J. M. Asua in 2002.

Following the work of by I. Lahoud in 2020 on solution polymerization, emulsion polymerization is considered to be an ecofriendly technique thanks to the use of water as the continuous phase instead of organic solvents. This is due not only to its superior heat capacity that limits the thermal runaways, but also due to its abundance and production of final products with low viscosities. In addition, intensification by sonication is fruitful when used to initiate the polymerization in addition to emulsification where minimal chemical initiators are used compared to other polymerization techniques.

In our work, a specific comparison between conventional and miniemulsion polymerizations is investigated. In miniemulsion polymerization, a heterogeneous layer of an aqueous phase consisting of 89 wt.% water and a dissolved surfactant with a concentration above the CMC and an oil phase of 11 wt.% (butyl methacrylate and hexadecane) was pulsed sonicated for a certain time and then introduced into the reactor. After reaching the desired temperature under argon gas purging, the reactions were initiated by injecting a persulfate initiator, resulting in the performance profiles shown in Fig. 1. The miniemulsions prepared after sonication were opaque to translucent and stable for an extended period of time. After the reaction, liquid samples from both reactions showed different polymer particle sizes by dynamic light scattering (DLS). In addition, the molecular weights of the samples after separation were measured by gel permeation chromatography (GPC).

In this study, the reaction parameters such as the concentration of surfactant and hexadecane as a hydrophobe were investigated for the preparation of miniemulsion polymerization using reactor RC1-RTCAL calorimeter that allows recording of heat released or absorbed by the reaction. In addition, the effects of ultrasonic variables such as sonication duration, power and mode (continuous or pulsed sonication) on the reaction kinetics as well as the physio-chemical properties as molecular weights and glass transition temperature (T_g) of the polymers produced were analyzed.

As can be seen from Fig. 1, the shape of the thermal power profiles of the two polymerization experiments differ drastically at the same surfactant concentrations. This is a consequence of the different nucleation mechanisms taking place in the course of the reactions. Using these power profiles and other calorimetric methods such as differential scanning calorimetry (DSC), the kinetic parameters are estimated. A kinetic model

similar to other recent studies performed in our laboratory is proposed by I. Lahoud in 2020 and the estimation procedure is performed using estimation software tool by L. Balland in 2000.

THEME KEYWORDS

Intensification and miniaturization, industrial risk management and urbanization

FREE KEYWORDS

Miniemulsion polymerization, sonication, modeling, calorimetry

FIGURES

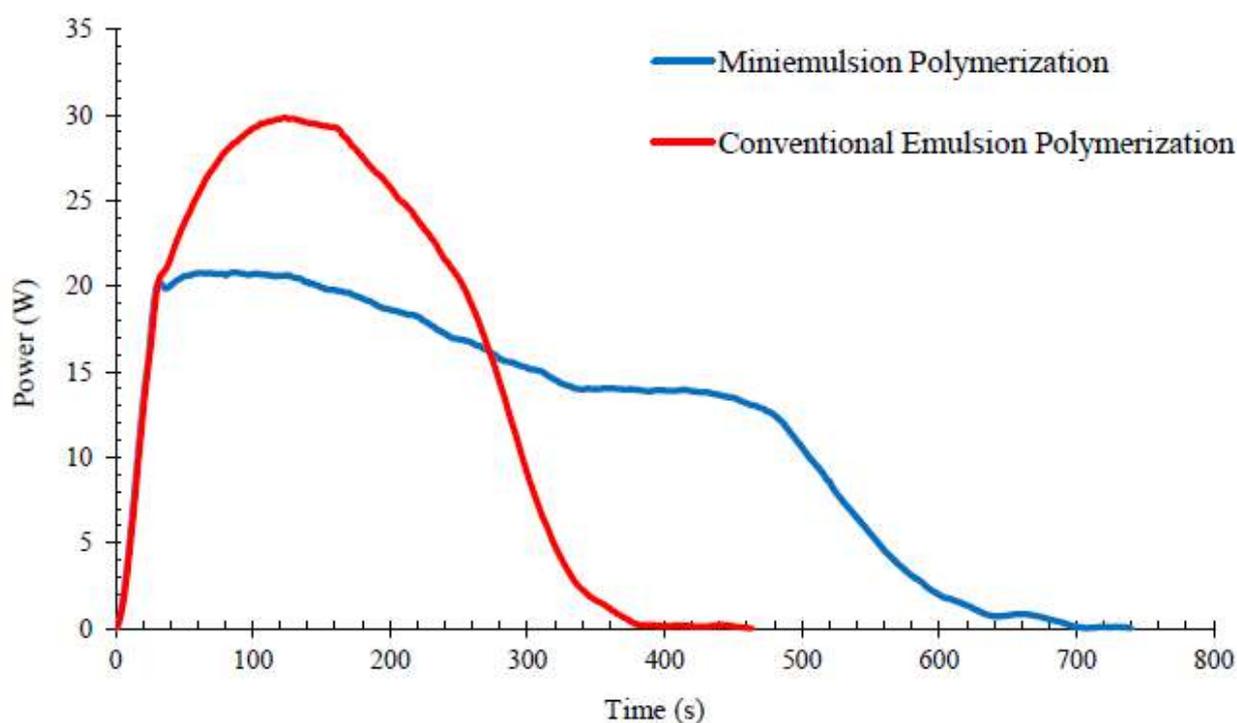


Fig. 1. Power profiles for both miniemulsion and conventional emulsion polymerization of butyl methacrylate performed at 70°C

REFERENCES

P. A. Lovell et F. J. Schork, « Fundamentals of Emulsion Polymerization », *Biomacromolecules*, vol. 21, no 11, p. 4396- 4441, nov. 2020, doi: 10.1021/acs.biomac.0c00769.

J. M. Asua, « Miniemulsion polymerization », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no 7, p. 1283- 1346, sept. 2002, doi: 10.1016/S0079-6700(02)00010-2.

I. Lahoud, L. Balland, N. Brodu, I. Ben Talouba, N. Mouhab, et C. Legrand, « Thermokinetic parameters evaluation using reaction calorimetry: Application to butyl methacrylate solution radical polymerization », *Thermochim. Acta*, vol. 691, p. 178730, sept. 2020, doi: 10.1016/j.tca.2020.178730.

L. Balland, L. Estel, J.-M. Cosmao, et N. Mouhab, « A genetic algorithm with decimal coding for the estimation of kinetic and energetic parameters », *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 50, no 1, p. 121- 135, janv. 2000, doi: 10.1016/S0169-7439(99)00057-X.

Développement et caractérisation d'un nouveau contacteur gaz-liquide pour le procédé centrifuge Rotating Packed Bed (RPB) : application aux liquides visqueux

Thibaut Triquet¹, Usman Garba², David Rouzineau¹ et Michel Meyer¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, IPS, Toulouse, France

²Usmanu Danfodiyo University Sokoto, Nigéria

thibaut.triquet@iut-tlse3.fr

RESUME

Les technologies HiGee (high Gravity Technology) répondent à la demande émergente des procédés embarqués car elles utilisent la force centrifuge pour l'écoulement des fluides. L'utilisation de cette force permet de minimiser l'impact de la gravité et de pouvoir offrir une meilleure dispersion des phases en réduisant les couches limites où ont lieu les transferts. Dans ces technologies centrifuges figure le contacteur gaz-liquide intensifié, le Rotating Packed Bed (RPB). Les RPB permettent d'être utilisés pour diverses applications (séparation, réaction, élaboration de nano-particule etc.) (Guo et al. 2019). Depuis des décennies, ils ont démontré leurs forces et robustesses en tant que contacteur gaz-liquide pour l'élimination de divers composés. La plupart des études de la littérature se concentrent sur l'hydrodynamique et les performances des RPB pour des fluides de faible viscosité et avec des garnissages traditionnels isentropiques (Zhang et al., 2020). Or un des intérêts majeurs à utiliser des procédés centrifuges est de pouvoir utiliser des fluides visqueux. Ainsi le premier objectif de cette étude est tout d'abord de déterminer les plages opératoires et les limites d'engorgement d'un système visqueux dans un RPB équipé d'un garnissage conventionnel. Le second objectif est d'étudier l'impact de la géométrie du garnissage en développant un contacteur gaz liquide anisentropiques sur les gammes opératoires du RPB. Toutes les expériences ont été réalisées sur un équipement RPB expérimental au LGC, fourni par PROCELER. Le garnissage utilisé à une hauteur de 40 mm, un diamètre externe de 460 mm et interne de 160 mm. L'ensemble des études ont été réalisées en faisant varier trois paramètres opératoires : débit de gaz (entre 100 et 300 Nm³/h), débit de liquide (entre 0,39 et 1 m³/h) et la vitesse de rotation du garnissage (entre 100 et 1500 rpm). Les études hydrodynamiques de mélanges visqueux, eau+glycérol, (13-30 mPa.s) ont montré que la viscosité a un impact sur les tendances de la perte de charge (Fig. 1). L'influence est à peine perceptible pour les vitesses de rotation élevées lorsque les débits gaz/liquide sont fixes. En revanche, plus la vitesse de rotation est faible, plus la perte de charge est importante pour les mélanges visqueux. En effet, à faible vitesse de rotation, le liquide s'accumule dans l'œil du rotor. Cette accumulation crée une barrière pour le gaz, ce qui augmente les pertes de charge. Cette barrière est d'autant plus prononcée que la viscosité est élevée. Outre cette accumulation de liquide, des phénomènes d'entraînement et d'engorgement se produisent également à faible vitesse de rotation, augmentant drastiquement les pertes de charge. Par conséquent, ces phénomènes se produisent plus tôt pour les mélanges visqueux, ce qui réduit les plages de fonctionnement. En revanche, cette étude montre l'intérêt des RPB pour l'utilisation de fluide visqueux car même si la plage d'utilisation est réduite, elle reste plus importante que les technologies gravitaires. De plus, un garnissage anisentropique a été développé à l'aide de l'impression 3D (fabrication additive) basé sur le principe des structures cellulaires ouvertes périodiques (POCS). Ce garnissage a été imprimé avec 4 anneaux différents, en maintenant constante la vitesse du gaz le long du rayon du RPB (Fig. 2). Chaque anneau a donc une surface spécifique et un degré de vide différents, allant de l'anneau avec le degré de vide le plus grand au centre et diminuant vers l'extérieur du garnissage. Les premiers résultats hydrodynamiques obtenus avec ce nouveau garnissage ont montré des pertes de charge significativement plus faibles qu'avec le garnissage isentropique précédemment utilisé. Les phénomènes d'engorgement sont moins visibles et offrent donc des plages d'utilisation plus importantes en termes de débits et vitesses de rotation. Cela est dû au taux de vide plus élevé et à la surface spécifique plus faible. Des études sur le transfert de masse sont encore nécessaires pour valider le nouveau garnissage.

MOTS-CLES DU THEME : ÉCOSYSTEMES INDUSTRIELS & LES METHODES ET OUTILS AU SERVICE DES PROCEDES

Intensification, fabrication additive, innovation

MOTS-CLES LIBRES

RPB, fabrication additive, garnissage anisotrope, High Gravity (HiGee) Technology

FIGURES

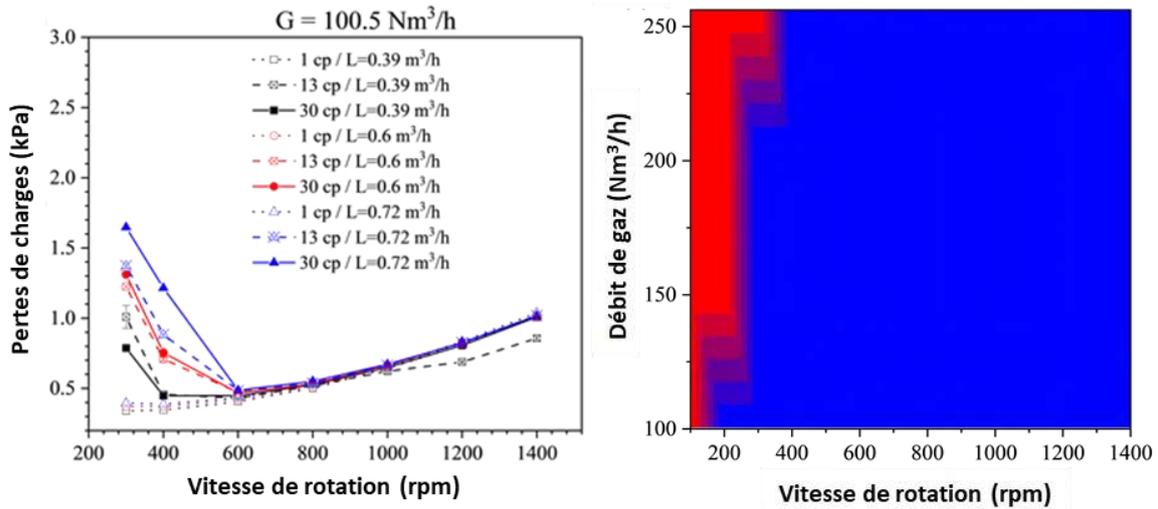


Fig. 1. Etude hydrodynamique (Evolution des pertes de charges et détermination des régimes) dans un RPB pour des fluides à viscosité variables



Fig. 2. Garnissage anisotrope - impression 3D

REFERENCES

J. Guo, W. Jiao, G. Qi, Z. Yuan et Y. Liu, «Applications of high-gravity technologies in gas purifications: A review,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 1361-1373, 2019.

W. Zhang, P. Xie, Y. Li, L. Teng et J. Zhu, «Hydrodynamic characteristics and mass transfer performance of rotating packed bed for CO₂ removal by chemical absorption: A review,» *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 79, p. 103373, 2020.

Étude de la dissolution de soude anhydre issue du traitement des pièges froids de RNR-Na

Leïla GICQUEL¹, Sébastien LEFÈVRE¹, Colyne JACQUES¹ et Benjamin TARDIVEL¹

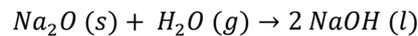
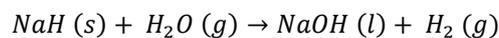
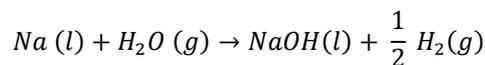
¹CEA, DES, IRESNE, DTN, Cadarache, F-13108, Saint-Paul-lez-Durance, France

sebastien.lefevre3@cea.fr

RÉSUMÉ

L'étude des procédés de traitement du sodium résiduel et de ses dérivés est essentielle pour la sûreté des opérations de démantèlement des réacteurs à caloporteur sodium (RNR-Na). Dans le cadre du démantèlement du réacteur PHENIX, des études d'avant-projet sont en cours sur le procédé Water-Vapour-Nitrogen (WVN) à chaud permettant de traiter le sodium résiduel et ses dérivés (oxyde, hydrure) contenus dans les pièges froids (Crippen *et al.*, 1978 et Fletcher, 2004). Les pièges froids (Fig. 1) sont des composants permettant la purification du sodium par un procédé de cristallisation de l'oxyde de sodium (Na₂O) ou de l'hydrure de sodium (NaH). Dans le cadre du démantèlement du réacteur SUPERPHENIX (Villani *et al.*, 2018 et Latge *et al.*, 2017), différents pièges froids ont été traités, certains de grande taille. Ils comprennent un économiseur en partie supérieure, une laine d'acier en partie inférieure et un circuit de refroidissement (boucle de liquide organique plongée dans un conducteur thermique liquide (du NaK dans le cas de pièges de grande taille), de l'air dans le cas de pièges de taille moyenne). Les pièges froids fonctionnent de la manière suivante : le sodium est refroidi à l'intérieur du piège ; la solubilité de l'hydrogène et de l'oxygène dans le sodium diminue alors et l'hydrure et l'oxyde cristallisent sur les parois refroidies ou dans la laine d'acier qui offre une large surface par unité de volume (environ 350 m²/m³).

Le procédé WVN consiste à injecter un mélange d'azote et de vapeur d'eau, à 350°C, permettant de décomposer le sodium, l'hydrure et l'oxyde suivant les réactions ci-dessous :



Du fait des températures élevées, ce procédé présente l'avantage de produire de la soude anhydre liquide. L'absence de soude aqueuse élimine les risques de réactions non maîtrisées entre les produits contenus dans le piège et la soude hydratée mais permet également d'éviter un domaine de fonctionnement présentant des risques de fissuration de l'acier.

La dernière phase est l'hydratation de la soude pour transformer la soude anhydre, seul produit restant dans le piège froid après la phase précédente de WVN à chaud, en soude aqueuse, pouvant être acceptée par la station de traitement des effluents liquides du site de Marcoule. Le scénario de traitement actuel des pièges froids de PHENIX implique que le volume de soude anhydre généré doit être fractionné pour être traité en optimisant l'encombrement de l'enceinte de dissolution, la disponibilité d'équipements existants, les contraintes de radioactivité, et le pH de l'effluent sortant (concentrations maximum en Na⁺ et NO₃⁻ notamment). Le principe de ce fractionnement consiste à créer une enceinte de coulage voisine du réservoir de soutirage, maintenu à une haute température pour que la soude reste liquide. La soude peut ainsi être transvasée dans des moules par surpression du réservoir de soutirage. Les pains de soude anhydre sont ensuite refroidis et prêts à être dissous. L'étape de dissolution est réalisée à froid par aspersion des pains de soude dans une enceinte de lavage par de l'eau ou par recirculation sous pression de l'eau sodée depuis le fond de l'enceinte.

Un dispositif à échelle laboratoire est mis en œuvre au laboratoire LESC du CEA Cadarache (DIANNA – DIssolving ANhyrous NAoh, Fig. 2) pour qualifier cette ultime phase du procédé en étudiant la dissolution de la soude anhydre pour déterminer la corrélation entre différents facteurs tels que la quantité de soude, le débit d'eau d'aspersion, la cinétique de dissolution de l'hydroxyde de sodium, la géométrie de la chaussette (support mécanique du pain de soude, surface d'échange disponible entre le pain de soude et l'eau d'aspersion ou de ruissellement) et les élévations de température et de pression. Ceci permettra ensuite d'extrapoler à grande échelle l'ordre de grandeur du débit d'eau d'aspersion nécessaire en fonction de la masse à dissoudre et les

quantités d'effluents radioactifs générés par la future installation industrielle. Il faudra cependant noter que la radioactivité et la composition de la soude à l'échelle réelle n'ont pas été pris en compte dans cette étude.

Une campagne expérimentale comportant une trentaine d'essais paramétriques a été lancée début 2024. Elle permettra d'identifier les paramètres influents et de quantifier leurs effets sur la cinétique de dissolution du pain de soude, le volume et la composition des effluents, l'évolution de la température au cours du traitement, informations nécessaires à la qualification du procédé.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Maîtrise des risques industriels, intensification, procédés de recyclage.

MOTS-CLÉS LIBRES

Sodium, soude, procédé de lavage, traitement, dissolution, cinétique.

FIGURES

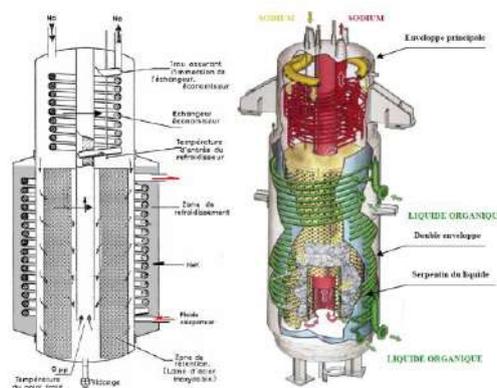


Fig. 1. Exemple d'un piège froid de SUPERPHENIX



Fig. 2. Dispositif DIANNA pour réaliser la dissolution de pains de soude

RÉFÉRENCES

Crippen, M.D., Funk, C.W., Lutton, J.M., *The water Vapour-nitrogen process for removing sodium from LMFBR components*, Specialists' Meeting on Sodium Removal and Decontamination. Richland, Washington, IWGFR-23, International Atomic Energy Agency, 1978.

Fletcher, B.T., *Review of the water vapour nitrogen process*, 11859/TR/001 Issue 01, NNC, 2004.

Villani, D., Bourthomieux, J., Carra, O., Bouilly, V., *Treatment of cold traps of Superphenix fast breeder reactor by thermolysis and hot WVN*, International conference on dismantling challenges: industrial reality, prospects and feedback experience; Avignon (France); 2018.

Latge, C., Brissonneau, L., Gilardi, T., *Sodium coolant: Activation, Species production Coolant processing and handling procedures*, 1st IAEA workshop on challenge for coolants in fast neutron spectrum system, Vienna (Austria), 2017.

Étude expérimentale et CFD de lit fluidisé pulsé

Yacine Haroun, Ann Cloupet et Cesare Podio, Amir Hossein Ahmadi-Motlagh
IFP Energies Nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360, Solaize, France
yacine.haroun@ifpen.fr

RESUME

- Ce travail présente l'étude expérimentale et par modélisation CFD de lits fluidisés pulsés avec des particules de type Geldart A. Les tests ont été réalisés dans un lit fluidisé avec des débits d'air continus et pulsés de 1 Hz à 7 Hz. Les résultats montrent l'impact de la pulsation sur la taille des bulles et le transfert de masse. L'étude CFD réalisée montre l'importance de l'amélioration de la représentation des phénomènes d'agglomération pour améliorer la prédiction de l'expansion du lit fluidisé.

De nombreuses études ont exploré l'impact des débits de gaz pulsés dans les lits fluidisés, mettant en évidence la réduction de la vitesse de fluidisation minimale ainsi que des améliorations dans le transfert de chaleur et de masse due à l'augmentation de la surface de contact gaz-solide résultant de la taille réduite des bulles. Koksall and Voral (1998) ont étudié un lit de particules de sable pulsé et ont observé une réduction de 40% de la taille des bulles dans la plage de fréquence entre 4 à 6 Hz. Bizahem and Tabrizi (2013) ont étudié un système utilisant des particules de silice de 196 μm avec un flux de gaz continu et pulsé à une fréquence de 10 Hz. Ils ont constaté une réduction de la vitesse minimum de fluidisation de 2,1 m/s à 0,7 m/s. Coppens and Van Ommen (2003) ont examiné la propagation des bulles dans un lit peu profond de particules de sable de 200 μm à une fréquence de pulsation de 3,5 Hz. Ils ont observé la formation d'un réseau de bulles structurées qui se propagent avec un certain ordre, sans coalescence. Zhang and Koksall (2006) ont reporté une amélioration du coefficient de transfert de chaleur de 17 à 33 % dans la plage de pulsations de 7 à 10 Hz par rapport à un système de fluidisation continu. Ces améliorations n'ont été observées que pour de faibles valeurs du rapport d'aspect du lit ($H/D = 0,85-1,47$). Pour les valeurs élevées, le poids du lit a un effet amortissant.

La grande majorité des études se sont focalisées sur l'impact des pulsations sur le transfert de masse pour les procédés de séchage des particules solides. Très peu de travaux se sont intéressés aux particules solides du groupe A, utilisées dans les procédés catalytiques à lit fluidisé.

Ce travail présente une étude expérimentale et par modélisation CFD de lits fluidisés avec des débits gazeux continus et pulsés en utilisant des particules de type Geldart A. Plus spécifiquement, la taille des bulles de gaz et le transfert de masse sont mesurés en fonction de la fréquence de pulsation. Les tests ont été réalisés dans un lit fluidisé circulant avec des débits d'air continus et pulsés variant de 1 Hz à 7 Hz, sous deux conditions de flux solide (15 $\text{kg/m}^2/\text{s}$ et 32 $\text{kg/m}^2/\text{s}$). L'analyse par sonde optique a permis de mesurer la taille des bulles, tandis que des expériences de traçage à l'hélium ont évalué la performance du transfert de masse. Les résultats expérimentaux montrent comment la pulsation du gaz affecte la taille des bulles et le transfert de masse. Les investigations CFD ont été réalisées en utilisant un modèle eulérien basé sur la théorie cinétique de l'écoulement granulaire, avec un diamètre de particule unique et une approche polydispersé utilisant un bilan de population. L'étude CFD met en évidence l'importance de l'amélioration de la représentation des phénomènes d'agglomération pour améliorer la prédiction de l'expansion du lit. Ce travail souligne l'importance de comprendre les lits fluidisés pulsés avec des particules de type Geldart A, ouvrant la voie à de potentielles applications industrielles futures.

MOTS-CLES

Intensification, Lit fluidisé pulsé, particules de Geldart A, transfert de masse, taille de bulle, CFD

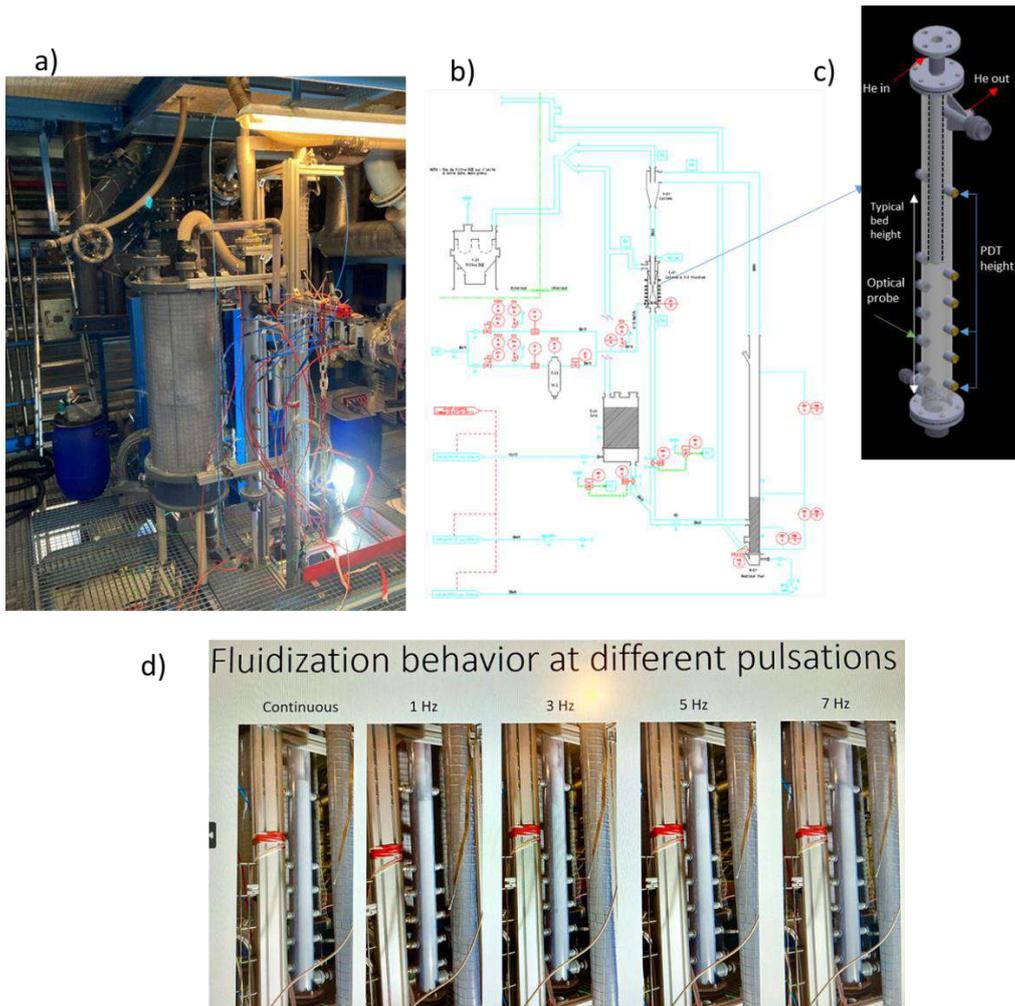


Fig. 1. a) photo de la maquette. b) PI&D de la maquette. c) schéma du stripeur. d) illustration du type de visualisation réalisée dans le stripeur.

RÉFÉRENCES

- Köksal M. and Vural H., "Bubble size control in a two-dimensional fluidized bed using a moving double plate distributor," *Powder Technology*, vol. 95, no. 3, pp. 205-213, March 1998
- Coppens M.-O. and van Ommen, "Structuring chaotic fluidized beds," *Chemical Engineering Journal*, vol. 96, no. 1-3, pp. 117-124, 2003.
- Bizhaem H. K. and Tabrizi H. B., "Experimental study on hydrodynamic characteristics of gas–solid pulsed fluidized bed," *Powder Technology*, vol. 237, pp. 14-23, 2013.
- Zhang D. and Koksal M., "Heat transfer in a pulsed bubbling fluidized bed," *Powder Technology*, vol. 168, no. 1, pp. 21-31, October 2006.

L'électrodialyse bipolaire pour le splitting des sels : un modèle prédictif en fonction du type de sel et des conditions opératoires pour optimiser son efficacité

Bruno SALGUES¹, Marie CHAUVE¹ et Anne GONIN¹

¹Eurodia Industrie SAS, France.

marie.chauve@eurodia.com

RESUME

Les membranes bipolaires (BPM) sont une classe de membranes échangeuses d'ions permettant la génération de protons et d'ions hydroxyde par dissociation de l'eau. Comme indiqué par Parnamae, R en 2021 dans leur revue dédiée aux membranes bipolaires, l'une des principales applications de ces membranes est la production d'acide et de base à partir d'une solution de sel inorganique, comme le NaCl. Pour cette application, une configuration à trois compartiments est utilisée en combinant la BPM avec des membranes échangeuses d'anions (AEM) et des membranes échangeuses de cations (CEM), comme décrit dans la figure 1.

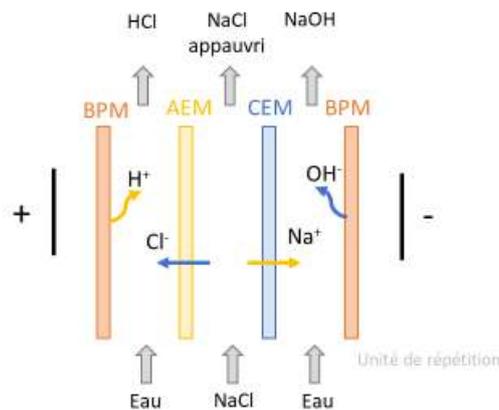


Fig. 1. Arrangement des cellules pour le splitting de sels par électrodialyse bipolaire (exemple de NaCl)

Culsali, A en 2022 ont donné un aperçu des différentes approches de modélisation de l'électrodialyse bipolaire (BPED). Cependant, les modèles ne sont généralement réalisés, que pour le sel NaCl, et dans des conditions de fonctionnement éloignées des conditions industrielles.

Dans cette étude, des essais d'électrodialyse bipolaire ont été réalisés avec différents types de sels afin de voir l'impact des types de cations et d'anions sur les performances de l'électrodialyse bipolaire. En outre, l'impact de la concentration de sel, d'acide et de base a été étudié pour construire un modèle permettant d'optimiser l'efficacité de l'électrodialyse bipolaire.

Ces essais d'électrodialyse ont été effectués avec un empilement à trois compartiments (surface totale : 0,2m²). L'impact du type de sel a été étudié en changeant les types de cations (Na⁺, K⁺ et Li⁺) et d'anions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻). Un plan factoriel complet a été réalisé en faisant varier la concentration de sel et d'acide/base. Pour étudier l'impact de chaque paramètre, la conversion des sels a été limitée à 10 % afin d'être considérée comme constante, et les concentrations acide/base ont été maintenues constantes par l'ajout d'eau. Les réponses étudiées étaient les rendements faradiques acide et base.

Un modèle prédictif de BPED a été développé pour différents types de sels. Le modèle est capable de prédire l'impact des principaux paramètres du procédé tels que les concentrations de sel, d'acide et de base. Le modèle

développé est utilisé actuellement pour optimiser le fonctionnement d'une unité industrielle ainsi que pour concevoir des unités industrielles en cours de développement en identifiant les conditions opératoires optimales du procédé.

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable – hydrométallurgie – procédés de recyclage

MOTS-CLES LIBRES

Electrodialyse bipolaire, splitting des sels, modélisation, procédé électro-membranaire

RÉFÉRENCES

Culcasi, A., Gurreri, L., Cipollina, A., Tamburini, A. and Micale, G., 2022, A comprehensive multi-scale model for bipolar electro dialysis (BMED), *Chemical Engineering Journal* 436, 135317, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135317>

Parnamae, R., Mareev, S., Nikonenko, V., Melnikov, S., Sheldeshov, N., Zabolotskii, V., Hamelers, H.V.M., Tedesco, M., 2021, Bipolar membranes: A review on principles, latest developments and applications, *Journal of Membrane science*, 617, 118538, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118538>

Mise au point d'un photo-bioréacteur agité par grille oscillante fractale – Interaction entre la turbulence de grille et le bullage.

Valentin MUSY^{1 et 2}, Tom LACASSAGNE², Diane THOMAS¹, Jean-Christophe BAUDEZ² et Anne-Lise HANTSON¹

¹Service de Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques, Faculté Polytechnique de l'Université de Mons, Belgique

²Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation pour l'Energie et l'Environnement (CERI EE), Institut Mine-Télécom Nord Europe (IMT NE), France

valentin.musy@umons.ac.be ou valentin.musy@imt-nord-europe.fr

RESUME

La promotion du mélange et des transferts de nutriments, de gaz, de lumière, de chaleur, ... est souvent la clef de voûte de l'intensification d'un procédé chimique ou biochimiques. Dans certains cas comme la culture de micro-organismes, cette promotion des transferts, souvent réalisée par voie mécanique, doit être réalisée tout en limitant le stress mécanique induit sur les micro-organismes. Ainsi, les technologies disponibles de photo-bioréacteurs (PBR) pour la culture de microalgues proposent le plus souvent des compromis entre un mélange intense et une limitation du cisaillement imposé à ces micro-organismes photosynthétiques afin d'optimiser et maximiser les performances de cultures. Parmi les technologies de PBR les plus courantes nous pouvons citer les systèmes ouverts (raceway ponds) mettant en mouvement les cultures par des roues à aubes, les PBR fermés agités par mobiles rotatifs induisant de fortes contraintes de cisaillement dans le voisinage de ces mobiles, les PBR tubulaires assez facilement extensible en termes de volume ainsi que les PBR où le bullage d'air enrichi en CO₂ génère lui-même et à lui-seul la mise en mouvement et le mélange de la culture (PBR de type air-lift et colonne à bulles). In fine, de tels dispositifs de cultures de microalgues permettent de capturer du CO₂, la production de lipides - matières premières pour la synthèse de bio-carburants algo-sourcés - ainsi que la production de protéines, de pigments et sucres à visées alimentaires et/ou pharmaceutiques (par Fu J. et al. en 2019 et Singh R. N. et Sharma S. en 2012).

Dans le cadre du projet BioFrOG, monté entre le Service de Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques de la Faculté Polytechnique de l'Université de Mons (Belgique) et le CERI EE de l'IMT Nord Europe (France), nous proposons de mettre au point un photo-bioréacteur agité par un système de grille oscillante de géométrie fractale pour la culture de microalgues. Ce type de dispositif fut et est encore utilisé afin de générer de la turbulence quasiment isotrope avec un écoulement moyen faible pour l'étude de phénomènes de transferts aux interfaces, de transports de sédiments ou l'étude de biofilms en présence de turbulence (par Yan J. et al. en 2007). L'utilisation de grilles à géométrie fractale, précédemment utilisées en soufflerie ou en conduites afin d'étudier les propriétés de la turbulence générée en aval (par Hurst D. et Vassilicos J. C. en 2007), permet d'augmenter l'intensité de la turbulence ainsi que sa propagation loin de la région balayée par la grille durant son oscillation tout en limitant les effets de cisaillement que générerait un mobile rotatif. Quatre géométries de grilles ont été développée pour ce projet (voir Fig. 1) : une grille cartésienne simple (géométrie originellement utilisée par les premières études de grilles oscillantes et considérée ici comme référence), une grille cartésienne fractale, une grille fractale carrée et une grille fractale en forme de « I ».

Une première étude hydrodynamique réalisée par une méthode PIV (Particle Imaging Velocimetry) a permis de mettre en avant les propriétés des écoulements générés par les quatre grilles utilisées sous différentes conditions d'agitation (différentes fréquences d'oscillation ν et différentes amplitudes A). Ainsi, le caractère fractal des géométries augmente de manière globale l'intensité de la turbulence générée par rapport à une grille cartésienne simple et la grille fractale en forme de I semble la plus apte à offrir un mélange poussé en raison de la propagation de la turbulence hors de la zone de balayage de la grille grâce à un écoulement moyen relativement intense et favorablement orienté (voir Fig. 2).

A travers ce poster, nous souhaiterions présenter l'impact du bullage, qui est nécessaire pour l'application finale de notre prototype de PBR agité par grille oscillante fractale, sur les propriétés d'écoulement déjà établies : en fonction du diamètre de bulles, du débit injecté ainsi que des paramètres d'agitation de la grille (géométrie, amplitude et fréquence), comment se répartissent les bulles dans le volume du réacteur et quel est leur temps de rétention dans la phase liquide continue ?

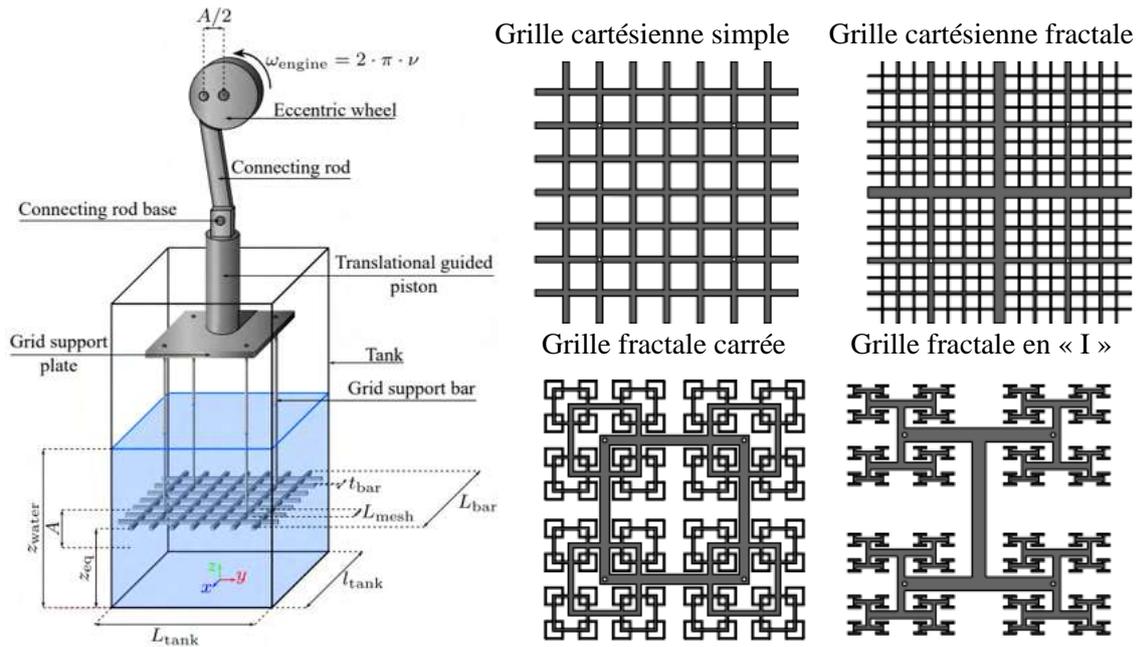


Fig. 1. Configuration d'un système de grille oscillante ainsi que la géométrie des grilles (fractales) utilisées.

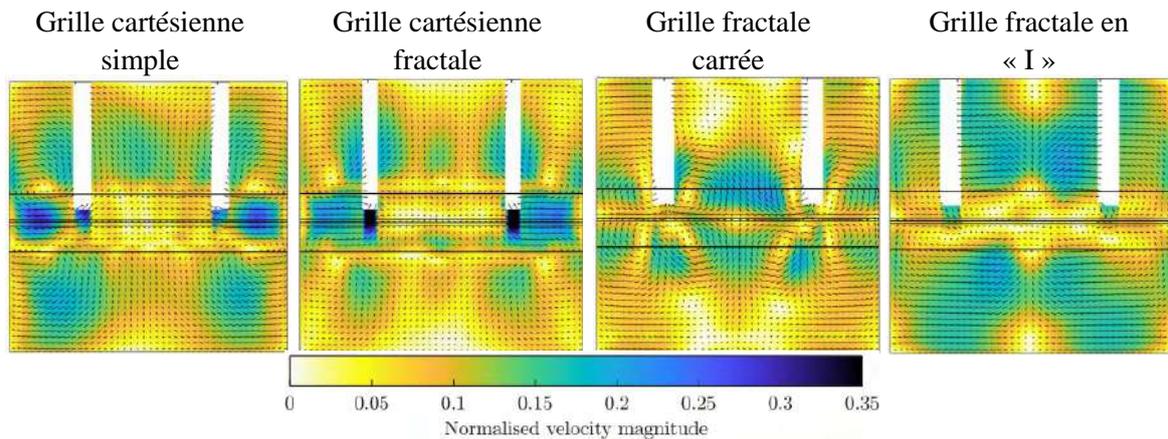


Fig. 2. Valeurs normalisées de l'écoulement moyen généré par les 4 grilles pour $\nu = 1$ Hz et $A = 50$ mm.

MOTS-CLES DU THEME

Intensification

MOTS-CLES LIBRES

Photo-bioréacteur, grilles oscillantes fractales, bullage, turbulence

REFERENCES

- Fu, J. et al. (2019) 'Photo-bioreactor design for microalgae: A review from the aspect of CO₂ transfer and conversion', *Bioresource Technology*, 292, p. 121947. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121947>.
- Hurst, D. and Vassilicos, J.C. (2007) 'Scalings and decay of fractal-generated turbulence', *Physics of Fluids*, 19(3), p. 035103. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.2676448>.
- Singh, R.N. and Sharma, S. (2012) 'Development of suitable photobioreactor for algae production – A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), pp. 2347–2353. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.026>.
- Yan, J. et al. (2007) 'Oscillating-grid turbulence and its applications: a review/ Turbulence de grille oscillante et ses applications: une revue', *Journal of Hydraulic Research*, 45(1), pp. 26–32. Available at: <https://doi.org/10.1080/00221686.2007.9521740>.

Nouvelle structure de procédé pour la séparation simultanée de composants multiples en atteignant une grande pureté

Marc PHILIPPART DE FOY¹, Ezgi USLU¹ et Andreas PFENNIG¹

¹*Chemical Engineering, Université de Liège, Belgique*

marc.philippartdefoy@uliege.be

RÉSUMÉ

La durabilité exige le recyclage systématique des matériaux. Le problème est que les déchets ne sont généralement pas triés par type. Par conséquent, le traitement des flux de déchets nécessite des processus complexes et coûteux. Par ailleurs, les composants présents en faible concentration dans les flux de déchets ne peuvent pas être recyclés de manière rentable, même s'ils ont une valeur en soi.

Le recyclage des piles au lithium ou le traitement des déchets électroniques en sont des exemples. Ces deux types de déchets contiennent des composants précieux, tels que les terres rares, qu'il est souhaitable de récupérer. Cela est d'autant plus important que l'Union Européenne a identifié les terres rares comme des matériaux critiques. Les piles au lithium contiennent divers composants de valeur à des concentrations variables, en fonction du fabricant et de la conception spécifique. Un procédé doit être capable de répondre à cette variation dans le flux d'alimentation. Il est également souhaitable de pouvoir séparer les composants à faible concentration avec une grande pureté. Pour résoudre cette tâche de séparation, des procédés complexes et à plusieurs étapes sont proposés dans la littérature.

Cet article présente un procédé basé sur l'extraction réactive, utilisant la séparation des métaux précieux comme exemple, qui répond exactement à ces exigences sans nécessiter de multiples étapes. Les métaux peuvent être séparés avec un degré de pureté élevé et plusieurs métaux peuvent être récupérés simultanément en tant que fractions pures dans un seul procédé. Même les composants ayant une faible concentration dans le flux d'alimentation sont récupérés en tant que flux de produits avec une pureté et une concentration élevées.

Le concept du procédé est présenté, illustré par des simulations et validé par des expériences.

Une demande de brevet a été déposée pour ce procédé. Malheureusement, les détails du procédé ne pourront être présentés au congrès de la SFGP qu'après l'achèvement de l'année prioritaire, qui se terminera en août 2024. Une version mise à jour du résumé peut être envoyée par la suite.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Procédés de recyclage, hydrométallurgie.

MOTS-CLÉS LIBRES

Single process, multiple components, liquid-liquid reactive extraction, arbitrary purity.

Perméabilité d'un média non tissé présentant une distribution multimodale de fibres

Elise CABASET¹, Augustin CHARVET¹, Nathalie BARDIN-MONNIER¹ et Dominique THOMAS¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France

elise.cabaset@univ-lorraine.fr

RESUME

Les procédés de séparation gaz-particules sont utilisés dans divers domaines, notamment pour répondre aux normes environnementales, assurer la protection des opérateurs ou encore préserver la qualité de l'air. Les médias fibreux sont principalement utilisés pour la filtration et la purification de l'air. Leur performance peut être évaluée en fonction de leur efficacité mais aussi de leur perte de charge, qui dépend notamment de leur perméabilité à faible nombre de Reynolds, conformément à la loi de Darcy. Cependant, déterminer expérimentalement la perméabilité d'un média est complexe en raison de nombreuses incertitudes relatives à la mesure de son épaisseur et à sa structure, en particulier concernant sa distribution de taille de fibre.

Par analyse dimensionnelle, Davies, C.N. en 1953 montre que la perméabilité correspond au carré du diamètre des fibres divisé par une fonction de compacité. Ainsi, plusieurs auteurs ont étudié des modèles de diamètre équivalent pour appliquer cette relation dans le cas de distribution bimodale. La perméabilité est donc déterminée en considérant que la résistance due à la distribution polydisperse de fibres est équivalente à celle d'une distribution monodisperse de fibres. Tucny, J.-M. et al en 2022 résumant différentes expressions de diamètres équivalents dans l'équation 1 : les diamètres number weighted mean ($d_{0,1}$), square root mean ($d_{0,2}$), cube root mean ($d_{0,3}$), volume weighted mean ($d_{2,1}$), volume weighted permeability ($d_{2,2}$) et area weighted mean ($d_{1,1}$) où les coefficients α et γ dépendent du diamètre équivalent sélectionné et où n_i et m_i représentent respectivement les fractions en nombre et en masse des fibres de diamètre d_i .

$$d_{eq} = d_{\alpha,\gamma} = \left(\frac{\sum_i n_i d_i^{\alpha+\gamma}}{\sum_i n_i d_i^\alpha} \right)^{1/\gamma} = \left(\frac{\sum_i m_i d_i^{\alpha+\gamma-2}}{\sum_i m_i d_i^{\alpha-2}} \right)^{1/\gamma} \quad (\text{Eq. 1})$$

Aucun consensus n'a été établi dans la littérature entre ces différents modèles. L'objectif de cette étude est donc d'établir la meilleure approche pour déterminer la perméabilité d'un média composé d'une distribution de fibres, bimodale à multimodale.

Afin d'éviter différents biais expérimentaux possibles, des structures parfaitement caractérisées (figure 1) ont été générées à l'aide d'un outil numérique, le logiciel Geodict (2022). Pour couvrir une large plage, tout en évitant les phénomènes de glissement, des diamètres allant de 1,5 μm à 30 μm ont été sélectionnés, avec différentes fractions massiques de chaque type de fibres et des compacités de 1 %, 5 %, 12 % ou 20 %. La perte de charge est ainsi simulée toujours via GeoDict pour une vitesse de fluide donnée, à partir de laquelle la perméabilité de la microstructure est déduite. Pour chaque microstructure, 5 simulations ont été effectuées avec une initialisation différente, afin de calculer une perméabilité moyenne pour chaque type de structure.

Les modèles de la littérature, associés à la fonction de compacité d'Happel modifiée (Thomas, D. en 2023), ont été comparés aux simulations de perméabilité de microstructures présentant une distribution bimodale de fibres (figure 2). Les perméabilités de 60 structures différentes, correspondant à 300 simulations, ont ainsi été obtenues. Les rapports de perméabilité simulée sur perméabilité théorique sont très dispersés et mettent en évidence qu'aucun diamètre équivalent de la littérature ne permet de prédire précisément la valeur de la perméabilité de médias bimodaux. Ainsi, un nouveau diamètre équivalent a été déterminé et présente de meilleures prédictions (figure 2) que celles des modèles de la littérature :

$$d_{eq} = \left[\frac{1}{\sum_i \frac{m_i}{d_i^{\frac{2}{3}}}} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq. 2})$$

D'autres simulations de structures présentant une distribution trimodale, quadrimodale et décimodale ont aussi révélé une bonne adéquation avec ce modèle prédictif, démontrant qu'il peut être étendu à des distributions multimodales de microstructures. L'étude va se poursuivre par une approche expérimentale afin de valider ce modèle.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme de recherche conjoint LIMA entre l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire et le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de l'Université de Lorraine/CNRS. Les auteurs remercient, par ailleurs, Christian Desquilles de la société ALKEGEN pour la fourniture de fibres de verre pour l'étude expérimentale à venir.

MOTS-CLES DU THEME

Intensification et environnement.

MOTS-CLES LIBRES

Média fibreux, perméabilité, polydispersité, simulation.

FIGURES

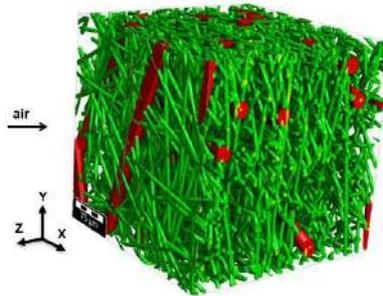


Fig. 1 Exemple de structure simulée présentant une distribution bimodale de fibre

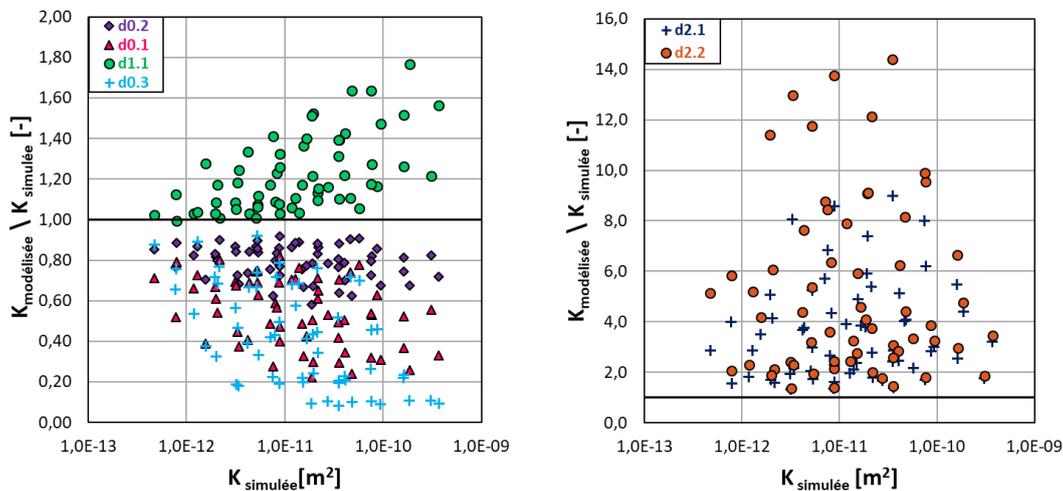


Fig 2. Comparaison des perméabilités obtenues à l'aide des modèles de la littérature et par le nouveau modèle de diamètre équivalent avec les données simulées

RÉFÉRENCES

Davies, C.N., 1953, The Separation of Airborne Dust and Particles, Air Filtration, <https://doi.org/10.1177/002034835316701b13>

Tucny, J.-M., Spreutels, L., Drolet, F., Leclaire, S., Bertrand, F., and Vidal, D., 2022, Impact of fiber diameter polydispersity on the permeability of fibrous media, *Can J Chem Eng*, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117984>

Thomas, D., Bardin-Monnier, N., Charvet, A., 2023, Effect of the fibre diameter polydispersity on the permeability of nonwoven filter media, *Can J Chem Eng*, <https://doi.org/10.1002/cjce.24731>

Procédé de lavage innovant utilisant des solutions salines

Leïla GICQUEL¹, Sébastien LEFÈVRE¹, Sacha BRUNO¹, Laure MOINOT¹ et Benjamin TARDIVEL¹

¹CEA, DES, IRESNE, DTN, Cadarache, F-13108, Saint-Paul-lez-Durance, France

leila.gicquel@cea.fr

RÉSUMÉ

Lors du développement du procédé NOAH au CEA dans les années 1980 (Rodriguez G., 2021), l'ajout d'hydroxyde de sodium dans l'eau a été identifié comme une voie intéressante pour modérer la cinétique de la réaction sodium-eau. Sur la base de ces observations et dans le cadre du développement de la IV^{ème} Génération de réacteurs nucléaires, de nouvelles études ont été lancées au CEA en 2007 dans l'objectif de développer un procédé innovant de traitement du sodium des composants d'un réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium (RNR-Na). Ce procédé présenterait les avantages suivants :

- Maîtrise de la réaction sodium-eau et limitation de ses effets par l'ajout d'un sel approprié ;
- Flexibilité et augmentation des cadences de traitement par l'immersion rapide des composants.

Afin de s'affranchir du caractère corrosif de la soude, de nouveaux sels ont été étudiés au CEA, en particulier dans le cadre des travaux de thèse de Lacroix M. en 2014. Plusieurs sels sont apparus prometteurs dans la mesure où, pour certains d'entre eux comme l'acétate de lithium, l'EDTA tétrasodique ou encore le chlorure de Fer III, la réaction ne génère plus d'onde de choc malgré un excès d'eau, la cinétique est ralentie et la libération d'énergie se fait progressivement dans le milieu réactionnel. Ces résultats ont donné lieu à la publication d'un brevet en 2015 (Lacroix M. *et al.*, 2015). Les travaux de recherche entamés sur ce sujet n'ont pas permis de statuer quant aux phénomènes impliqués. Afin de poursuivre ces études, d'autres campagnes d'essai ont été réalisées à partir de 2019, comprenant des essais à petite échelle et des essais à échelle pilote. Les essais à petite échelle ont permis de quantifier l'impact de la concentration en sel sur les effets de la réaction sodium-eau. Il a notamment été montré que la concentration optimale d'EDTA tétrasodique est située autour de 0,1 mol/L et une valeur seuil d'acétate de sodium a été mise en évidence autour de 2 mol/L au-delà de laquelle les effets réactionnels sont atténués. En complément, les essais à échelle pilote semblaient indiquer qu'il n'existe pas d'effet d'échelle.

Suite à ces résultats, une nouvelle campagne expérimentale comportant plus d'une vingtaine d'essais paramétriques a été lancée fin 2023. Elle a permis d'identifier les paramètres influents et de quantifier les effets des sels sur la modération de la réaction sodium-eau. La Fig. 1 illustre la réaction entre une bille de deux grammes de sodium et une solution d'acétate de sodium à une mole par litre. Cette campagne a permis de mettre en évidence des liens entre la phénoménologie observée pendant la réaction et les mesures de température et de pression dynamique acquises. La Fig. 2 permet de comparer l'évolution de la pression dynamique au cours d'une réaction sodium-eau et d'une réaction sodium-solution d'acétate de sodium.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Maîtrise des risques industriels, intensification, procédés de recyclage.

MOTS-CLÉS LIBRES

Sodium, procédé de lavage, traitement, solution saline, réaction sodium-eau.

FIGURES



Fig. 1. Réaction d'une bille de 2 g de sodium dans une solution d'acétate de sodium à 1 mol/L

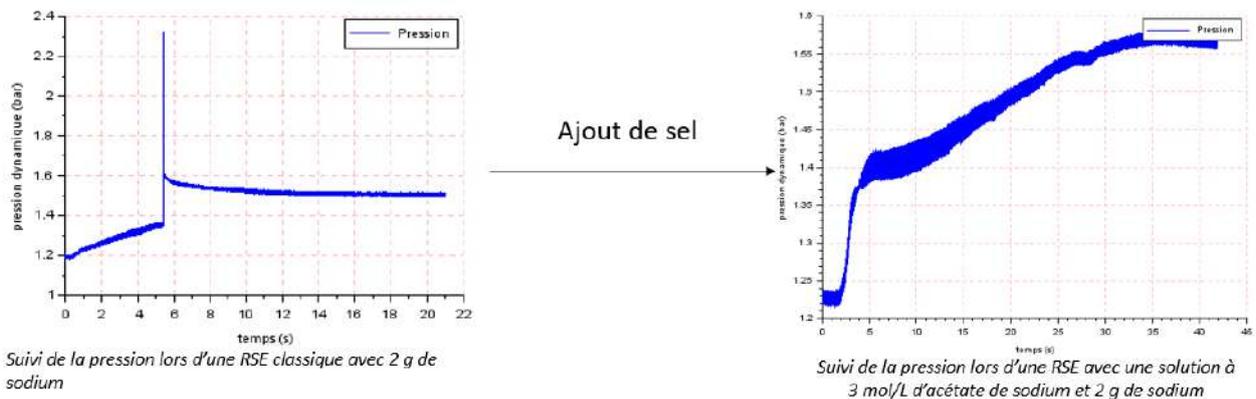


Fig. 2. Modération de la réaction sodium-eau par ajout de sel

RÉFÉRENCES

Rodriguez, G., *Le caloporteur sodium*, Techniques de l'ingénieur, réf BN 3680v2, 2021.

Lacroix, M., *Étude de l'effet modérateur de sels sur la réaction sodium-eau, pour le lavage d'assemblages de combustible irradiés issus de réacteurs à caloporteur sodium*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2014.

Lacroix, M., Lorcet H., et Perrais C., *Procédé de traitement du sodium par une solution de sel aqueux et procédé de lavage d'assemblages combustibles de réacteur nucléaire utilisant ledit procédé de traitement*, WO2015/110480 A1, 2015.

Procédé membranaire pour recycler l'acide en hydrométallurgie : modélisation du transport réactif et optimisation

Thomas PORQUEDDU¹, Baptiste LAUBIE¹, Anthony SZYMCZYK² et Marie-Odile SIMONNOT¹

¹LRGP, Université de Lorraine, CNRS, France

²ISCR, Université de Rennes, CNRS, France

thomas.porqueddu@univ-lorraine.fr

RESUME

Introduction

La recherche de nouvelles sources d'approvisionnement en métaux a conduit à l'essor des procédés hydrométallurgiques, qui permettent d'exploiter des ressources faiblement concentrées, pour arriver à des produits de haute pureté. Cependant, les quantités importantes d'acide, nécessaires pour réaliser une lixiviation alourdit considérablement leur bilan environnemental. Pour résoudre ce problème, la nanofiltration apparaît comme une technologie prometteuse. Grâce à sa sélectivité pour les ions divalents, elle est souvent appliquée en fin de procédé pour éliminer des polluants présents à l'état de trace avant rejet dans l'environnement. Récemment, les membranes ont également été utilisées au cœur du procédé, à la fois pour séparer les métaux d'intérêt et pour recycler l'acide utilisé lors de la lixiviation (par Wu, S. et al. en 2023). Cependant, les conditions de température élevée et de pH très faible des solutions à traiter ont limité leur application à l'échelle industrielle. Aujourd'hui, de nouvelles membranes en polyamide résistent à ces conditions.

Ce travail se propose d'étudier la nanofiltration d'un lixiviat de cendre d'une plante hyperaccumulatrice de nickel. Ce traitement présente plusieurs difficultés, en raison de la concentration élevée en ions métalliques, de la diversité des espèces dissoutes, de la force ionique élevée, et du pH négatif. Pour étudier cette séparation, une modélisation du transport des ions à travers la membrane de nanofiltration est proposée. Dans ce cas, la prise en compte de la spéciation en solution est nécessaire pour réaliser une simulation fidèle. Cette étude est la première à proposer un couplage du modèle de transport mécanistique SEDE (par Szymczyk, A et al. en 2005) avec le logiciel libre PhreeqC (disponible sur <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>), permettant le calcul de la spéciation.

Matériels et méthodes

Odontarrhena chalcidica (famille des *Brassicaceae*) a été cultivée en Albanie sur des sols contenant naturellement 3 à 7 mg_{Ni}/kg_{sol.sec} (par Bani, A. et al en 2015). Les plantes ont été calcinées dans une chaudière industrielle (KWB Multifire MF2 D/ZI), à 900 °C pendant 20 minutes. Une combustion supplémentaire a été réalisée en un four à moufle (Nabertherm LE 14/11 B150) à 900 °C pendant 80 minutes.

Les cendres ont ensuite été lixiviées par une solution d'acide sulfurique 2 M, avec un rapport (S/L) de 1/5 (S : masse de cendre (g) ; L : masse de liquide (g)), pendant 6 heures à 75 °C. Après filtration (filtre Whatman, 20 µm), la solution a été prétraitée à l'aide d'une membrane d'ultrafiltration de 5000 Daltons (Microdyn Nadir PM UP005). La nanofiltration a ensuite été effectuée dans un pilote thermostaté à 25 °C, comportant des membranes de 150 Daltons résistant à des solutions concentrées jusqu'à 20% en masse d'acide sulfurique (membrane plane Suez (GE) JX). Pour étudier l'influence de la force ionique sur la séparation et sur la spéciation de la solution, le lixiviat pur a été dilué 2, 4, 8, 10 et 20 fois : ces solutions ont été nommées respectivement lixiviats 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

Résultats

La figure 1 représente le taux de rejet du nickel en fonction du débit volumique transmembranaire par unité de surface pour les six lixiviats. Les autres métaux divalents dissous (magnésium, fer) présentent les mêmes comportements. Ces résultats montrent l'existence d'un taux de rejet optimal pour le lixiviat 4, d'une force ionique de 0,37 mol/kg. Ces données sont particulièrement intéressantes pour l'optimisation d'un procédé membranaire de recyclage d'acide.

Concernant la simulation, les écarts entre résultats calculés et expérimentaux ont été considérablement réduits en réalisant le couplage du modèle de transport avec le logiciel PHREEQC, comme montré en figure 1. La modélisation est d'autant plus utile si les phénomènes liés à la force ionique du lixiviat (effet Donnan, force d'image) influent sur la séparation. En effet, lorsque ces phénomènes entrent en jeu, comme dans le cas du lixiviat 4, l'écart théorique/expérimental entre les deux simulations passe de respectivement de 10, 11 et 10% pour le nickel, le magnésium et le fer si la spéciation n'est pas prise en compte contre 2, 3 et 3% si elle est considérée.

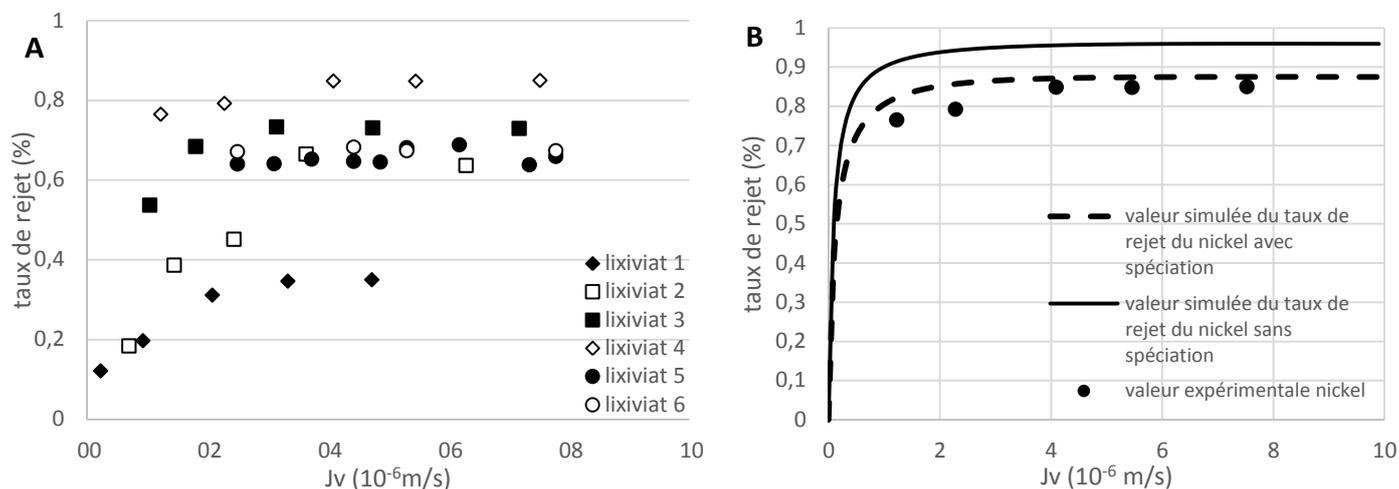


Fig.1. Taux de rejet du nickel en fonction du débit volumique transmembranaire par unité de surface de membrane (A) et comparaison des simulations avec et sans spéciation pour le lixiviat 4 (B)

CONCLUSION

Les résultats de nanofiltration montrent que les performances des membranes ne diminuent pas linéairement avec la force ionique, mais qu'il existe un optimum de force ionique pour lequel les taux de rejets sont maximisés. La démarche de simulation montre que pour modéliser le transport d'ions de lixiviat hydrométallurgique, la prise en compte de la spéciation de chaque élément est primordiale. Le modèle de transport réactif ainsi réalisé est suffisamment fidèle à la réalité pour permettre l'élaboration d'un procédé membranaire de recyclage de l'acide utilisé pour lixivier des cendres de plantes hyperaccumulatrices.

MOTS-CLES DU THEME

environnement – hydrométallurgie – procédés de recyclage

MOTS-CLES LIBRES

Procédé de séparation, nanofiltration, modélisation, plante hyperaccumulatrice, nickel

REFERENCES

- Bani, A., Echevarria, G., Sulçe, S. and Morel, J.L., 2015. Improving the Agronomy of *Alyssum murale* for Extensive Phytomining: A Five-Year Field Study. *Int. J. Phytoremediation* 17, 117–127. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.862204>
- Szymczyk, A. and Fievet, P., 2005. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *J. Membr. Sci.* 252, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.002>
- Wu, S., Zhu, H., Wu, Y., Li, S., Zhang, G. and Miao, Z., 2023. Resourceful Treatment of Battery Recycling Wastewater Containing H₂SO₄ and NiSO₄ by Diffusion Dialysis and Electrodialysis. *Membranes* 13, 570. <https://doi.org/10.3390/membranes13060570>

Réparation locale de barrière thermique aéronautique par mini torche plasma atmosphérique opérant à basse puissance

Frédéric ROUSSEAU¹, Sandra SEGONDY¹, Cédric GUYON¹, Marie Pierre BACOS², Catherine RIO³ et Stéphane LANDAIS³

¹Institut de Recherche de Chimie Paris, Chimie ParisTech - PSL Research University, France

²Bacos Rhino Research Technology, France

³ONERA, DMAS, Université Paris-Saclay, France

frederic.rousseau@chimieparistech.psl.eu

RESUME DE L'ETUDE

La protection durable des pièces internes des turbines (par exemple chambres de combustion) contre les fortes températures liées à la combustion est un enjeu industriel majeur. Une barrière thermique, constituée d'une couche d'accroche et d'une céramique en zircone partiellement yttrée (Ytria partially Stabilised Zirconia - YpSZ), est déposée par plasma thermique sur le superalliage constitutif des pièces internes et assure l'isolation thermique (par Karger M en 2011). Cette barrière, et en particulier la céramique YSZ, subit des dégradations induites par les températures extrêmes et les diverses agressions (érosion due à des poussières, impacts de petits objets...) qui conduisent à de fortes délaminations et qui laissent certaines zones sans protection thermique.

Le reconditionnement de la couche de zircone yttrée endommagée entraîne une série d'étapes de découpes / sablages / nouveaux dépôts qui sont longues et coûteuses, et ce même pour des dégâts de réduits en taille et localisés (par Sohr J. en 1992 et Anguelo M. en 2020). Le développement d'une méthode de dépôt de zircone partiellement yttrée (YpSZ) qui serait adaptée pour recouvrir des zones à accessibilité réduite (en particulier au niveau de la chambre de combustion) présente donc un intérêt important pour l'industrie aéronautique (par Tao S en 2020).

Cette étude rapporte le développement d'une torche de petite taille en partenariat avec la PME AcXYS qui permet un dépôt local d'YpSZ par plasma atmosphérique basse puissance (< 1 kW) (Fig. 1). La faible puissance du plasma limite la montée en température de la surface à recouvrir ce qui permet de diminuer drastiquement la distance de projection des précurseurs comparées aux plasmas thermiques classiquement employés dans l'industrie. Il est alors possible de faire évoluer cette mini torche dans un environnement très difficile d'accès tout en préservant la pièce à réparer de températures trop élevées.

Les précurseurs du dépôt sont constitués d'un mélange de sels de zirconium et d'yttrium dissous en solution liquide. Ils sont alors injectés dans la post décharge d'air sous forme de gouttelettes micrométriques avant d'être déposés et transformés en oxydes par l'action du plasma sur la surface métallique située à moins de 1 cm de la torche.

Un apport thermique suffisant pour évaporer le solvant et décomposer les précurseurs chimiques est crucial pour déposer des couches d'YSZ bien converties, stables et cristallisées. L'étude de la chimie et de la thermique de la post décharge a mis en évidence la présence d'espèces oxydantes à une température de l'ordre de 600 °C ce qui favorise la formation des oxydes recherchés. Différentes investigations ont été menées pour améliorer la qualité de la céramique déposée : effet de la distance de pulvérisation, rôle du post traitement, modification de la nature des précurseurs et du solvant... En fonction des conditions testées, les couches déposées présentent des structures granulaires et/ou colonnaires avec une porosité de l'ordre de 25 % vol. et une épaisseur atteignant jusqu'à 300 µm.

MOTS-CLES DU THEME

Procédé de recyclage, ingénierie circulaire et développement durable, environnement

MOTS-CLES LIBRES

Barrière thermique, réparation locale, aéronautique, plasma basse puissance, spray de solution

FIGURES

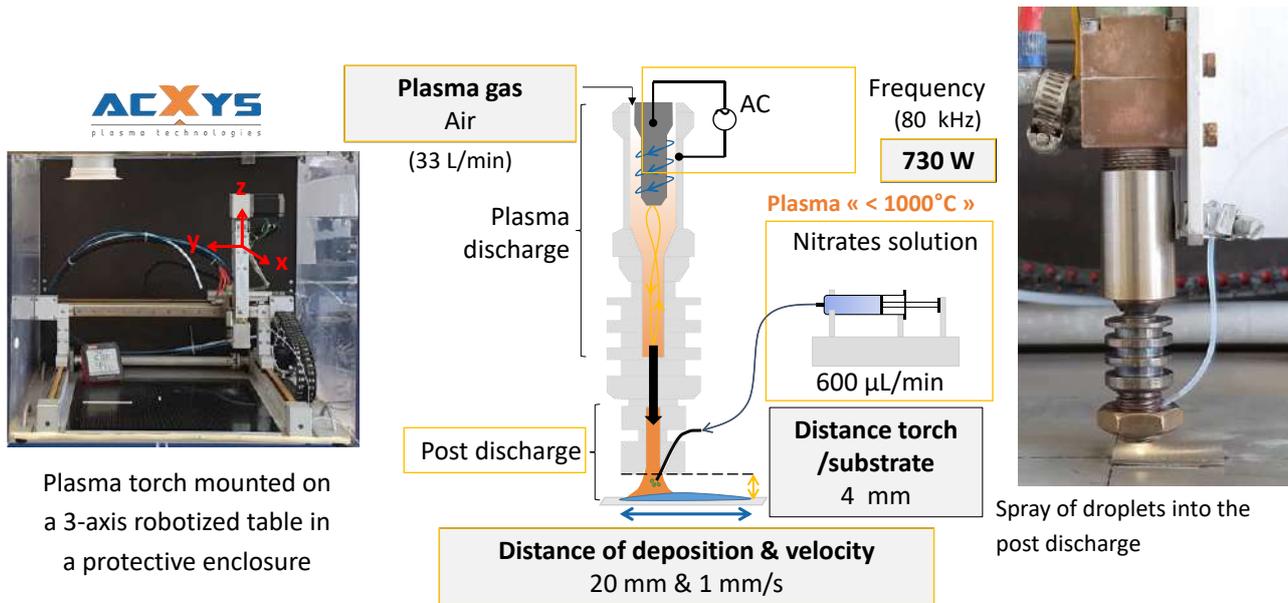


Fig. 1. Schéma et vue de la torche plasma employée pour la réparation locale de barrières thermiques endommagées au niveau des chambres de combustion

RÉFÉRENCES

Karger M., Vaßen R., and Stöver D., Atmospheric Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings with High Segmentation Crack Densities: Spraying Process, Microstructure and Thermal Cycling Behavior, *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(1), p 16–23.

Sohr J. M. and Thorpe M. L., Stripping of Thermal Spray Coatings with Ultra High Pressure Water Jet, *SAE Transactions*, SAE International, 1992, 101, p 51–59.

Anguelo M. and Anguelo G., “Stripper Assembly for Combustion Chambers of Turbine or Jet Engines,” 1991, <https://patents.google.com/patent/US5018320/en>. Accessed 14 April 2020.

Tao S., Yang J., Li W., Shao F., Zhong X., Zhao H., Zhuang Y, Ni J., Tao S., and Yang K, Thermal Stability of Plasma-Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings Using Triplex ProTM-200 Torch, *Coatings*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020, 10(9), p 894.

Etude de la cinétique d'absorption du CO₂ par des solutions aqueuses de sels d'acides aminés

Arnaud DELANNEY¹, Jesus Enrique ROSARIO GARCIA¹, Gabriela CIRIACO VILLEGAS¹

Alain LEDOUX¹ et Lionel ESTEL¹

¹LSPC, UR4704, INSA Rouen Normandie, Univ. Rouen Normandie, Normandie Université, France

RÉSUMÉ

Lutter contre le dérèglement climatique est l'un des défis majeurs pour l'Humanité au 21^{ème} siècle. Pour limiter les émissions de gaz à effet de serre, le captage du CO₂ contenu dans les fumées de combustion est nécessaire. Actuellement, l'absorption chimique du CO₂ par des solvants constitue la solution de captage la plus mature. Cependant, les solvants actuels sont des solutions aqueuses d'alcanolamines (MEA, DEA...) présentant des inconvénients majeurs telles que leur corrosivité, leur perte par évaporation lors de la régénération, une forte énergie de régénération et une voie de synthèse à base de produits issus du pétrole.

Parmi les solvants candidats à la substitution des solvants à base d'alcanolamines, figurent les solutions aqueuses de sels d'acides aminés, considérées comme des solvants plus respectueux de l'environnement. Parmi les propriétés du solvant, la densité, la viscosité et la vitesse de réaction du CO₂ constituent des critères d'évaluation primordiaux. Par ailleurs, dans le cadre du dimensionnement des contacteurs industriels, Sheng, M. et al en 2019 ont montré l'importance de connaître les cinétiques de réactions de façon précise.

Cette étude porte sur la réaction entre le CO₂ et l'ion glycinate. La cinétique de réaction influe sur la vitesse de transfert du CO₂. Cette cinétique dépend de la température, des concentrations, mais également du contre-ion accompagnant l'ion glycinate. Dans cette étude, on s'attache à déterminer les lois de cinétiques de réaction le plus précisément possible à différentes concentrations, températures, et en changeant le contre-ion pour les solutions aqueuses de glycinate. A cette fin, un réacteur agité à surface de contact contrôlée, aussi appelé cellule de Lewis, a été qualifié.

La cellule de Lewis est un appareil utilisé depuis quelques décennies pour déterminer des vitesses de transfert d'un soluté gazeux vers un solvant liquide. L'appareil utilisé, est constitué d'une double-enveloppe et de deux arbres d'agitation indépendants, l'un entraînant un mobile d'agitation côté liquide et l'autre un mobile d'agitation côté gaz. Cette configuration permet d'agiter le liquide tout en maintenant une surface de transfert gaz-liquide plate, et d'agiter le gaz fortement afin de diminuer la résistance au transfert côté gaz. Ce réacteur est utilisé dans cette étude en mode batch. Le protocole consiste à injecter du CO₂ ponctuellement dans une solution contenant l'espèce réagissant avec le CO₂. Suite à cette injection, la pression monte dans le réacteur, puis diminue au fur et à mesure que le CO₂ est capté par le liquide. Le CO₂ réagissant avec l'ion glycinate, le transfert se trouve accéléré comparativement à un transfert purement physique. En analysant la variation de la pression au cours du temps, il est possible de déterminer les paramètres cinétiques. Afin d'estimer ces paramètres, il est préférable de conduire l'absorption en régime de pseudo-premier ordre. Dans ces conditions, l'expression du flux de CO₂ (Equation 1) transféré combinée à un bilan de matière en CO₂, permet de relier la variation de pression à la durée d'absorption (Equation 2).

$$\phi = \frac{\sqrt{k_{ov} \cdot D_{CO_2}}}{He} \cdot P_{CO_2} \quad Eq (1)$$

$$\ln\left(\frac{P_{CO_2,ini}}{P_{CO_2}}\right) = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \frac{\sqrt{k_{ov} \cdot D_{CO_2}}}{He} \cdot t \quad Eq (2)$$

Ce dispositif, le protocole et le traitement des résultats ont été validés sur le système CO₂ – solution aqueuse de soude en comparant les résultats obtenus avec les données de la littérature. Nos résultats sont très proches de Pohorecki, R. et Moniuk, W. en 1988 (écart AARD = 3,3 % pour des solutions à 1 M et AARD = 5,2% avec solution de 2 M).

Concernant les solutions de sels d'acides aminés, le glycinate apparait comme un candidat intéressant mais les mesures de cinétique dans la littérature sont à confirmer. Jusqu'à présent une majorité des études de cinétiques se sont focalisées sur les solutions aqueuses de glycinate de potassium et un peu moins sur les solutions de glycinate de sodium. L'étude de référence sur le glycinate de sodium (Lee, S. et al en 2007)

tendrait à montrer que les solutions de glycinate de sodium absorberaient le CO₂ de façon très lentes comparativement aux solutions de glycinate de potassium.

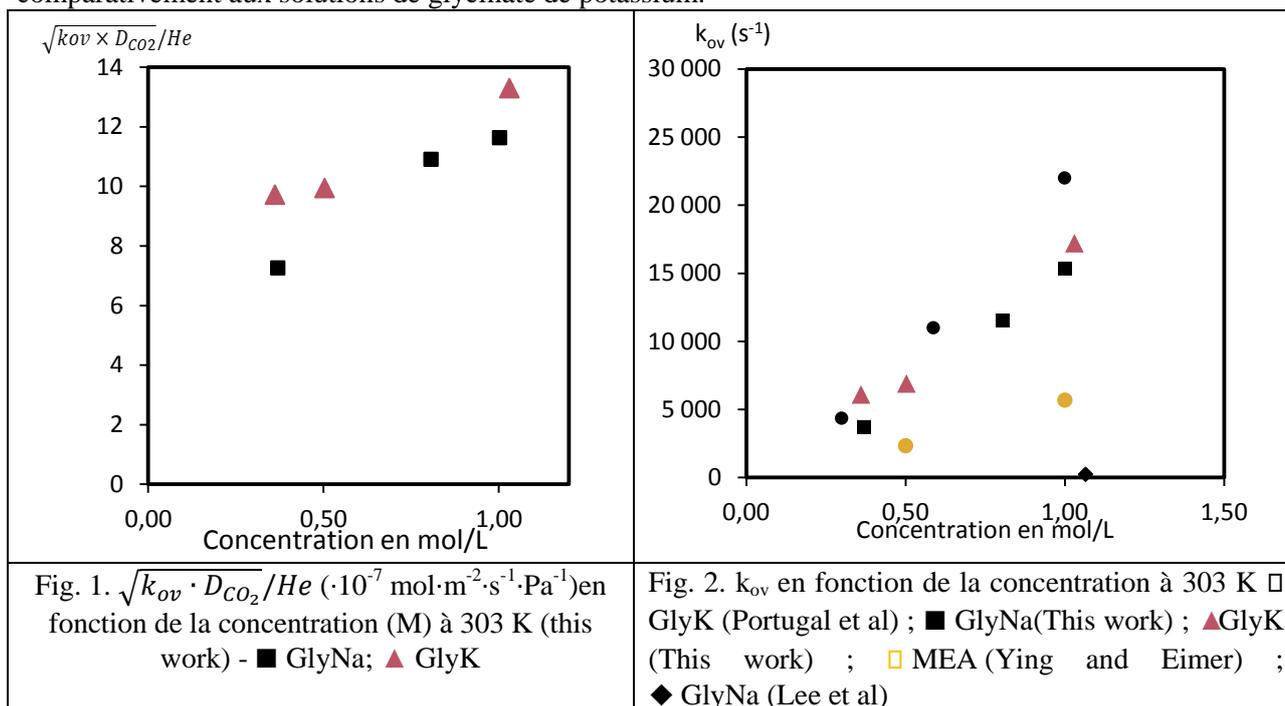


Fig. 1. $\sqrt{k_{ov} \cdot D_{CO_2} / He}$ ($\cdot 10^{-7}$ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹) en fonction de la concentration (M) à 303 K (this work) - ■ GlyNa; ▲ GlyK

Fig. 2. k_{ov} en fonction de la concentration à 303 K □ GlyK (Portugal et al) ; ■ GlyNa (This work) ; ▲ GlyK (This work) ; □ MEA (Ying and Eimer) ; ◆ GlyNa (Lee et al)

Notre équipe a conduit des mesures sur des solutions aqueuses de glycinate de potassium et de sodium, dans les mêmes conditions opératoires (taux de charge ≈ 0 , T = 298 K, 303 K et 308 K). Nos résultats pour le glycinate de potassium sont proches de ceux de Portugal, A. F et al en 2007. Les premiers résultats indiquent par ailleurs une vitesse de transfert supérieure pour les solutions de glycinate de potassium comparativement aux solutions de glycinate de sodium (Fig. 1). Cependant, cette différence n'est pas aussi grande que celle indiquée par Lee, S en 2007 et al (Fig. 2). Le glycinate de sodium absorbe le CO₂ relativement vite comparativement à la MEA (Ying, Y et Eimer, D.A en 2013) et reste un candidat intéressant dans le captage du CO₂. Cette étude sera approfondie dans les prochains mois avec une étude comparative avec le solvant CESAR1.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Développement durable, intensification, environnement

MOTS-CLÉS LIBRES

Captage CO₂, acide aminé, cinétique

RÉFÉRENCES

Sheng, M., Xie, C.; Sun, B., Luo, Y., Zhang, L., Chu, G., Zou, H., Chen, J.-F., 2019. Effective Mass Transfer Area Measurement Using a CO₂-NaOH System: Impact of Different Sources of Kinetics Models and Physical Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (25), 11082–11092. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00538>.

Portugal, A. F., Derks, P. W. J., Versteeg, G. F., Magalhães, F. D., 2007, Mendes, A. Characterization of Potassium Glycinate for Carbon Dioxide Absorption Purposes. *Chemical Engineering Science*, 62 (23), 6534–6547. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.068>.(2)

Ying, J., Eimer, D. A., 2013, Determination and Measurements of Mass Transfer Kinetics of CO₂ in Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions by a Stirred Cell. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (7), 2548–2559. <https://doi.org/10.1021/ie303450u>.

Lee, S., Song, H.-J., Maken, S.; Park, J.-W., 2007. Kinetics of CO₂ Absorption in Aqueous Sodium Glycinate Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (5), 1578–1583. <https://doi.org/10.1021/ie061270e>.

Pohorecki, R., Moniuk, W., 1988. Kinetics of Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxyl Ions in Aqueous Electrolyte Solutions. *Chemical Engineering Science*, 43 (7), 1677–1684. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)85159-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)85159-5).

Evaluation de réacteurs intensifiés continus commerciaux pour l'extrapolation et l'intensification d'une réaction polyphasique exigeante : L'oxydation aérobie du 2-éthylhexanal

Marco DOS SANTOS^{1,2}, Laurent VANOYE¹, Frédéric BORNETTE¹, Estevan TIONI², Régis PHILIPPE¹ et Claude DE BELLEFON¹

¹Laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M),
UMR 5128 CNRS – CPE Lyon – Université Claude Bernard Lyon 1, France.

²Processium, France.

marco.dos-santos@etu.univ-lyon1.fr

RESUME

Trois concepts de réacteurs échangeurs millistructurés pilotes, disponibles commercialement et extrapolables (Kobelco SMCR, Ehrfeld Miprowa et Corning AFR), sont évalués pour la montée en échelle d'une réaction gaz-liquide exigeante : l'oxydation aérobie du 2-éthyl-hexanal. Dans une première étape, l'hydrodynamique de ces 3 réacteurs est étudiée sur une large gamme opératoire par distribution de temps de séjour de la phase liquide en milieu G-L. Dans un second temps, l'accent est mis sur la démonstration de la transposition de la réaction cible dans ces 3 réacteurs. Le point de fonctionnement choisi a été obtenu et optimisé en monocanal millimétrique en régime d'écoulement segmenté. Ainsi, des conditions intensives de réaction sont mises en œuvre avec de l'oxygène pur, du substrat pur et une cinétique chimique très rapide, rendant la transformation sensible aux capacités de transfert de matière gaz-liquide et de chaleur (en paroi) des réacteurs.

MOTS-CLES DU THEME

Intensification

MOTS-CLES LIBRES

Réacteurs intensifiés ; extrapolation ; réaction polyphasique exigeante ; distribution de temps de séjour.

INTRODUCTION

L'emploi de micro et milli-réacteurs au laboratoire permet de revisiter et d'intensifier de nombreuses chimies, souvent polyphasiques avec l'obtention de performances accrues (rendement et sélectivité) dans de nouvelles fenêtres opératoires non atteignables en réacteur agité traditionnel (Hessel 2009). Ceci est le fruit de processus physiques (mélange, transferts aux interfaces) plus efficaces et d'une hydrodynamique contrôlée, quasi-piston idéale. En milieu réactif polyphasique gaz-liquide à ces échelles, l'écoulement segmenté de Taylor est souvent employé car il présente toutes ces caractéristiques (Kreutzer et al., 2005). Lorsqu'une synthèse polyphasique a été optimisée au laboratoire dans ce type d'écoulement, la question primordiale et non triviale est celle de sa transposition dans un équipement de plus grande capacité avec maintien des performances rencontrées. 2 stratégies existent : L'une, plutôt directe, consiste à maintenir l'hydrodynamique rencontrée au laboratoire en parallélisant des canaux. L'autre, consiste à proposer des capacités de transfert similaires, mais suffisantes dans un autre régime d'écoulement et possiblement avec des géométries et stratégies différentes (présence d'insert, accélération du débit, etc.).

METHODE ET PREMIERS RESULTATS

Dans le but de se confronter à cette problématique et d'aider à l'implémentation de technologies intensifiées dans l'industrie, nous allons étudier et mettre en œuvre 3 réacteurs échangeurs milli-structurés commerciaux et extrapolables (Steiner 2020) : le Kobelco SMCR – qui propose une extrapolation directe de l'écoulement segmenté par parallélisation – et 2 autres concepts de réacteurs proposant une hydrodynamique plus cisailée – l'Ehrfeld Miprowa, présentant des canaux millimétriques avec inserts et le Corning AFR G1, avec un canal structuré comme une succession de mélangeurs à cœur. Ces réacteurs sont présentés dans la Figure 1.



Fig. 1. Les 3 réacteurs échangeurs de l'étude : Corning AFR (gauche), Ehrfeld Miprowa (centre) et Kobelco SMCR (droite)

Leur comportement en écoulement diphasique gaz-liquide est évalué sur une large gamme opératoire par distribution des temps de séjour (DTS) et perte de charge dans un montage instrumenté à cet effet. Un exemple typique des courbes DTS et de leur traitement est présenté en figure 2 pour le réacteur Kobelco SMCR.

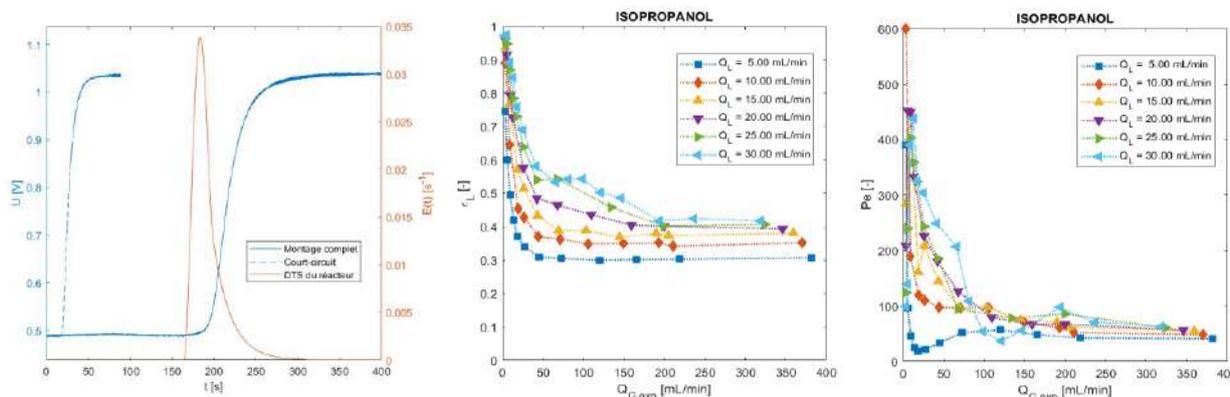


Fig. 2. Caractérisation hydrodynamique par DTS du Kobelco SMCR : exemple typique de signaux bruts et leur traitement (gauche) ; évolution de la rétention liquide (centre) et du nombre de Péclet (droite) avec les débits de gaz et de liquide.

Bien que les trois réacteurs présentent des fenêtres opératoires compatibles avec l'écoulement piston attendu ($Pe \gg 50$), les pertes de charges rencontrées et les temps de séjour de la phase liquide peuvent évoluer de façon très différente d'un réacteur à l'autre compte tenu des caractéristiques des 3 modes de contact employés.

Dans un second temps, la réaction d'oxydation du 2-éthylhexanal est menée dans ces trois équipements. Cette réaction a été optimisée au préalable en écoulement segmenté (Vanoye 2016) et s'avère très exigeante car très rapide ($t_R \approx 1-20s$) et très exothermique (jusqu'à 50 MW/m^3_R). La cinétique est contrôlée par le transfert d'oxygène, mais aussi par l'échange de chaleur en paroi et par la qualité hydrodynamique de l'écoulement.

La transposition de cette réaction en conditions optimisées dans chacun des trois réacteurs est donc évaluée. Les caractérisations de perte de charge et hydrodynamique aident la compréhension de la transposition et alimentent une discussion des avantages et inconvénients de chaque solution. Les cinétiques et sélectivités apparentes rencontrées permettront de remonter à une évaluation des capacités de transfert gaz-liquide et de transfert thermique des 3 technologies.

RÉFÉRENCES

V. Hessel, Novel Process Windows - Gate to Maximizing Process Intensification via Flow Chemistry, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 1655–1681

Kreutzer, M. T., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Heiszwolf, J. J., *Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels*, Chemical Engineering Science 60 (2005) 5895–5916

A. Steiner, P.M.C. Roth, F.J. Strauss, G. Gauron, G. Tekautz, M. Winter, J. D. Williams, C.O. Kappe, Multikilogram per Hour Continuous Photochemical Benzylic Brominations Applying a Smart Dimensioning Scale-up Strategy, Org. Process Res. Dev. 24 (2020) 2208–2216.

Vanoye, L., Wang, J., Pablos, M., Philippe, R., de Bellefon, C., Favre-Réguillon, A., *Continuous, Fast, and Safe Aerobic Oxidation of 2-Ethylhexanal: Pushing the Limits of the Simple Tube Reactor for a Gas/Liquid Reaction*, Organic Process Research & Development 2016 20 (1), 90-94, DOI: 10.1021/acs.oprd.5b00359

Les solvants à hydrophilie permutable par le CO₂ et l'Ingénierie du Solvant pour les procédés de séparation microfluidique.

Margaux ZOLLO¹, Jean-Baptiste SALMON¹ et Yaocihuatl MEDINA-GONZALEZ¹

¹Laboratoire du Futur, UMR 5258 CNRS-U. Bordeaux-Syensqo, France

yaocihuatl.medina-gonzalez@u-bordeaux.fr

RESUME

L'ingénierie des solvants vise à contrôler et à utiliser les propriétés de transport, de solubilité et de chimie d'un milieu solvant, afin d'optimiser les processus chimiques ou physiques mis en œuvre dans ce milieu. Parmi les stratégies d'ingénierie des solvants, les solvants à hydrophilie réversible permutable par le CO₂ (CO₂-SHS) représentent une voie prometteuse pour modifier de manière réversible les propriétés d'un solvant. Les CO₂-SHS sont généralement des solvants liquides qui sont normalement très hydrophobes et forment donc un mélange biphasique lorsqu'ils sont mélangés à l'eau. Cependant, lorsqu'ils sont exposés au CO₂, ils deviennent hydrophiles et complètement miscibles avec l'eau. En éliminant le CO₂ du système, par exemple par chauffage ou par contact avec du N₂, le solvant revient à sa forme hydrophobe. Cette nouvelle génération de solvants a gagné en popularité pour de nombreux procédés : extractions séquentielles hautement sélectives, réactions catalytiques et synthèse de matériaux avancés (par Boyd, et al. en 2012). En particulier, les CO₂-SHS offrent des possibilités intéressantes pour les procédés de séparation en plusieurs étapes pour lesquels l'utilisation de différents solvants rend le procédé peu respectueux de l'environnement et énergivore (par Samorì, et al., en 2010). La possibilité de permuter un solvant de hydrophobe en hydrophile et vice-versa, permettrait d'envisager des procédés de séparation sélective continus ainsi que de réutiliser le CO₂.

L'objectif de ce travail a été d'utiliser l'ingénierie du solvant pour combiner les technologies microfluidiques et les CO₂-SHS afin de réaliser des procédés de séparation liquide-liquide à l'échelle microscopique et dans des conditions expérimentales optimisées.

Parmi les CO₂-SHS disponibles, le 2,2-Dibutylaminoéthanol (DBAE) a été choisi car ce solvant est capable de passer d'une amine tertiaire (forme hydrophobe) au sel de bicarbonate correspondant (forme hydrophile) à température ambiante quand il est mis en contact avec l'eau et le CO₂ (Fig. 1). Cette capacité de commutation de l'hydrophilie à température ambiante peut rendre le procédé moins énergivore en contraste avec d'autres CO₂-SHS qui présentent ce changement à des températures plus élevées.

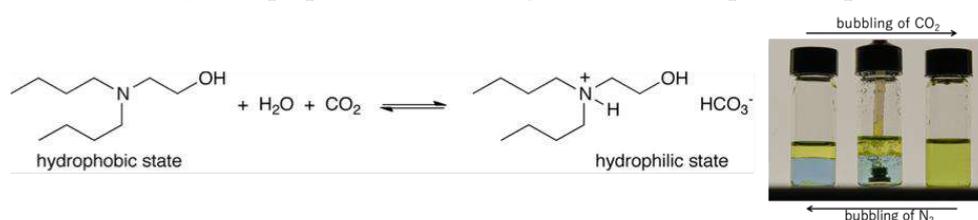


Fig. 1. a) Schéma montrant le mécanisme proposé pour le DBAE, b) changements de phases observés i) en faisant buller du CO₂ à l'intérieur d'un mélange DBAE-eau, initialement biphasique, et ii) en mettant en contact le mélange monophasique avec du N₂; ces expériences ont été effectuées à température ambiante.

Des puces microfluidiques en poly(diméthylsiloxane) (PDMS) ont été fabriquées en utilisant la technique de lithographie douce (hauteur typique des canaux 10-50µm), le PDMS étant le matériau de choix, non seulement pour la polyvalence et la simplicité de la microfabrication, mais aussi pour sa perméabilité aux gaz. Nous avons observé que le DBAE est capable d'extraire les oligomères PDMS non réticulés de la matrice PDMS de la puce comme d'autres solvants organiques ; ce phénomène a interféré avec nos observations. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons mis au point des protocoles permettant d'éliminer ces oligomères non réticulés, ce qui a permis d'obtenir des puces en PDMS entièrement compatibles avec le DBAE. Nous avons ensuite développé des puces PDMS à deux niveaux. Cela nous a permis d'imposer un flux de CO₂ ou de N₂ dans un canal superposé à un canal fluide dans lequel nous avons établi un co-écoulement entre le DBAE et l'eau. Grâce à la perméabilité du PDMS aux gaz, nous avons pu induire le

changement de phase du SHS et de moduler sa miscibilité avec l'eau. Ces expériences microfluidiques nous ont permis de concevoir un procédé de séparation liquide-liquide dans un micro- ou milli-canal.

Deux procédés de séparation ont été conçus : i) un permettant de séparer l'huile de soja d'une phase DBAE-huile de soja (Fig. 2) et ii) un permettant de séparer et de récupérer le Decaméthylcyclopentasiloxane (D5, composant persistant et bioaccumulable, utilisé dans les produits cosmétiques et retrouvé dans les corps d'eau) d'un mélange D5- eau (Fig. 3). Ces procédés ont montré : 1) la possibilité du changement de phases dans une puce microfluidique ou millifluidique et 2) la faisabilité des procédés de séparation utilisant des CO₂-SHS.

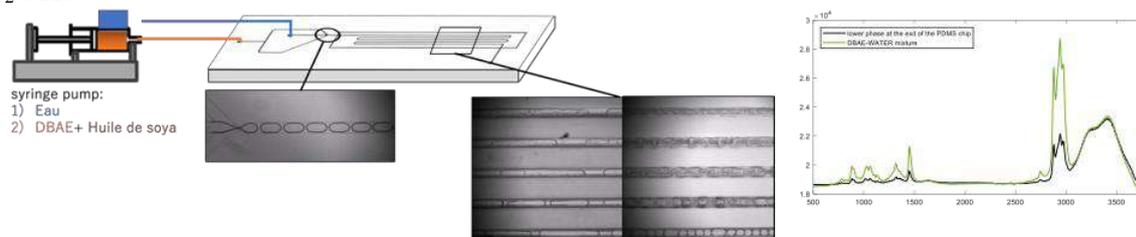


Fig. 2. Schéma montrant le procédé de séparation d'un mélange DBAE-huile de soja par un changement de phase en utilisant du CO₂, le spectre Raman montre l'efficacité de la séparation.

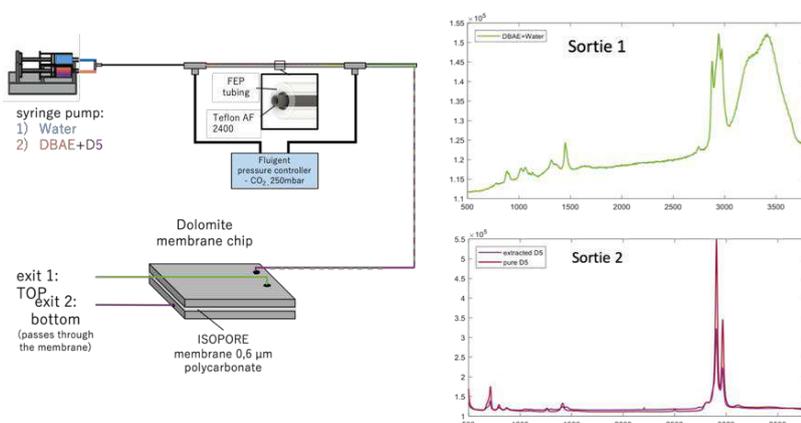


Fig. 3. Schéma montrant le procédé de séparation d'un mélange DBAE-D5 par un changement de phase en utilisant du CO₂, deux tubes concentriques et un système de séparation membranaire. Les spectres Raman montrent l'efficacité de la séparation.

MOTS-CLES DU THEME

Écosystèmes industriels, Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, intensification

MOTS-CLES LIBRES

Ingénierie des Solvants, Solvants à hydrophilie permutable.

REFERENCES

- Boyd, I. R., Champagne, P., McGinn, P. J., MacDougall, K. M., Melanson, J. E., Jessop, P.G., 2012, Switchable hydrophilicity solvents for lipid extraction from microalgae for biofuel production, *Bioresource Technology*, 118:628-632. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.084>
- Samorì, C., Torri, C., Samorì, G., Fabbri, D., Galletti, P., Guerrini, F., Pistocchi, R., Tagliavini, E., 2010, Extraction of hydrocarbons from microalga *Botryococcus braunii* with switchable solvents, *Bioresource Technology*, 101: 9, 3274-3279. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.068>

Polymères stimuli-sensibles pour le recyclage du lithium

Ariella LIBERATI^{1,2}, Jean-Pierre MERICQ¹, Bénédicte PRELOT², Sophie MONGE² et Catherine FAUR¹

¹Département Génie des Procédés Membranaires, Institut Européen des Membranes, France

²Département Chimie & Matériaux Macro-Moléculaires, Institut Charles Gerhardt Montpellier, France

Jean-pierre.mericq@umontpellier.fr

RESUME

Le récent essor de l'industrie des véhicules électriques (VE), conjugué à l'estimation de 23 millions de véhicules vendus d'ici 2028, a entraîné une surexploitation des ressources non renouvelables. Les premiers VEs en distribution ont des batteries d'une durée de vie de 10 à 15 ans maximum, générant un afflux significatif de déchets à l'échelle mondiale aujourd'hui. Il est estimé qu'entre 200 et 500 millions de tonnes de déchets de batteries lithium-ion (LIB) ont été générées pour l'année 2020 (par Yang, Y et al., en 2021). Pour cette raison, l'Union Européenne met en place des régulations de plus en plus strictes afin d'obliger les industriels à récolter leurs batteries en fin de vie, les démanteler pour séparer les composants non renouvelables tels que Li, Co et Ni et à réutiliser ces matériaux récupérés pour les recycler dans de nouvelles batteries. Les processus actuels de recyclage industriel des batteries se font principalement par pyrométallurgie et hydrométallurgie, des voies plutôt polluantes, énergivores et coûteuses (par Makuza, B et al., en 2021 ; Sattar, R et al., en 2019). Des matériaux inorganiques sélectifs du lithium sont disponibles mais se limitent pour le moment à des études à l'échelle laboratoire en raison de leurs difficultés de synthèse et de mise en œuvre en procédé continu. Des molécules organiques capables d'interagir et de lier sélectivement et efficacement les ions lithium ont été rapportées dans la littérature. En particulier, les éthers-couronnes (ECs) sont des molécules cycliques contenant un ou plusieurs éthers, qui sont non seulement synthétisables dans des conditions douces, très adaptables et facile à mettre en œuvre, mais surtout sélectives envers les ions lithium vis à vis de nombreux autres ions métalliques alcalins (par Steed, J.W., en 2001). Dans ce contexte, nous rapportons la synthèse de matériaux polymères fonctionnels originaux, porteurs de groupes EC capables de complexer de manière réversible et sélective les ions lithium. Greffés sur des supports polymères stimuli-sensibles, les ECs pourraient permettre une récupération efficace et sélective du lithium à partir des lixiviats de LIB (solutions aqueuses produites lors des étapes de recyclage des LIB usagées). Après la complexation du lithium, le complexe EC/Li serait ensuite séparé du lixiviat par précipitation du polymère grâce à ses propriétés stimuli-sensibles.

Cette étude porte sur le développement d'un monomère original fonctionnalisé avec un éther couronne, à savoir le 2-(benzo-12-crown-4-ether)éthyl méthacrylamide (BCEEM). Il a été synthétisé en utilisant deux voies réactionnelles différentes et entièrement caractérisé (RMN 1D et 2D, et LC-MS). Ce monomère a ensuite été copolymérisé avec le N-isopropylacrylamide (NiPAAm) ou l'acide acrylique (AA), afin de former des copolymères stimuli-sensibles, respectivement le P(BCEEM-*st*-NiPAAm) et le P(BCEEM-*st*-AA) (Fig. 1). La structure des copolymères a été validée par RMN 1D, RMN COSY et SEC, puis les matériaux ont été utilisés pour complexer, en réacteur batch, le Li⁺ dans des solutions mono-élémentaires, mais aussi dans des lixiviats synthétiques dont la composition a été basée sur la littérature (Fig. 2).

Les isothermes de sorption montrent que le copolymère P(BCEEM-*st*-NiPAAm), ratio mol BCEEM/NIPAM = 13/87, a montré une sélectivité envers le lithium, avec un facteur de sélectivité du lithium de respectivement 5.4, 3.7 et 1.3 par rapport au manganèse, au cobalt et au nickel. Si sa capacité de sorption maximale du lithium (en mono-élément) reste relativement faible (1 mg/g) comparée à certaines valeurs de la littérature (allant jusqu'à 300 mg/g de polymère pour les meilleures membranes à base de chitosan (par Cheng, Q et al., en 2021), ses propriétés thermosensibles lui permettent de précipiter à une température au-delà de 25 °C, facilitant la séparation du polymère ayant complexé le lithium. Pour ce qui concerne le copolymère P(BCEEM-*st*-AA) pH-sensible, à pH basique, l'acide carboxylate porté par l'AA peut stabiliser la complexation du lithium dans l'EC, améliorant ainsi sa performance. Dans des conditions optimums, le copolymère P(BCEEM-*st*-AA)_{25/75} complexe le lithium avec une capacité de sorption allant jusqu'à 30 mg/g de polymère. En parallèle, en conditions « lixiviat », les fonctions carboxyliques (non sélectives du Li) du polymère ne permettent pas la récupération du Li des autres ions et les facteurs de sélectivité restent faibles, respectivement égaux à 0.06, 0.04 et 0.05 envers le cobalt, le nickel et le manganèse. D'un point de vue de la séparation de l'adsorbant post-sorption, le copolymère P(BCEEM-*st*-AA)_{25/75} n'étant pas thermosensible, il peut soit être séparé de

l'effluent par une étape de filtration membranaire, soit par abaissement de pH. En effet, l'insolubilité du copolymère à pH acide (< 4) permet d'envisager une étape de désorption des ions lithium à pH acide couplée à une étape de précipitation facilitant sa séparation de la solution de relargage. Des investigations sont en cours afin de combiner les propriétés des deux copolymères décrits ci-dessus, c'est-à-dire la sélectivité des ECs, la forte performance et la sensibilité au pH de l'AA et la thermosensibilité du NiPAAm, afin de proposer un matériau « 3-en-1 » pour sélectivement et efficacement séparer le lithium des lixiviats des LIBs.

MOTS-CLES DU THEME

Hydrométallurgie, Procédés de Recyclage, Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable

MOTS-CLES LIBRES

Lithium, Recyclage, Polymères stimuli-sensibles,

FIGURES

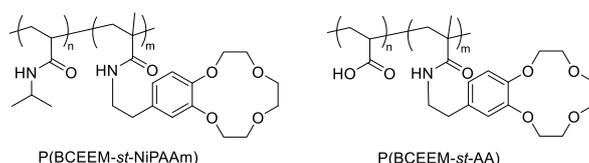


Fig. 1. Représentation des copolymères synthétisés

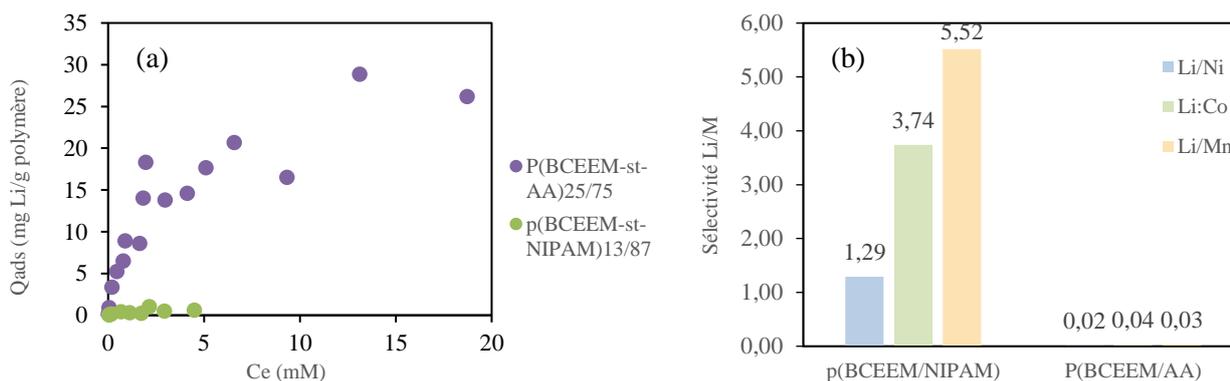


Fig. 2. Isothermes de sorption du lithium par les copolymères (a) et sélectivité en conditions lixiviat (b)

RÉFÉRENCES

- Yang, Y., Okonkwo, E.G., Huang, G., Xu, S. and Sun, W., 2021, On the sustainability of LIB industry – A review and perspective, *Energy Storage Materials*, 186-212, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.019>
- Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K. and Yu, D., 2021, Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *Journal of Power Sources*, 229622, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622>
- Sattar, R., Ilyas, S., Bhatti, H.N. and Ghaffar, A., 2019, Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries, *Separation and Purification Technology*, 725-733, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.019>
- Steed, J.W., 2001, First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 171-221, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00317-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00317-4)
- Cheng, Q., Zhang, Y., Zheng, X., Sun, W., Li, B., Wang, D. and Li, Z., 2021, High specific surface crown ether modified chitosan nanofiber membrane by low-temperature phase separation for efficient selective adsorption of lithium, *Separation and Purification Technology*, 118312, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118312>

L'échantillonnage au service du recyclage des déchets de cartes électroniques

Agathe HUBAU¹, Solène TOUZÉ¹ et Jean-Philippe GHESTEM¹

¹Direction de l'Eau, Environnement, Procédés et Analyses, BRGM, France

a.hubau@brgm.fr

RESUME

Les éléments critiques technologiques (TCE en anglais) sont des métaux clés pour les technologies émergentes, mais leur approvisionnement pour l'Union Européenne reste fragile. Une des solutions durables pour résoudre une partie de ce problème consiste à recycler. Cependant, les difficultés liées à l'analyse des flux de déchets freinent le développement de procédés de recyclage adaptés. En particulier, il est difficile d'établir une méthode d'échantillonnage fiable pour la caractérisation de déchets électroniques. Cette étude s'est focalisée sur la mise au point d'un plan d'échantillonnage d'un lot de cartes électroniques et sur l'évaluation des incertitudes associées. Les résultats montrent que l'incertitude sur la teneur dépend de la concentration et de la forme du métal dans le déchet initial, ainsi que du comportement des matériaux lors du broyage.

OBJECTIFS

Le projet MetroCycleEU (soutenu par l'initiative EMPIR EURAMET et impliquant notamment 11 laboratoires de métrologie européens) vise à permettre la détermination des teneurs en TCE dans différents déchets électroniques (en particulier dans les déchets de LED, batteries et cartes électroniques). Le projet vise en particulier à développer des méthodes d'analyse de ces déchets, à produire des matériaux de référence adaptés, ainsi qu'à établir une méthode d'échantillonnage afin d'assurer la représentativité des résultats de caractérisation. Dans ce cadre, une étude sur l'échantillonnage d'un lot de déchets de cartes électroniques a été menée. L'échantillonnage correspond à la prise d'un échantillon restreint dans un lot à analyser (la globalité de ce lot ne pouvant en général pas être analysée), avec le but que la teneur de cet échantillon soit représentative de celle du lot entier. L'objectif de l'étude a été de quantifier l'incertitude sur la teneur en métaux provenant du processus d'échantillonnage d'environ 400 kg de cartes électroniques usagées.

MATERIEL ET METHODES

Le lot de cartes électroniques usagées a été déchiqueté à 20 mm. Un échantillonnage primaire a eu lieu afin d'obtenir trois échantillons primaires de 30 kg. Ceux-ci ont été déchiquetés à 2 mm. Ils ont été divisés afin d'obtenir, pour chaque échantillon primaire, trois échantillons secondaires de 2 kg. Enfin, une dernière étape d'échantillonnage a eu lieu sur chaque échantillon secondaire, avec le broyage à 200 µm puis le prélèvement de trois échantillons de 0,5 g. Au total, 27 échantillons tertiaires ont donc été analysés (Fig. 1).

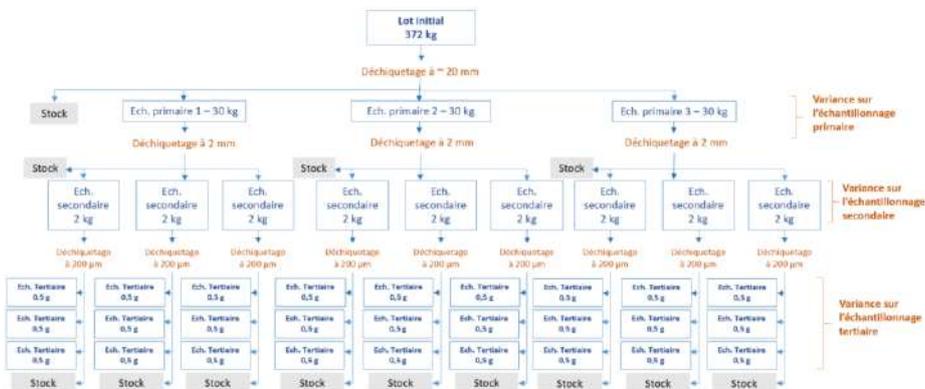


Fig. 1. Plan d'échantillonnage réalisé dans cette étude.

Les outils utilisés pendant l'échantillonnage sont décrits dans Hubau et al. en 2019. La caractérisation des teneurs a été réalisée par digestion à l'eau régale sous micro-ondes (Anton Paar Multiwave GO) suivie d'une détermination par spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (Agilent 8900) des éléments suivants : Ag, Al, As, Au, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, La, Lu, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Sm, Sn,

Tb, Tm, Y, Yb et Zn. Les résultats d'analyse ont été traités à l'aide d'outils statistiques suivant la méthodologie du guide Eurachem (Ramsey et al., 2019). Elle se base sur le calcul de variance à chaque étape de l'échantillonnage, en partant de la variance de l'échantillonnage tertiaire, pour recalculer la variance de l'échantillonnage secondaire puis primaire. Les teneurs en métaux ont également été déterminées en fonction de la taille des particules.

RESULTATS

La caractérisation chimique des 27 échantillons a permis de déterminer des teneurs moyennes en métaux, ainsi que les intervalles de confiance à 95% qui représentent les intervalles dans lequel la mesure de la teneur a 95% de probabilité d'être comprise. Ceux-ci ne sont pas centrés sur la valeur moyenne car les données de teneurs ne suivent pas une loi normale. Ces données sont présentées dans le Tableau 1 pour le Cu, l'Au et l'Ag.

Tableau 1. Teneurs moyennes, bornes de l'intervalle de confiance et contribution à la variance.

		Cu	Au	Ag
Teneur moyenne		22.6 %wt.	65 ppm	367 ppm
Intervalle de confiance à 95%		19.5-26.2 %wt	54-77 ppm	316-426 ppm
Contribution à la variance totale	Echantillonnage primaire	0%	23%	0%
	Echantillonnage secondaire	37%	16%	61%
	Echantillonnage tertiaire	63%	61%	39%

Les intervalles de confiance à 95% sont relativement restreints pour les trois métaux présentés, en comparaison à d'autres métaux. L'incertitude sur la teneur en Cu, qui est principalement dans les particules grossières (résultats non présentés ici), provient surtout (63%) de la dernière étape d'échantillonnage (prélèvement pour analyse de 0.5 g parmi 2 kg). L'incertitude sur les teneurs en Au et Ag reste limitée malgré leurs faibles teneurs car ces métaux sont principalement concentrés dans les particules les plus fines.

DISCUSSION

Pour conclure quant à la validité de la méthode d'échantillonnage, l'opérateur doit définir des valeurs maximales d'incertitudes qui seront considérées acceptables. Celles-ci dépendent du contexte de l'échantillonnage (suivi de pollution, connaissance grossière d'un gisement, validation d'un protocole vis-à-vis d'une norme, ...). Un arbre d'échantillonnage peut être considéré valide pour un métal dans un contexte particulier et inadapté pour un autre métal. Cette étude a permis de déterminer les incertitudes liées à l'arbre d'échantillonnage réalisé sur les teneurs d'un grand nombre de métaux et de décrire, pour chaque métal, l'étape d'échantillonnage qui a généré le plus d'incertitude. Ceci a été corrélé au comportement de chaque métal lors du broyage.

This project (20IND01 MetroCycleEU) has received funding from the EMPIR programme co-financed by the participating states and from the European Unions's Horizon 2020 research and innovation programme. Funder ID : 10.13039/100014132

MOTS-CLES DU THEME

Procédés de recyclage, Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable.

MOTS-CLES LIBRES

Echantillonnage, déchets électroniques, incertitude, caractérisation, métaux.

REFERENCES

Hubau, A., Chagnes, A., Minier, M., Touzé, S., Chapron, S. and Guezennec, A.G., 2019, Recycling-oriented methodology to sample and characterize the metal composition of waste Printed Circuit Boards, Waste Management 91:62-71, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.041>

Projet MetroCycleEU, 2021, <https://www.metrocycle.eu/102984/index.php.en>

Ramsey, M.H., Ellison, S.L.R. and Rostron, P., *Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*, Second edition, Eurachem, 2019, p. 109.

Étude du système ternaire $\text{CoSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Nino PATRY¹, Arnault LASSIN², Laurent ANDRE^{2,3}, Yohann CARTIGNY¹ et Nicolas COUVRAT¹

¹ *Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, SMS, UR 3233,*

² *BRGM, France,*

³ *ISTO, UMR 7327, Univ Orléans, CNRS, BRGM, OSUC, France*

nino.patry@etu.univ-rouen.fr

RESUME

L'objectif de cette étude est d'obtenir des données thermodynamiques sur le système chimique $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, afin d'optimiser la récupération de ces sels après le procédé de lixiviation des batteries Li-ion usagées (LiB). Pour ce faire, un modèle basé sur le formalisme développé par Pitzer K.S en 1981 est mis en œuvre à l'aide du code de calcul géochimique PhreeSCALE, développé par Lach A. et al. en 2016. Pour être robuste, ce modèle descriptif des propriétés des saumures et des équilibres solide-solution doit s'appuyer sur des données expérimentales fiables et pertinentes. Pour atteindre ces objectifs, une méthodologie en trois étapes a été appliquée. Dans un premier temps, les solubilités des sels, les capacités calorifiques et le coefficient osmotique des solutions ont été mesurés expérimentalement, tout d'abord dans les systèmes binaires puis ternaires. Ensuite, les modèles existants ont été confrontés à ces nouvelles données expérimentales. Enfin, lorsque nécessaire, les paramètres de ces modèles ont été optimisés afin de pouvoir décrire les propriétés des solutions sur l'ensemble du domaine de composition et sur une gamme de température comprise entre 10 et 50°C.

La première étape de cette étude a consisté à sélectionner et à valider un ensemble de techniques expérimentales permettant d'établir les diagrammes de phases binaires : $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Les solubilités ont été déterminées par Analyse Thermique Isopéribolique Discontinue (DITA) - appareil développé au sein du laboratoire SMS par Marchand P. et al en 2001- et par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). La sorption dynamique de vapeur d'eau (DVS) a permis d'obtenir les coefficients osmotiques des solutions. Des mesures calorimétriques ont été effectuées pour obtenir des enthalpies de solution et de dilution ainsi que des capacités calorifiques de solutions. La validation des protocoles expérimentaux a été réalisée en comparant les données acquises à celles de la littérature.

Une fois les données sur les systèmes binaires validées, le diagramme de phase ternaire $\text{CoSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a été investigué pour construire différents isothermes, à 10°C, 25°C (cf. fig.1), 35°C et 50°C en utilisant les mêmes techniques expérimentales validées au préalable. Les phases solides en équilibre ont été vérifiées par Diffraction des Rayons X sur poudre ou directement en suspension (technologie InSituX®, Coquerel et al 2012). Ces données ont été utilisées pour optimiser les paramètres d'interactions spécifiques ternaires du modèle impliquant les espèces aqueuses Li^+ , Co^{2+} et SO_4^{2-} . In fine, les équilibres solide-solution du diagramme de phase ont pu être calculés aux différentes températures, et notamment à 25°C (cf. courbes rouges de la fig. 1).

L'étape suivante consistera à appliquer cette méthode de travail à d'autres systèmes chimiques d'intérêt, tels que $\text{NiSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ pour finalement être en mesure de modéliser le diagramme de phase du système quaternaire $\text{CoSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

MOTS-CLES DU THEME

environnement – hydrométallurgie – procédés de recyclage

MOTS-CLES LIBRES

Diagrammes de phases, modélisation thermodynamique, sulfate de cobalt, sulfate de lithium

FIGURES

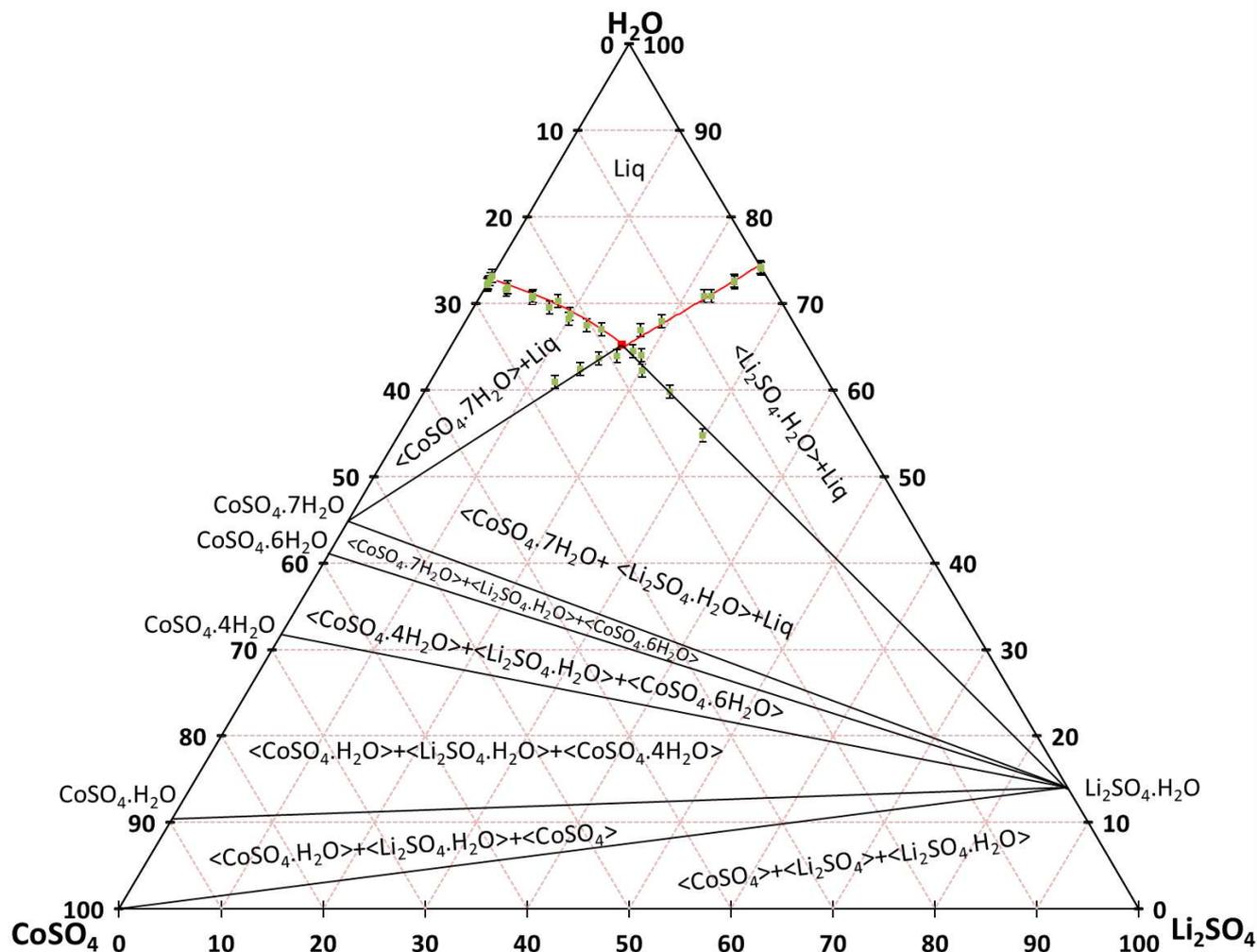


Fig. 1. Isotherme à 25°C du diagramme de phase CoSO_4 - Li_2SO_4 - H_2O . ■ : solubilités expérimentales (DITA) ; ■ : point polysaturé calculé ; les lignes rouges correspondant à la solubilité représentent les résultats du modèle.

RÉFÉRENCES

- Gérard Coquerel, Morgane Sanselme, Anaïs Lafontaine. Method of measuring scattering of x-rays, its applications and implementation device. France, Patent n° : EP2694953A1. 2012. (hal-01949471)
- Lach, A., et al. (2016) Thermal and volumetric properties of complex aqueous electrolyte solutions using the Pitzer formalism - The PhreeSCALE code. *Comput. & Geosci.*, 92, 58-69.
- Marchand, P.; Lefebvre, L.; Courvoisier, L.; Perez, G.; Counieux, J.-J.; Coquerel, G. Discontinuous Isoperibolic Thermal Analysis (DITA) (Applied to Organic Components). *J. Phys. IV* 2001, 11 (PR10), Pr10-115-Pr10-122. <https://doi.org/10.1051/jp4:20011016>.
- Pitzer, K.S. (1991): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed (Boca Raton: CRC Press).

Intégration de la simulation de l'ingénierie des processus et de l'évaluation du cycle de vie pour la modélisation de l'impact environnemental de la filtration membranaire

Maher HATOUM¹, Jean François FABRE¹, Joel ALBET¹, Claire VIALLE¹, Caroline SABLAYROLLES¹ et Pierre Yves PONTALIER¹

¹Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRAE, France

maherwajih.hatoum@toulouse-inp.fr

INTRODUCTION

Traditionnellement, le dimensionnement des procédés chimiques est basé sur des critères techniques et de rentabilité. Cependant, du fait des préoccupations climatiques grandissantes, l'optimisation des procédés se doit désormais de considérer d'autres critères par Azapagic, en 1999. Ce changement de paradigme exige de prendre en compte non seulement la viabilité économique, mais aussi les impacts environnementaux et sociétaux. Par conséquent, différentes méthodologies ont vu le jour, parmi lesquelles le couplage de l'ingénierie des procédés et de l'analyse du cycle de vie (ACV) apparaît comme une voie prometteuse permettant de simuler les procédés et leur impact. Néanmoins, la mise en œuvre de ce couplage n'est pas aisée pour les procédés développés pour le fractionnement de la biomasse. Ceux-ci comprennent en effet des opérations unitaires (filtration membranaire, chromatographie, etc.) qui ne sont pas aussi bien décrites que des procédés tels que la distillation dans les logiciels conventionnels comme Aspen[®] et SuperPro-designer[®]. En effet, si la modélisation des membranes est étudiée depuis longtemps, les modèles développés sont généralement basés sur la description des mécanismes et ne sont pas adaptés pour simuler les performances d'une large gamme de membranes. Par conséquent, dans la démarche d'ingénierie des procédés classique, la performance de la membrane est évaluée à partir du bilan de masse et nécessite des données expérimentales. Dans le cas de la filtration membranaire, pour combler cette lacune, il est nécessaire de disposer d'un modèle capable de simuler des résultats allant de la nanofiltration à la microfiltration. La modélisation des membranes poreuses est généralement réalisée sur la base de la loi de Darcy, ce qui permet de calculer la perméabilité à l'eau à partir du diamètre des pores et de l'épaisseur de la membrane. Les problèmes lors de la simulation viennent alors de la variation de l'épaisseur entre les différents types de membranes et de l'influence de l'encrassement et de la couche de concentration de polarisation lors de la filtration.

L'objectif de cette étude est de proposer une nouvelle approche pour faciliter l'éco-conception de procédés de fractionnement de biomasses, en couplant la simulation de procédés, avec le logiciel Prosim[®], et l'analyse de cycle de vie avec le logiciel SimaPro[®]. Cette démarche est illustrée par l'étude d'un cas, lié à la purification de composés phénoliques par ultrafiltration.

MOTS CLES DU THEME :

Mesure et analyse de données, modélisation, simulation procédés, usine du futur, innovation

MOTS CLES LIBRES :

Simulation de procédés, éco-conception, optimisation de procédés, durabilité, évaluation environnementale

INTEGRATION DE LA SIMULATION DES PROCEDES ET DE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE

Le logiciel ProsimPlus[®] permet la simulation et la mise à l'échelle de divers processus de génie chimique. S'il n'est pas adapté à la filtration membranaire, il est possible de l'implémenter avec un modèle dans un module spécifique. Dans cette étude, un modèle (équation 1) décrivant les performances de la nanofiltration et de l'ultrafiltration a été introduit dans Prosim[®] et utilisé pour obtenir une analyse complète des performances techniques dans des conditions d'exploitation variables. Ces simulations ont été reliées à SimaPro[®] afin de définir l'influence des conditions opératoires sur l'impact environnemental du fonctionnement de l'unité.

$$J = \frac{L_{p,s}}{\beta \cdot \mu} (1 - \exp\left(\frac{TMP}{\alpha}\right)) \text{ Équation (1)}$$

Où J représente le flux de perméat ($L/m^2.h$), $L_{p,s}$ la perméabilité (L/m^2), μ est la viscosité de la solution ($bar.h$), TMP représente la pression (bar), β et α représentent l'intensité du colmatage et de la couche de polarisation de concentration, respectivement.

Le concept de couplage de logiciels est expliqué par le schéma fonctionnel illustré par la Fig. 1. La première étape consiste à créer le procédé à optimiser à l'aide du logiciel de simulation ProsimPlus[®]. Dans l'étape suivante, la filtration membranaire est modélisée en appliquant des équations de conception dans la section de codage VBA, en fonction des paramètres souhaités tels que les conditions de fonctionnement. Une feuille de calcul Excel est également générée par un script Visual Basic codé dans le processus simulé sur ProsimPlus[®], dans la section d'écriture Excel. A l'étape 3, à la fin de la simulation, tous les flux entrants et sortants, qu'ils soient de matière ou d'énergie, sont automatiquement générés dans les cellules spécifiques sur l'interface Excel.

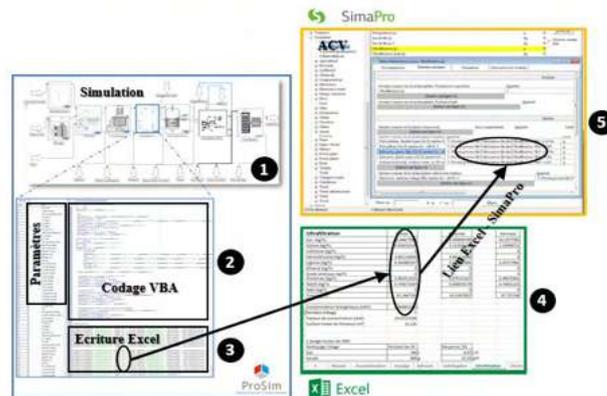


Fig. 1. Schéma fonctionnel de l'approche méthodologique de l'outil logiciel (couplage ProsimPlus[®] - SimaPro[®]), par Julio, en 2018

Ensuite, au cours de l'étape 4, la feuille de calcul Excel est formatée pour intégrer des informations supplémentaires, notamment des noms de flux, des opérations unitaires, des unités, etc. Ces flux sont ensuite rapportés à l'unité fonctionnelle étudiée. Finalement, toutes les valeurs d'inventaire de la feuille de calcul Excel sont importées dans Simapro[®] pour la phase de modélisation de l'ACV. Pour garantir la précision, la cellule exacte contenant la quantité de chaque flux dans la feuille de calcul Excel doit être spécifiée par rapport aux entrées dans SimaPro[®]. La modification des conditions opératoires dans le simulateur de processus (Prosim[®]) entraîne les ajustements correspondants de tous les flux du système, ce qui modifie automatiquement les valeurs dans le fichier Excel[®]. Par conséquent, les valeurs des flux d'inventaire dans le logiciel Simapro[®] sont mises à jour automatiquement pour refléter les paramètres révisés.

Le modèle de filtration membranaire a été développé à partir de la loi de Darcy et modifié pour prendre en compte l'effet de la couche de concentration de polarisation et du colmatage. Les paramètres du modèle (α et β) ont été déterminés à partir de données expérimentales, puis le modèle a été appliqué pour simuler l'influence de la pression sur la performance de filtration de composés phénoliques par des membranes de seuils de poids moléculaire allant de 1 kDalton à 100 kDalton. L'influence des conditions de fonctionnement a été validée par des résultats expérimentaux, puis utilisée pour évaluer leur influence sur l'impact environnemental, en calculant la surface de la membrane et la consommation d'énergie.

Les résultats montrent que le modèle permet de simuler l'ensemble des résultats avec une incertitude inférieure à 20%. L'étude de l'influence des paramètres montre un net optimum au niveau de la pression, avec une forte augmentation de l'impact environnemental lié à l'énergie consommée.

RÉFÉRENCES

- Azapagic, Adisa. 1999. "Life Cycle Assessment and Its Application to Process Selection, Design and Optimisation." *Chemical Engineering Journal* 73 (1): 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(99\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(99)00042-X)
- Julio, Remi. 2018. "Développement d'une Méthode d'évaluation Multi-Indicateurs Des Systèmes Agro-Industriels, Basée Sur La Pensée Cycle de Vie, Pour Une Éco-Conception Des Procédés de Production." Thèse de doctorat, Toulouse, INPT. <https://www.theses.fr/2018INPT0096>

Stratégies de décarbonation par la mise en œuvre de l'écologie industrielle et territoriale

Sydney THOMAS¹, Henri DE LA VAISSIERE¹, Marianne BOIX¹, Stéphane NEGNY¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503, Toulouse INP/CNRS/UPS, France

marianne.boix@toulouse-inp.fr

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Les émissions de gaz à effet de serre de l'industrie représentent actuellement environ 18% des émissions de la France d'après le rapport du Haut Conseil pour le Climat par le Citepa en 2023. La diminution de ces émissions est absolument nécessaire pour respecter l'accord de Paris. L'écologie industrielle, en tant que pilier de l'économie circulaire, est une des solutions possibles pour répondre à cet enjeu. En effet, la constitution d'une symbiose industrielle est une stratégie basée sur la circularité des flux dans un espace défini. Ceci permet de diminuer l'utilisation des ressources naturelles et de valoriser les déchets et co-produits. L'optimisation multicritère (économique et environnementale) des échanges de ressources constitue un levier important permettant de définir les meilleures configurations possibles sur les zones industrielles par Boix, M en 2023.

Dans ce travail nous nous concentrons sur l'optimisation d'un réseau de partage de vapeur en intégrant une production d'électricité renouvelable sur site pour de l'autoconsommation et l'installation d'unités de capture de carbone.

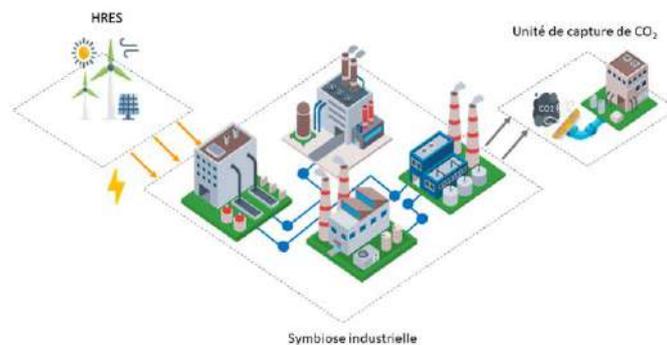


Fig. 1. Représentation simplifiée de la superstructure

OBJECTIFS

Dans cette étude la méthode de capture de CO₂ par postcombustion par Akeeb, O en 2023 est modélisée afin d'être intégrée dans le modèle d'optimisation. Les deux technologies modélisées sont la capture membranaire et la capture par adsorption. L'objectif est de déterminer quelle configuration d'échanges conduit à minimiser à la fois le coût mais également les émissions de CO₂. A partir d'un modèle d'optimisation précédemment développé par l'équipe, par Mousqué, F en 2018, sur un cas de symbiose industrielle de la littérature par Kim H en 2010, nous proposons une amélioration de la superstructure par l'intégration de briques technologiques supplémentaires.

Le modèle multi-période est formulé sous forme d'un MILP (Mixed Integer Linear Programming) multicritère. Le problème comporte plusieurs milliers de variables correspondant aux flux de vapeur, d'eau, d'énergie échangés entre les entreprises. Les contraintes du problème sont liées aux bilans de matière et d'énergie au niveau des procédés de production des entreprises. Les fonctions objectifs sont la minimisation du coût (Valeur actualisée nette) et les émissions de GES à travers une approche ϵ -contrainte. Par la suite une

analyse multicritère des solutions du front de Pareto avec la méthode TOPSIS nous permet d'obtenir les résultats présentés.

RESULTATS

L'analyse a porté sur 15 entreprises ayant la possibilité de produire de la vapeur ou d'en recevoir sur quatre périodes représentant quatre journée type d'une saison dans l'année. Les données pour le choix de l'implantation des énergies renouvelables sont donc corrélées à la situation météorologique et la situation géographique de la Corée du sud. Ainsi, des trois méthodes de capture de CO₂ il apparaît que la solution optimale est l'utilisation d'une unité d'adsorption. Cette unité s'accompagne de production d'énergie éolienne à hauteur de 6850 kW et de production photovoltaïque à hauteur de 1140 kW. Cette méthode à l'avantage d'être moins chère que la filtration membranaire tout en étant plus efficace.

Tableau 1. Comparaison du scénario de référence à deux technologies de capture de CO₂.

Méthode de capture du CO ₂	Cas initial (pas de capture)	Capture par adsorption	Capture par filtration membranaire
Coût total (G\$/an)	1, 899	1, 906	1, 964
Coût d'investissement pour l'unité de capture (M\$/an)	-	1, 347	0, 26
Coût opérationnel pour l'unité de capture (\$/an)	-	154 530	N/D
Emissions totales de GES (t CO _{2e} /an)	10 416	3 304	5 142
Quantité de CO ₂ capturée (t CO ₂ /an)	-	5 735	4 205
GES liés à la consommation d'électricité (t CO _{2e} /an)	3 947	2 667	3 012

CONCLUSIONS

Après avoir évalué deux technologies de capture de CO₂, l'unité d'adsorption s'est avérée être la plus efficace à la fois pour la capture du CO₂ et pour la consommation d'énergie. Grâce à la mise en place de ces systèmes, une réduction significative de 7000 tonnes d'équivalent CO₂ a été réalisée. Ces résultats démontrent qu'une organisation a pu valoriser sa chaleur résiduelle et réduire ses émissions de gaz à effet de serre, tout en limitant l'impact financier.

MOTS CLES DU THEME

Ingénierie circulaire et développement durable, environnement, procédés de recyclage .

MOTS-CLES LIBRES

Parc éco-industriel, Optimisation multi-objectifs, Décarbonation, Capture de CO₂

REFERENCES

Citepa, rapport Secten, 2023, <https://www.citepa.org/fr/secten/>, dernier accès le 15/03/2024

Boix, M., Négny, S., Montastruc, L. and Mousqué, F., 2023, Flexible networks to promote the development of industrial symbioses: A new optimization procedure. *Computers & Chemical Engineering* vol. 169, p.108082 <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.108082>

Akeeb, O., Wang, L., Xie, W., Davis, R., Alkasrawi, M., and Toan, S., 2022, Post-combustion CO₂ capture via a variety of temperature ranges and material adsorption process: A review, *Journal of Environmental Management*, vol. 313, p. 115026, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115026>.

Mousqué, F., 2018, Optimal on-grid hybrid power system for eco-industrial parks planning and influence of geographical position., *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 43, p. 803-808 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50141-8>

Kim, S. H., Yoon, S.-G., Chae, S. H. and Park, S., 2010, Economic and environmental optimization of a multi-site utility network for an industrial complex. *Journal of Environmental Management*, vol. 91, p. 690–705, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.09.033>

Les déchets électroniques, une source de palladium pour la fabrication de catalyseurs

Anne-Gwénaëlle GUEZENNEC¹, Solène TOUZE¹, Agathe HUBAU¹ et Damien BOURGEOIS²

¹DEPA, BRGM, France

²ICSM, France

a.guezennec@brgm.fr

INTRODUCTION

La catalyse est au cœur de nombreux procédés industriels. Parmi les catalyseurs disponibles sur le marché, ceux à base de palladium sont reconnus pour leur très grande efficacité et leur polyvalence. Ils sont utilisés pour la production de composés organiques à haute valeur ajoutée. On les retrouve également dans les pots d'échappement où ils permettent de réduire la nocivité des gaz d'échappement, en accélérant leur transformation en CO₂. Le palladium est un métal rare et extrêmement coûteux. Il fait partie de la liste des métaux et minéraux considérés comme critiques par l'Union Européenne du fait de sa rareté et de risque d'approvisionnement (le palladium est produit majoritairement par la Russie). En dehors des catalyseurs, le palladium est également utilisé dans le domaine de l'électronique. On peut ainsi trouver des teneurs significatives en palladium dans certains déchets électroniques, ainsi que d'autres métaux précieux, tels que l'or, qui peuvent être également utilisés en catalyse. Le projet ANR CAREME (« CAtalysis with REcycled MEtals ») a pour objectif de synthétiser des catalyseurs directement à partir de déchets électroniques en proposant des boucles courtes qui limitent les étapes de purification des métaux. Parmi les déchets étudiés dans le projet, les PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier) contiennent des teneurs significatives en Pd (de 50 à plus de 300 mg/kg), mais également d'autres éléments tels que le cuivre ou de la silice. L'un des enjeux du projet consiste à concentrer le palladium pour qu'il atteigne une teneur compatible avec la synthèse du catalyseur, **soit une teneur supérieure à 1000 ppm**. L'étude présentée ici s'inscrit dans le cadre de ce projet et vise à développer un procédé de concentration des PLCC en se basant sur les différences de propriétés électrostatique et magnétique ou les différences de densité des différents éléments qui constituent les PLCC.

METHODOLOGIE

La première étape de l'étude a consisté à broyer l'échantillon de PLCC fourni par le recycleur associé au projet. Différentes opérations de déchetage ont été réalisées afin de réduire progressivement la taille des particules. L'échantillon broyé a été homogénéisé, divisé en sous-échantillons représentatifs et analysé par ICP après digestion à l'eau régale selon la méthodologie développée par Touze et al. (2020). Pour faciliter les étapes ultérieures de concentration, le matériau a été tamisé pour produire différentes fractions granulométriques (>800 μm, 500-800 μm, 250-500 μm). Différentes techniques de concentration magnétique, électrostatique et gravimétrique ont ensuite été testées et évaluées à l'échelle du laboratoire. Elles permettent d'obtenir d'une part une fraction enrichie en élément cible, appelé concentré, et un déchet appauvri en élément cible. Enfin, un essai pilote a été réalisé sur un échantillon de PLCC de 6 kg afin de valider le procédé de prétraitement.

RESULTATS

Le Tableau 1 montre les teneurs des principaux éléments non-organiques contenus dans le lot de PLCC utilisé pour cette étude. La teneur en palladium atteint 191 ppm, tandis que le cuivre représente le principal élément métallique avec une teneur de 19%. Les PLCC contiennent également des teneurs non négligeables en or (217 ppm) et en Ag (256 ppm).

Tableau 1. Teneur en éléments principaux de l'échantillon de PLCC utilisé dans cette étude (analyse réalisée par ICP sur trois échantillons de 5g minéralisés à l'eau régale)

Cu	Si	Sn	Ni	Ag	Au	Pd
%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
19	10	5840	4374	256	217	191

L'observation des échantillons obtenus à l'issue des différentes étapes de déchiquetage a montré que le palladium contenu dans les PLCC est libéré, et donc accessible au traitement de concentration, lorsque la taille des particules est comprise entre 0,5 et 1 mm. Les différents essais de concentration magnétique et électrostatique n'ont pas permis de concentrer significativement le palladium, contrairement aux essais de concentration gravimétrique. Compte tenu de ces résultats, un essai pilote de traitement d'un échantillon de 6 kg a été mené, incluant une étape de déchiquetage, une étape de tamisage et une étape de concentration gravimétrique sur table à secousse. La Figure 1 montre les teneurs en palladium et en cuivre atteintes dans les différentes fractions granulométriques à l'issue de cet essai. On observe une augmentation significative de ces teneurs dans les trois fractions granulométriques traitées, le facteur de concentration étant compris entre 3 et 4 pour le palladium et entre 2 et 3 pour le cuivre.

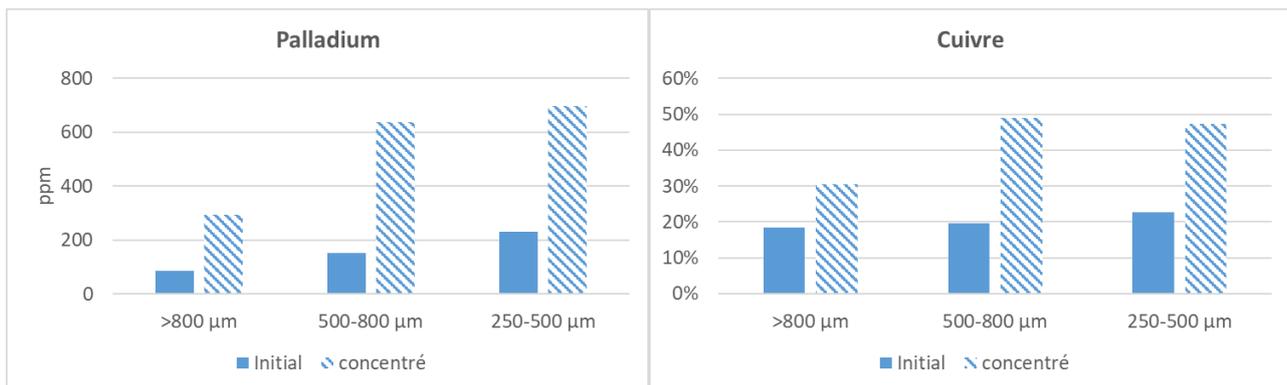


Fig. 1. Comparaison entre les teneurs en palladium et en cuivre dans l'échantillon initial et dans le concentré obtenu après séparation gravimétrique (les teneurs ont été déterminées sur les fractions granulométriques obtenues après tamisage des deux matériaux)

PERSPECTIVES

Pour atteindre la valeur cible de 1000 ppm de palladium, les concentrés vont être soumis à une ultime étape de concentration par biolixiviation. Cette technique a déjà été testée avec succès par le BRGM sur des déchets de circuits imprimés (Hubau et al., 2020). Elle permet de dissoudre les métaux de base tels que le cuivre, et ainsi de concentrer les métaux précieux tels que le palladium dans le résidu solide restant à l'issue de la biolixiviation. En se basant sur un taux d'extraction du cuivre de 100%, cette étape permettra d'atteindre une teneur en palladium de 1251 ppm dans la fraction 500-800µm et de 1322 ppm dans la fraction 250-500µm. Dans la fraction >800 µm, la teneur en palladium initiale est trop faible pour atteindre la valeur cible. Des travaux sont en cours dans la partie aval du projet afin de diversifier les applications en catalyse et synthétiser des catalyseurs moins riches en palladium.

MOTS-CLES DU THEME [STYLE TITRE 1]

Procédés de recyclage, hydrométallurgie

MOTS-CLES LIBRES [STYLE TITRE 1]

Déchets électroniques, catalyseur, palladium.

REFERENCES [STYLE TITRE 1]

- Hubau, A., Minier, M., Chagnes, A., Joulain, C., Silvente, C. and Guezennec, A.-G., 2020, Recovery of Metals in a Double-Stage Continuous Bioreactor for Acidic Bioleaching of Printed Circuit Boards (PCBs), *Separation and Purification Technology* 238, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116481>
- Touze, S., Guignot, S., Hubau, A., Devau, N. and Chapron, S., 2020. Sampling Waste Printed Circuit Boards: Achieving the Right Combination Between Particle Size and Sample Mass to Measure Metal Content, *Waste Management* 118:380–390, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.054>

Intensification des procédés hydrométallurgiques par une opération simultanée de lixiviation / précipitation

Baptiste LAUBIE, Laura N. DIAZ GONZALEZ et Marie-Odile SIMONNOT

Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France

baptiste.laubie@univ-lorraine.fr

RESUME

Dans le cadre de la transition écologique et de la décarbonation, il est devenu indispensable, non seulement de recycler les métaux, mais aussi de récupérer ceux qui sont contenus dans des ressources secondaires, particulièrement les métaux stratégiques et critiques. Dans ce contexte, on assiste actuellement à l'essor des recherches sur les procédés hydrométallurgiques. Ces derniers sont particulièrement pertinents, par rapport à des procédés pyrométallurgiques, dans le cas de gisements de petits volumes et faiblement concentrés. Cependant, ils demandent généralement une phase de lixiviation acide (ou basique) pour transférer le métal d'intérêt en phase aqueuse, suivie d'une phase de neutralisation. Ces deux étapes sont très consommatrices de réactifs, engendrant des coûts environnementaux et économiques élevés.

L'objectif des recherches présentées ici est de montrer qu'il est possible de limiter les impacts de ces opérations en effectuant simultanément une lixiviation et une précipitation sous forme soluble de l'élément d'intérêt. Le milieu lixiviant est alors récupéré par filtration, et l'élément cible est isolé du solide résiduel par simple lavage à l'eau. Ceci est rendu possible par ajout d'un antisolvant, en utilisant l'approche de cristallisation par déplacement de solvant, ou SDC (Solvent Displacement Crystallization) (par Moldoveanu, G. A. et Demopoulos, G. P. en 2015). La figure 1 présente le concept étudié, dans les cas de la récupération de nickel depuis des cendres de plantes dites hyperaccumulatrices (par Van der Ent et al. en 2021). Dans le procédé classique (cas 1), le nickel et les protons sont en mélange en fin de lixiviation, contrairement au procédé intensifié (cas 2). Dans ce dernier, les protons en excès (et l'antisolvant) peuvent être réintroduits dans une boucle de recyclage.

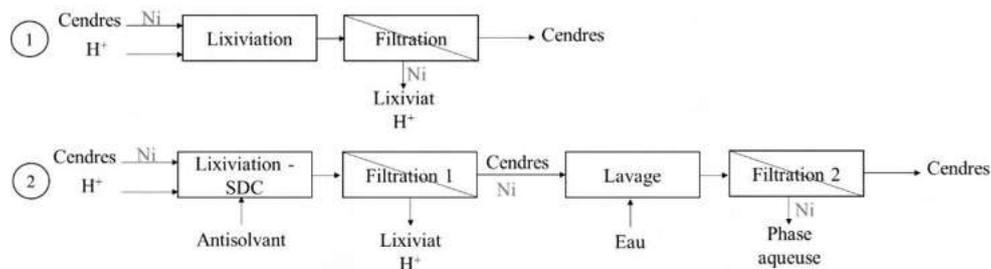


Fig. 1. Schéma de principe du procédé hydrométallurgique intensifié par une opération simultanée de lixiviation / précipitation (cas 2) en comparaison au procédé classique (cas 1)

Ce concept a été validé sur les cendres riches en nickel de la plante *Odontarrhena chalcidica* en présence de 2-propanol avec un ratio phase organique / phase aqueuse de 2. Les performances de lixiviation sont globalement conservées et le milieu lixiviant peut être réutilisé (en ajustant les protons consommés) au moins trois fois, pour atteindre plus de 60 % de nickel récupérés en phase aqueuse (avec 80 % lixiviés). En revanche, il est nécessaire d'augmenter la quantité d'H⁺ pour éviter la présence de phases liquides instables et d'ajuster la quantité d'antisolvant pour conserver de bons rendements de récupération.

Ces travaux prouvent qu'il est possible d'intensifier des procédés hydrométallurgiques en lixiviant et isolant du milieu réactionnel le métal d'intérêt en une seule étape, permettant des économies importantes de réactif. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel procédé est étudié. L'ajout d'un antisolvant est

nécessaire mais celui-ci est largement conservé et peut être *in fine* récupéré par distillation. Il faut maintenant effectuer un bilan de matière global, pour identifier les purges nécessaires pour le développement d'un procédé fonctionnant en boucle.

MOTS-CLES DU THEME

Hydrométallurgie, intensification, procédés de recyclage.

MOTS-CLES LIBRES

Antisolvant, lixiviation, nickel, agromine, plantes hyperaccumulatrices.

RÉFÉRENCES

Moldoveanu, G. A. and Demopoulos, G. P. 2015, Organic solvent-assisted crystallization of inorganic salts from acidic media, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 90(14):686-692, <https://doi-org/10.1002/jctb.4355>

Van der Ent, A., Baker, A., Echevarria, G., Simonnot, M.-O. and Morel, J.L., *Agromining: farming for metals* (2^{ed}). Springer, 2021, p. 489.

Électrolytes polymères en gel obtenus par irradiation UV pour l'éco-conception de batteries lithium-ion

Ana BARRERA¹, Corinne BINET¹, Philippe SUPIOT¹, Corinne FOISSAC¹ et Ulrich MASCHKE¹

¹Unité des Matériaux et Transformations (UMET-UMR8207), Université de Lille, France

ana-luisa.barrera-almeida@univ-lille.fr

RESUME

La transition vers les énergies renouvelables représente un défi important au XXI^e siècle, en particulier dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie (par Arshad, F *et al.* en 2020). Les batteries lithium-ion (BLIs) sont devenues indispensables dans diverses applications, notamment les appareils électroniques portables, les équipements industriels, les appareils médicaux et les véhicules électriques (par Grewal, MS *et al.* en 2022). Ces accumulateurs présentent plusieurs avantages par rapport aux technologies conventionnelles telles que les batteries plomb-acide, Ni-Cd ou Ni-métal hybride. En effet, ils n'ont pas d'effet mémoire, ont un faible taux d'autodécharge, une densité énergétique élevée et peuvent être rechargés rapidement. De plus, ils ont une durée de vie relativement longue (par Raj, T *et al.* en 2022).

Cependant, les systèmes de stockage d'énergie à électrolytes liquides présentent plusieurs inconvénients, tels que le risque d'explosion ou d'incendie, les fuites d'électrolyte et les courts-circuits internes causés par la formation de dendrites de lithium à l'intérieur de l'anode pendant la charge et la décharge (par Yao, P *et al.* en 2019). Afin de répondre aux préoccupations en matière de sécurité, les chercheurs ont développé des alternatives moins dangereuses au cours des dernières décennies. Ces solutions visent à remplacer ou à adapter l'électrolyte liquide par des matériaux solides tels que les polymères, les céramiques et les composites (par Maia, BA *et al.* en 2022).

Ces dernières années, des électrolytes polymère en gel (EPGs) ont été développés pour remplacer les électrolytes liquides afin d'éviter les fuites d'électrolyte et d'offrir une grande versatilité dans la conception de ces matériaux (par Ren, W *et al.* en 2021). Les EPGs piègent les électrolytes liquides conventionnels, composés de sels de lithium dissous dans des solvants organiques carbonatés, dans une matrice polymère, réduisant ainsi le risque de fuite. Il convient de noter que ces EPGs servent à la fois d'électrolyte et de séparateur, isolant ainsi les électrodes positive et négative, présentes dans les BLIs. Cette caractéristique réduit considérablement le risque d'un court-circuit entre les électrodes dû à la formation de dendrites de lithium. En outre, ces matériaux doivent présenter de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, une conductivité ionique élevée et une sécurité accrue afin de répondre au cahier des charges des BLIs.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'élaborer les EPGs, en particulier ceux composés de poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) en utilisant un processus de synthèse en une seule étape par irradiation UV. Le PEGDA a été choisi en raison de ses deux liaisons réactives C=C et de ses fonctions éther qui agissent comme des donneurs d'électrons et améliorent donc la conductivité ionique des EPGs synthétisés. En outre, ce polymère est non toxique, biodégradable et présente une résistance mécanique élevée avec une faible T_g (par Liu, M *et al.* en 2020). Il convient de noter que l'utilisation de ce polymère non toxique pourrait faciliter le recyclage ultérieur des BLIs.

Les EPGs ont été synthétisés, par irradiation UV, en mélangeant le PEGDA avec divers pourcentages massiques (0 à 60%) d'un électrolyte liquide commercial (1 M LiPF₆ dans EC/DEC 50/50 v/v). Après élaboration des EPGs sous forme de disques d'environ 2 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (Fig. 1), leurs propriétés chimiques, thermiques et diélectriques ont été déterminées. À titre de comparaison, un échantillon de PEGDA vierge a été préparé dans des conditions similaires.

Concernant les résultats, l'analyse infrarouge a révélé que l'électrolyte liquide était bien immobilisé dans la matrice polymère. La stabilité thermique des EPGs a été confirmée par une analyse thermique sur une large plage de températures (-40 à 90°C). En outre, des mesures diélectriques en température (20 à 100°C) ont été effectuées sur une gamme de fréquences de 0,1 à 10⁶ Hz, avec une amplitude de la tension sinusoïdale d'entrée de 10 mV. Les résultats ont montré que la conductivité ionique des EPGs augmentait avec l'ajout

d'électrolyte liquide. Les EPGs préparés avec 60 % massique d'électrolyte liquide présentent une valeur de conductivité d'environ $6,6 \times 10^{-3}$ S/m à 30°C, ce qui correspond à la gamme de conductivité rapportée dans la littérature.

MOTS-CLES DU THEME

ÉCOSYSTEMES INDUSTRIELS : *Développement durable, environnement, procédés de recyclage.*

MOTS-CLES LIBRES

Electrolytes polymères en gel, batteries lithium-ion, irradiation-UV, poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA).

FIGURES

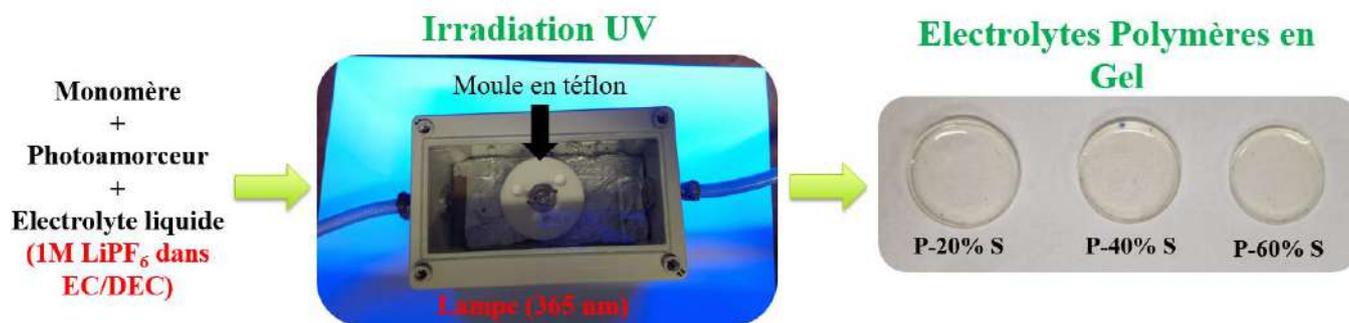


Fig. 1. Représentation schématique de la synthèse des EPGs élaborés avec 20, 40 et 60 % en poids d'électrolyte liquide, appelés respectivement P-20 % S, P-40 % S et P-60 % S.

RÉFÉRENCES

- Arshad, F., Li, L., Amin, K., Fan, E., Manurkar, N., Ahmad, A., Yang, J., Wu, F., and Chen, R., 2020, A Comprehensive Review of the Advancement in Recycling the Anode and Electrolyte from Spent Lithium Ion Batteries, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8:13527–13554, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04940>
- Grewal, M. S., Kisu, K., Orimo, S. ichi, & Yabu, H., 2022, Increasing the ionic conductivity and lithium-ion transport of photo-cross-linked polymer with hexagonal arranged porous film hybrids. *IScience*, 25(9):104910, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104910>
- Raj, T., Chandrasekhar, K., Kumar, A. N., Sharma, P., Pandey, A., Jang, M., Jeon, B. H., Varjani, S., & Kim, S. H., 2022, Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives, *Journal of Hazardous Materials*, 429:128312, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128312>
- Yao, P., Yu, H., Ding, Z., Liu, Y., Lu, J., Lavorgna, M., Wu, J., & Liu, X., 2019, Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries, *Frontiers in Chemistry*, 7:1–17, <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00522>
- Maia, B. A., Magalhães, N., Cunha, E., Braga, M. H., Santos, R. M., & Correia, N., 2022, Designing Versatile Polymers for Lithium-Ion Battery Applications: A Review, *Polymers*, 14:3, <https://doi.org/10.3390/polym14030403>
- Ren, W., Ding, C., Fu, X., & Huang, Y., 2021, Advanced gel polymer electrolytes for safe and durable lithium metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives, *Energy Storage Materials*, 34:515–535, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.018>
- Liu, M., Wang, Y., Li, M., Li, G., Li, B., Zhang, S., Ming, H., Qiu, J., Chen, J., & Zhao, P., 2020, A new composite gel polymer electrolyte based on matrix of PEGDA with high ionic conductivity for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 354:136622, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136622>

Capture de CO₂ par un procédé de carbonatation de gravats de béton

Malo TOLLET^{1,2}, Amine BOUROUINA², Elodie CHABANON², Nouredine LEBAZ², Géraldine AGUSTI², Julien POILLOT³, Laury BARNES-DAVIN³, Eric LEFEBVRE³, Laure DELAVERNHE³, Emilie GAGNIERE² et David EDOUARD¹

¹Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux, UMR 5128, France

²Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique, UMR 5007, France

³Département R&D, Vicat, France

malo.tollet@univ-lyon1.fr

INTRODUCTION

Le béton est le deuxième matériau le plus utilisé après l'eau, et sa production est responsable de 8% des émissions mondiales de CO₂ (Petroche, D.M. et Ramirez, A.D. en 2022), majoritairement à cause de la décomposition du carbonate de calcium (CaCO₃) en oxyde de calcium (CaO) et en dioxyde de carbone (CO₂) pendant la production du ciment. Chaque année, des milliards de tonnes de déchets issus de la construction et de la démolition sont générées, dont le béton représente près de 70% (Ho, H.J. et al. en 2021). L'objectif du projet est de proposer un « cycle vertueux » des gravats en dissolvant le calcium qu'ils contiennent. Les ions calcium peuvent alors réagir avec le CO₂ émis pendant la production du ciment. Le CaCO₃ ainsi produit peut ensuite être valorisé pour la production de ciment neuf.

METHODES

Le procédé est composé de trois opérations unitaires majeures : la dissolution de CO₂ gazeux en solution aqueuse dans un réacteur à lit élastique (Michaud, M. et al. en 2023), la dissolution des gravats de béton et la précipitation de CaCO₃ (Fig. 1). Avant de coupler ces trois opérations, elles seront étudiées séparément, en commençant par la dissolution de gravats de béton. Elle a d'abord été menée dans un réacteur fermé agité,

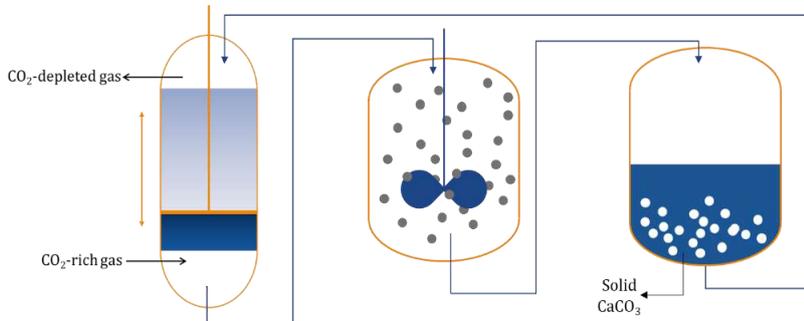


Fig. 1. Les trois opérations unitaires combinées en continu

avec un suivi en ligne du pH et un suivi de la concentration en calcium dans le réacteur par titrage à l'EDTA. Un plan d'expérience a été établi pour étudier l'influence du pH initial (2 ; 4,5 et 7) dans le réacteur, du ratio solide / liquide (2,5% ; 8,75% et 15%) ainsi que de la classe granulométrique des gravats (0-250 μm ; 1000-2000 μm et 2000-4000 μm).

En première approche, en se basant sur les travaux de Bernard, L. et al., publiés en 2000, un modèle de dissolution de particules de Ca(OH)₂ a été développé. D'après Ho, H.J. et al., en 2021, c'est en effet la première phase à se dissoudre dans le béton. Ce modèle est représenté par le transfert de matière et par le bilan de matière en ions calcium dans le réacteur fermé, respectivement :

$$\frac{dn_s}{dt} = -k_D \times (N_{part} 4\pi r(t)^2) (C_{Ca^{2+},sat} - C_{Ca^{2+}}(t)) \quad \text{et} \quad -\frac{dn_s}{dt} = V_L \frac{dC_{Ca^{2+}}}{dt}$$

n_s est le nombre de moles de Ca(OH)₂ solide, k_D le coefficient de transfert, N_{part} le nombre de particules, r le rayon des particules, $C_{Ca^{2+}}$ la concentration en calcium dans le réacteur et $C_{Ca^{2+},sat}$ la concentration à saturation, qui est calculée à partir d'un bilan des charges dans un réacteur ayant atteint la saturation :

$$(2C_{Ca^{2+},sat} + Z) \sqrt{\frac{K_s}{C_{Ca^{2+},sat}}} + K_e - \frac{K_s}{C_{Ca^{2+},sat}} = 0$$

Z représente la concentration de charge des ions inertes, K_e la constante de dissociation de l'eau et K_s le produit de solubilité de Ca(OH)₂.

RESULTATS

Les résultats du plan d'expérience ont permis de montrer l'influence des trois paramètres étudiés. Le paramètre ayant le plus d'influence sur la vitesse de dissolution et sur la quantité de calcium récupérée en solution est la classe granulométrique des gravats. En plus d'avoir une surface d'échange plus importante, il a été montré par Florea, M.V.A. et Brouwers, H.J.H. en 2015 que les plus petites particules de béton broyé étaient plus riches en ciment, qui est un matériau plus soluble que les autres composants du béton. De plus, la dissolution est améliorée avec un fort ratio solide/liquide, ainsi qu'avec un pH initial faible, le béton étant un matériau basique.

À partir de ces résultats expérimentaux, nous avons également estimé un coefficient de transfert (k_D). Les résultats semblent pertinents pour la classe granulométrique des plus fines particules et donc plus chargées en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Fig. 2), mais pas pour les plus grosses particules. Le modèle doit donc être amélioré. Un modèle complet prenant en compte les autres phases solubles présentes dans le béton (comme l'ettringite) sera présenté lors du congrès. Les calculs d'équilibres acidobasiques étant plus complexes, ils sont actuellement réalisés grâce au logiciel PHREEQC.

CONCLUSION

L'effet du pH initial, du ratio solide-liquide et de la taille des particules de béton a été étudié dans un réacteur fermé agité à travers un plan d'expérience.

La dissolution de particules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ne semble pas suffire à modéliser la dissolution de la totalité des classes granulométriques, et un approfondissement de l'état de saturation du réacteur doit être pris en compte. Pour évoluer vers un procédé en fonctionnement semi-continu, la dissolution des gravats dans une colonne à lit fixe de gravats de béton, ainsi que la précipitation des carbonates de calcium, seront étudiées expérimentalement avant le congrès. Elle sera modélisée grâce à un bilan de population.

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire et développement durable, Procédés de recyclage, Intensification.

MOTS-CLES LIBRES

Capture de CO_2 , Carbonatation du béton, Saturation, Dissolution, Précipitation

RÉFÉRENCES

- Bernard, L., Freche, M., Lacout, J.L., Biscans, B., 2000, Modeling of the dissolution of calcium hydroxyde in the preparation of hydroxyapatite by neutralization, *Chemical Engineering Science* 55:5683-5692, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00205-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00205-0)
- Florea, M.V.A., Brouwers, H.J.H., 2013, Properties of various size fractions of crushed concrete related to process conditions and re-use *Cement and Concrete Research* 52:11-21, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.05.005>
- Ho, H.J., Iizuka, A., Shibata, E., Tomita, H., Takano, K., Endo, T., 2021, Utilization of CO_2 in direct aqueous carbonation of concrete fines generated from aggregate recycling: Influences of the solid-liquid ratio and CO_2 concentration, *Journal of Cleaner Production*, 312:127832, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127832>
- Michaud, M., Bornette, F., Rautu, E., More, S.H., Mendez, M.L.M., Jierry, L., Edouard, D., 2023, Unprecedented continuous elastic foam-bed reactor for CO_2 capture, *Chemical Engineering Journal* 452:138604, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138604>
- Petroche, D.M., Ramirez, A.D., 2022, The Environmental Profile of Clinker, Cement, and Concrete: A Life Cycle Perspective Study Based on Ecuadorian Data, *Buildings*, 12:311, <https://doi.org/10.3390/buildings12030311>

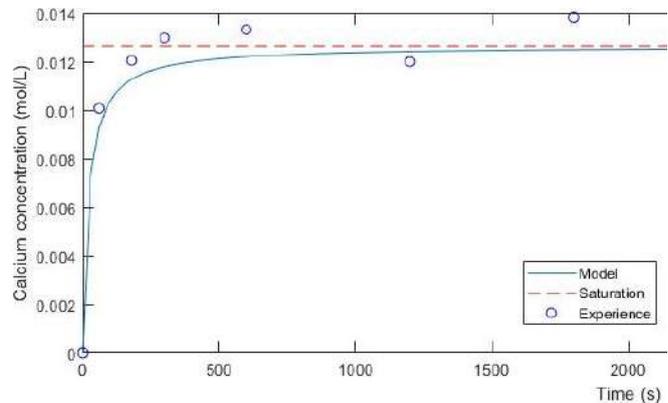


Fig. 2. Modèle et expérience après estimation du coefficient de transfert pour une dissolution à température ambiante de particules fines (0 - 250 μm) pour un pH initial de 4,5, et une teneur en solide de 15%

Développement et optimisation multi-échelle d'un procédé de biolixiviation pour récupérer des matières premières critiques à partir de déchets miniers sulfurés

Douglas PINO-HERRERA¹, Anne-Gwénaëlle GUEZENNEC¹, Catherine JOULIAN¹,
Mickaël BEAULIEU¹, Jérémy ENGEVIN, Mickaël CHARRON et Françoise BODENAN¹

¹BRGM, F-45060 Orléans, France

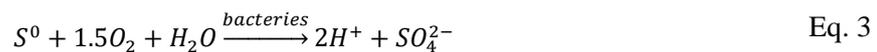
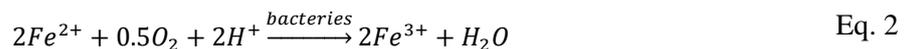
d.pinoherrera@brgm.fr

RESUME

Les déchets miniers sont de plus en plus considérés comme des ressources secondaires potentielles pouvant contribuer à répondre à la demande croissante de matières premières critiques (Critical Raw Materials ou CRM en anglais) en Europe, notamment dans le contexte actuel de transition énergétique. Cependant, les traitements traditionnels peuvent ne pas être économiquement ou techniquement viables pour extraire et raffiner les éléments d'intérêt, surtout lorsque les métaux recherchés sont présents en faibles concentrations. Le projet européen RAWMINA, financé par le programme de recherche H2020 de l'UE (accord de subvention n° 958252), propose une voie innovante pour récupérer des CRM tels que le Co et le Sb, ou encore des métaux stratégiques tel que le Cu, à partir de déchets miniers. La première étape du procédé RAWMINA est la biolixiviation en réacteur agité, une option prometteuse pour l'extraction de métaux à partir de déchets miniers sulfurés. En biolixiviation, la dissolution d'un minéral sulfuré (MS) passe d'abord par son oxydation grâce aux ions Fe³⁺ présents en solution, selon l'Eq. 1. Cette réaction libère l'ion métallique (M²⁺) contenu dans le minéral, entraîne la réduction de l'ion Fe³⁺ en Fe²⁺ et produit des composés de soufre (par exemple le S⁰).



Le fer ferrique est régénéré par les microorganismes ferro-oxydants (Eq. 2). Cette réaction nécessite de l'oxygène (accepteur d'électrons). Elle consomme également des protons, ce qui aide à la régulation du pH interne des cellules microbiennes. Le soufre peut également être oxydé en acide sulfurique (Eq. 3) par les microorganismes ce qui régénère les protons consommés.



Les phénomènes de transport liés aux contraintes hydrodynamiques du système, le transfert de matière (gaz-liquide, solide-liquide, à l'intérieur du biofilm) et les processus métaboliques (consommation d'oxygène, dioxyde de carbone et nutriments par les bactéries) jouent un rôle clé dans la cinétique et le rendement de la biolixiviation (Dew et al., 2023). C'est pourquoi l'objectif principal de cette étude est de développer et optimiser un procédé de biolixiviation en réacteur agité pour extraire le Co et le Sb contenus dans trois déchets miniers provenant de la ceinture pyriteuse sud-ibérique. L'étude s'appuie sur une méthodologie multi-échelle de sélection de paramètres opératoires en prenant en compte, non seulement des aspects techniques liées aux performances des bactéries et aux cinétiques de dissolution de métaux, mais aussi des aspects économiques pour la mise en œuvre du procédé à l'échelle industrielle. Les essais ont été réalisés sur trois déchets miniers contenant des CRM, dont deux riches en sulfures (> 70%) et un à faible teneur en sulfures (< 5%) mais riche en carbonates (> 15%). La culture bactérienne choisie pour cette étude est le consortium BRGM-KCC constitué par *Leptospirillum ferriphilum*, *Acidithiobacillus caldus* and *Sulfobacillus* spp. Ces bactéries sont acidophiles (pH optimum inférieur à 3) et autotrophes donc elles utilisent le CO₂ comme source de carbone. Ce consortium a été choisi pour sa capacité à oxyder efficacement les sulfures et le fer dans des déchets miniers riches en pyrite (Guezennec et al., 2017).

Tout d'abord, des essais de biolixiviation en Erlenmeyer ont été menés afin d'adapter le consortium aux ressources ciblées. Trois températures différentes (38 °C, 42 °C et 45 °C) ont été testées afin de déterminer la

température la plus adaptée pour la croissance et l'activité bactériennes. Ensuite, des essais en réacteur agité (volume utile de 2 L) ont été réalisés en batch pour sélectionner le taux de solide optimal (entre 5% et 15% m/m) et pour déterminer la stratégie de régulation du pH, ainsi que l'alimentation en CO₂. Le déchet minier contenant des carbonates a été également testé pour remplacer le réactif alcalin servant plus classiquement à réguler le pH dans les réacteurs. Suite à ces essais, deux réacteurs agités connectés en série et opérés en mode continu avec un volume utile de 6 L ont été utilisés pour adapter progressivement les bactéries à des pH bas (< 1.0). Enfin, une cascade de 4 réacteurs opérés en continu avec un volume utile total de 114 L a été utilisée pour étudier la consommation d'oxygène et de CO₂ des bactéries. Les résultats principaux des tests sont résumés dans le Tableau 1 et ont permis d'obtenir des informations cruciales pour le design et la montée en échelle d'une opération industrielle.

Tableau 1. Sélection de paramètres opératoires et leur implication lors d'une opération industrielle de biolixiviation.

Conditions opératoires	Valeur retenue	Implication lors d'une opération industrielle
Taux de solide	15% m/m	Augmenter le taux de solide permet de réduire la taille des réacteurs industriels qui représentent la partie la plus importante des investissements d'une usine industrielle de biolixiviation.
Température	42 °C	Maintenir des températures aussi élevées que possible pour les bactéries réduit les coûts liés à la consommation d'énergie pour la gestion de la chaleur des réacteurs, compte tenu de la très forte exothermicité de la réaction de dissolution des sulfures (Dew et al., 2023)
pH	0.9 < pH < 1.0	Le consortium BRGM-KCC a été adapté pour tolérer des pH plus bas que dans des projets précédents, ce qui permet de diminuer la consommation de réactif alcalin, et donc les coûts opératoires.
Temps de séjour	5-6 jours	La cinétique de biolixiviation a été optimisée ce qui a permis d'avoir un temps de séjour global similaire aux temps de séjour utilisés dans des opérations industrielles.
Vitesse de transfert d'O ₂	1200 mg O ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	Les taux d'utilisation d'oxygène et de CO ₂ sont élevés et requièrent des vitesses de transfert gaz-liquide suffisantes pour optimiser la dissolution des sulfures. Même si les débits de gaz nécessaires à l'échelle industrielle sont difficiles à prédire à cause des effets d'échelle inhérents aux mécanismes de transfert de masse, ces résultats permettent d'estimer le coefficient de transfert de masse (k _L a) minimum nécessaire.
Vitesse de transfert de CO ₂	45 mg CO ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	

MOTS-CLES DU THEME

Hydrométallurgie, ingénierie circulaire et développement durable.

MOTS-CLES LIBRES

Biolixiviation, matières premières critiques, déchets miniers, valorisation.

RÉFÉRENCES

Dew, D.W., Rorke, G.V. and Guezennec A.-G., 2023, Engineering Designs and Challenges of Stirred Tank Systems, in D. B. Johnson, C. G. Bryan, M. Schlömann, et F. F. Roberto (dir.), *Biomining Technologies: Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes*, Cham, Springer International Publishing p.41-65. https://doi.org/10.1007/978-3-031-05382-5_3

Guezennec, A.-G., Jouliau, C., Jacob, J., Archane, A., Ibarra, D., De Buyer, R., Bodéan, F. and D'Hugues, P., 2017, Influence of dissolved oxygen on the bioleaching efficiency under oxygen enriched atmosphere, *Minerals Engineering*, 106, p. 64-70

Devenir des métaux lors de la biolixiviation de déchets de cartes électroniques : quelle influence sur les étapes aval de raffinage et de purification ?

Agathe HUBAU¹, Juan ANAYA-GARZON^{1,2} et Anne-Gwénaëlle GUEZENNEC¹

¹Direction de l'Eau, Environnement, Procédés et Analyses, BRGM, France

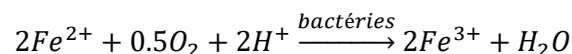
²Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, France

a.hubau@brgm.fr

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Les objets électroniques contiennent de nombreux métaux. En fin de vie, ils constituent un des principaux flux de déchets secondaires (ou « post consommation ») au niveau mondial. L'efficacité de leur recyclage est une problématique majeure tant pour limiter leurs impacts sur l'environnement et empêcher les exportations illégales que pour contribuer à l'approvisionnement en matières premières métalliques. Dans ces déchets, les cartes électroniques concentrent la majorité des métaux non ferreux et sont généralement recyclées par pyrométallurgie. Cette technologie permet de récupérer efficacement les métaux précieux et le cuivre, mais comporte de nombreux inconvénients environnementaux et techniques. Parmi les alternatives à la pyrométallurgie, la biolixiviation émerge. Il s'agit de la mise en solution des métaux assistée par des micro-organismes. Appliquée industriellement pour le traitement de minerais, elle permet également de récupérer efficacement les métaux de base contenus dans les cartes électroniques grâce à des processus d'oxydation, catalysés par l'action de bactéries acidophiles ferro-oxydantes (Hubau et al., en 2020). Les principales réactions impliquées dans ce procédé sont les suivantes :

$M^0 + zFe^{3+} \rightarrow M^{z+} + zFe^{2+}$ (M_0 représentant les métaux à l'état d'oxydation 0 contenus dans les déchets)



Cette étude a pour objectif de caractériser la distribution des métaux entre la phase liquide et le résidu solide obtenus à l'issue de l'étape de biolixiviation, afin de déterminer les opérations ultérieures de séparation et de purification de ces métaux.

MATERIELS ET METHODES

Les lixiviats et les résidus solides utilisés pour cette étude proviennent d'un essai de biolixiviation en réacteur pilote continu (voir Hubau et al. (2020) pour le design des réacteurs), mené dans les conditions suivantes : température 35 °C ; pH 1.2 ; temps de séjour 48 h ; taux de solide 0.8%(m/v). Le réacteur a été inoculé avec une culture de *Leptospirillum ferriphilum* issu du consortium bactérien BRGM-KCC. Les lixiviats ont été analysés par ICP-MS. Les résidus solides ont été minéralisés au préalable à l'eau régale (HNO₃:HCl 1:3) et les digestats ont été analysés par ICP-MS.

RESULTATS

L'analyse du lixiviat et du résidu solide a permis d'établir un bilan matière complet de l'essai pilote et de distinguer trois catégories d'éléments selon leur comportement lors de la dissolution (Fig. 1). La première catégorie correspond aux métaux qui sont majoritairement dissous et qui deviennent très peu concentrés dans la fraction résiduelle par rapport à leur teneur initiale dans les déchets. Il s'agit des métaux de base (Cd, Co, Cu, Fe, Ni et Zn). La deuxième catégorie comprend des métaux qui se répartissent entre la fraction solide et liquide pour différentes raisons (Al, Ag, Cr, Mn, Mo, V, Pb et Sn). L'Ag se dissout partiellement, soit pour des raisons cinétiques, soit parce qu'il n'a pas été complètement libéré lors du broyage des déchets. Al est présent initialement sous forme métallique, mais également dans les aluminosilicates qui ne se dissolvent pas lors de la biolixiviation. Quant à Pb et Sn, ils se dissolvent complètement sous l'action du fer ferrique mais précipitent ensuite presque entièrement sous forme d'oxydes. On les retrouve dans la fraction de particules les plus fines du résidu solide (< 63 µm). La troisième catégorie inclut des éléments qui ne s'oxydent pas dans les conditions de la biolixiviation (Au, Pd) ou bien qui peuvent s'oxyder sans se dissoudre. Les métaux de cette catégorie sont alors enrichis dans la fraction résiduelle, du fait de la dissolution d'autres éléments, notamment le Cu qui représente 14.58% du poids initial de la matrice (Hubau et al., en 2019). Dans cette catégorie, on

retrouve également les éléments contenus dans les particules organiques (Cl, Br, Sb). Les particules organiques (résines, plastiques) ne seraient donc pas complètement dégradées pendant la biolixiviation.

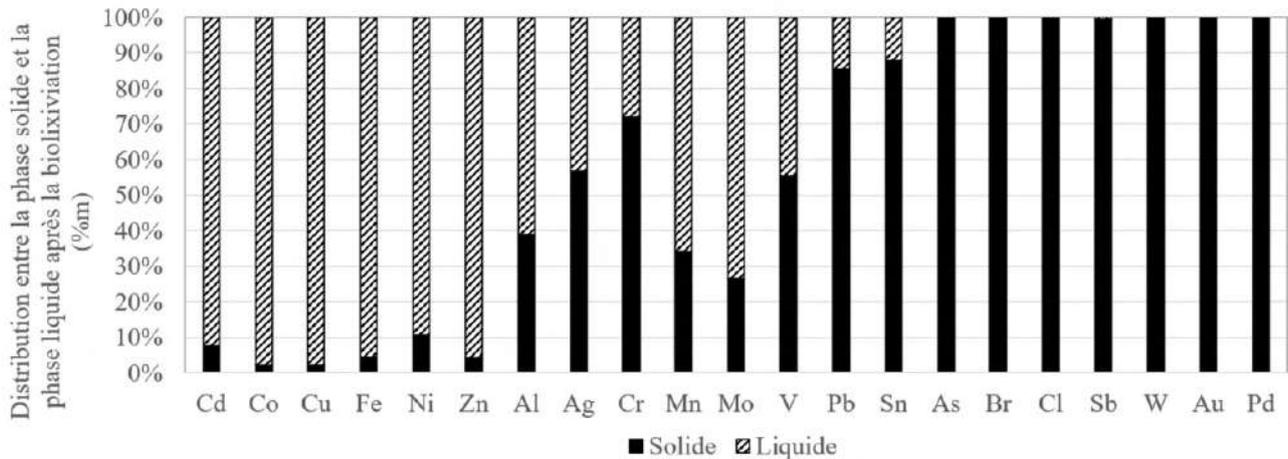


Fig. 1. Distribution des éléments entre le lixiviat et les résidus après biolixiviation.

Ces données permettent de proposer des voies de séparation et de purification des différents métaux d'intérêt à l'issue de l'étape de biolixiviation. Pour le lixiviat, plusieurs options peuvent être retenues. Les métaux les plus concentrés comme le Cu peuvent être récupérés par extraction par solvant puis par électrolyse. Les autres métaux peuvent être séparés par cristallisation ou par cémentation. Les métaux précieux présents dans le résidu solide pourront être récupérés soit par pyrométallurgie, soit par hydrométallurgie. Le traitement initial par biolixiviation est un avantage pour appliquer les méthodes hydrométallurgiques à la récupération des métaux précieux. En effet, il permet d'éliminer certains métaux de base tels que le cuivre dont la présence entraîne une surconsommation de réactifs. Par ailleurs, les métaux précieux non dissous sont plus concentrés dans les résidus que dans l'échantillon de départ, car une perte de masse de 30% par rapport à la masse initiale totale de déchets a été obtenue au cours de la biolixiviation suite à la dissolution des métaux de base. Enfin, la récupération de Pd et Au par la voie hydrométallurgique permet une valorisation ultérieure de Sn alors que Sn est perdu lors du traitement pyrométallurgique. En effet, compte-tenu de leur densité et de leur concentration dans la fraction fine du résidu, Pb et Sn pourront être séparés du reste de la matrice par une coupure granulométrique combinée à une concentration gravimétrique, puis valorisés dans les filières conventionnelles. La concentration gravimétrique pourrait également permettre le retrait des particules organiques si celles-ci ne sont pas dégradées pendant la biolixiviation.

CONCLUSION

Une analyse poussée des phases solide (résidus) et liquide (lixiviat) à l'issue du procédé de biolixiviation acidophile des cartes électroniques a été réalisée. Le retrait de la plupart des métaux de base dans les résidus offre des opportunités pour l'utilisation de l'hydrométallurgie pour la récupération des métaux précieux tels que l'Au et le Pd, après d'éventuelles étapes de tri physique.

MOTS-CLES DU THEME

Procédés de recyclage, hydrométallurgie.

MOTS-CLES LIBRES

Biolixiviation, déchets électroniques, raffinage, biohydrométallurgie.

RÉFÉRENCES

- Hubau, A., Minier, M., Chagnes, A., Joulain, C., Silvente, C. and Guezennec, A.-G., 2020, Recovery of metals in a double-stage continuous bioreactor for acidic bioleaching of printed circuit boards (PCBs), *Separation and Purification Technology*, 238:116481, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116481>.
- Hubau, A., Chagnes, A., Minier, M., Touzé, S., Chapron, S. and Guezennec, A.-G., 2019, Recycling-oriented methodology to sample and characterize the metal composition of waste Printed Circuit Boards, *Waste Management*, 91, 62–71, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.041>.

Economie circulaire du carbone : exemple du projet CIMENTALGUE

Christophe LOMBARD¹, Maxime LAHEURTE¹, Olivier LEPINE¹, Benjamin LE GOUIC², Emmanuel DECHANDOL², Jérémy PRUVOST², Eric LEFEBVRE³ et Julien POILLOT³

¹AlgoSource Technologies, France

²GEPEA, Nantes Université, France

³VICAT, France

christophe.lombard@algosource.com

RESUME

Contre le changement climatique, plusieurs stratégies (SNBC 2019) sont développées, testées, déployées au niveau du secteur industriel responsable d'environ 20% des émissions anthropiques en France. On peut citer le développement de produits bas-carbone, la transformation des procédés industriels, le captage et le stockage géologique de CO₂ (CCS). Le recyclage de CO₂, dont sa biofixation par les microalgues (Pruvost, 2017-a), apparaît également comme une voie prometteuse, complémentaire aux stratégies précédentes, dans le but de produire différents composés. La biofixation du CO₂ utilise la lumière naturelle comme source d'énergie via les processus de la photosynthèse afin de réduire la molécule CO₂ en molécules organiques.

Dans ce contexte, associant le groupe cimentier VICAT, l'Université de Nantes et la société AlgoSource Technologies, le projet CIMENTALGUE est un projet industriel R&D de niveau TRL 7-9 visant au développement d'une nouvelle symbiose industrielle entre l'industrie du ciment et l'industrie des microalgues. Dans une démarche d'écologie industrielle, le CO₂ contenu dans la fumée de la cimenterie et de la chaleur fatale issue de cette dernière sont utilisés comme intrants pour la production optimisée de microalgues.

L'objectif du projet CIMENTALGUE est donc la mise au point d'un procédé durable et robuste impliquant la culture de microalgues en conditions contrôlées (Pruvost, 2017-b) ainsi que son optimisation et sa validation économique et environnementale. Du point de vue de l'industriel émetteur, le projet doit confirmer que le « déchet » CO₂ peut être considéré comme un produit valorisable permettant de générer une valeur ajoutée économique. Du point de vue de l'algoculteur, le projet doit valider une réduction des coûts de production. Enfin, pour les 2 industries, le projet devra démontrer que la symbiose envisagée permet de réduire l'impact environnemental de cette dernière.

Concrètement, le projet implique la construction d'un démonstrateur de culture de microalgues au sein de la cimenterie VICAT de Montalieu-Vercieu (Isère). Il est constitué d'une serre de 800 m² abritant plusieurs systèmes de culture de microalgues ainsi que des systèmes de récolte et de préparation de milieu de culture (Fig. 1), le tout copiloté par un automate. La fumée riche en CO₂ et la chaleur fatale sont apportées au démonstrateur par l'intermédiaire de 2 lignes de prélèvement construites spécialement (Fig. 2.).

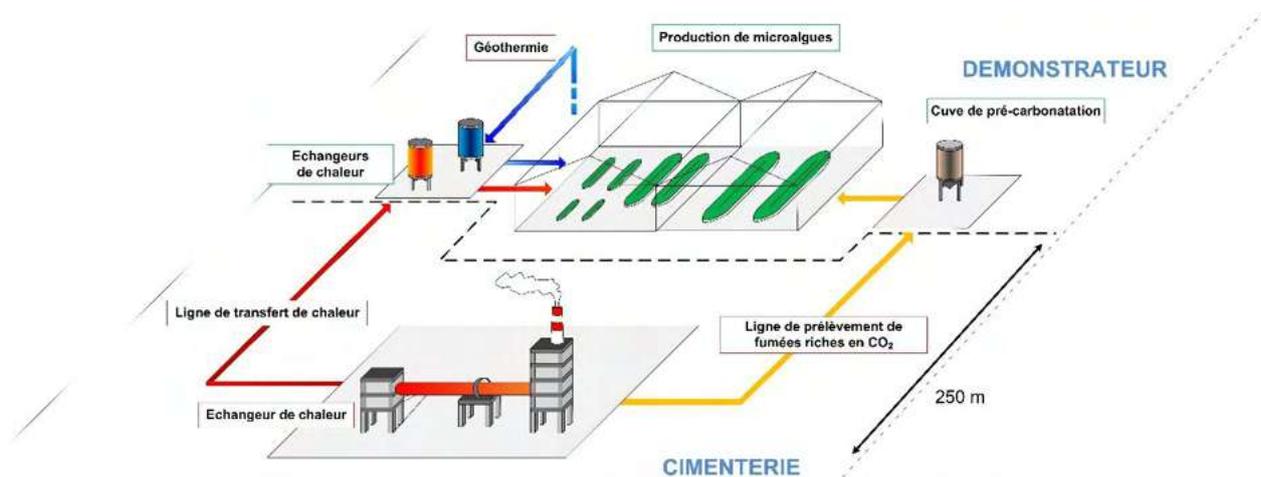


Fig. 1. Schéma du démonstrateur

La fumée provenant de la cimenterie et riche en CO₂ est utilisée comme source de carbone, principal élément chimique constituant les microalgues. La chaleur fatale permet de maintenir à température optimale les systèmes de culture (25°C - 35°C). Afin de limiter la température de ces derniers durant les périodes climatiques chaudes, une source de froid géothermique a été installée via la réalisation de forages. Le démonstrateur comporte 8 systèmes de culture : 5 bassins de type « open raceway ponds » (Fig. 3.), 1 bassin clos vis-à-vis de l'atmosphère, un photobioréacteur tubulaire et 1 système de culture intensifiée breveté « AlgoFilm ». Durant le projet, la culture de 2 souches aux applications complémentaires, FEED (Kazbar, 2021) et énergie (Hérédia, 2024) est mis en œuvre : une cyanobactérie (cultivée à 35°C et à pH 9/10) et une microalgue (cultivée à 25°C et à pH 8/9). Des capteurs et des compteurs judicieusement placés permettent de réaliser des bilans matière et énergie et de calculer des rendements de fixation de CO₂.



Fig. 2. Vue du démonstrateur



Fig. 3. Systèmes de culture

Les productivités obtenues seront comparées aux résultats de simulation issus du modèle développé par Goetz en 2011. Une analyse technico-économique s'appuyant sur les données expérimentales et sur le modèle de production sera réalisée ainsi qu'une ACV des procédés et des produits (ciment – microalgues). Cet outil est unique en France voire en Europe, il inclut : une double valorisation CO₂ et chaleur ; 2 systèmes de culture innovants : raceway clos et AlgoFilm (réduction des consommations électriques et eau) ; l'utilisation de géothermie comme source de froid.

Le projet CIMENTALGUE est soutenu par l'ADEME, la région des Pays de la Loire, la région Auvergne-Rhône-Alpes et a été labellisé par le pôle de compétitivité Mer Bretagne Atlantique.

MOTS-CLES DU THEME

CO₂, microalgues, valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

CO₂, microalgues, ciment, chaleur, covalorisation.

REFERENCES

Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC), 2^{ème} version 2019.

Pruvost, J., Le Gouic, B., Cornet, J.-F. and Lombard, C., 2017-a, Biofixation du CO₂ par microalgues, *Techniques de l'Ingénieur*

Pruvost, J., Cornet, J.-F., Le Borgne, F. and Jenck, J., 2017-b, Production industrielle de microalgues et de cyanobactéries, CHV4030, *Techniques de l'Ingénieur*

Heredia, V. and Pruvost, J., 2024, Biocarburants liquides à partir de microalgues : défis et perspectives de la production, CHV4044, *Techniques de l'Ingénieur*

Kazbar, A., Gifuni, I., Lombard, C., Degrenne, B., Pruvost, J. and Lépine, O., 2021, Valorisation industrielle des microalgues photosynthétiques, CHV4032, *Techniques de l'Ingénieur*

Goetz, V., Le Borgne, F., Pruvost, J., Plantard, G. and Legrand, J., 2011. A generic temperature model for solar photobioreactors. *Chemical Engineering Journal* 175 (15):443-449

Vers une aide à sélection d'indicateurs de l'économie circulaire

Léa VAN DER WERF¹, Gabriel COLLETIS², Stéphane NEGNY¹ et Ludovic MONTASTRUC¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, CNRS/INP/UPS, Université de Toulouse, France

²Laboratoire d'Étude et de Recherche sur l'Économie, les Politiques et les Systèmes sociaux, Université de Toulouse

lea.vanderwerf@gmail.com

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable.

MOTS-CLES LIBRES

Economie circulaire, indicateurs, soutenabilité, aide à la décision.

INTRODUCTION

Les crises écologiques, sociales et économiques actuelles et à venir rendent nécessaire la transformation de nos systèmes productifs. La communauté de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP) s'est emparée de ces problématiques à travers des projets d'ingénierie circulaire. Elle développe principalement des techniques et technologies pour réduire, recycler, réutiliser ou récupérer des flux de matière et d'énergie.

L'ingénierie circulaire mène à des transformations soutenables si elle est mise en œuvre en considérant l'environnement (naturel, social et économique) dans lequel elle s'insère (e.g. (Roth et al. 2017)). L'ingénierie circulaire s'intègre alors dans un cadre plus large, celui de l'économie circulaire. L'économie circulaire propose d'augmenter la circularité des flux pour tendre vers des systèmes soutenables, en mettant en œuvre des R-stratégies. Certaines R-stratégies sont directement liées à l'ingénierie circulaire, i.e. *réduire, recycler, réutiliser, récupérer* la matière et l'énergie (Potting et al. 2017). D'autres *repensent* l'ensemble du système pour qu'il soit plus soutenable pour la nature, la société et l'économie. La Fig. 1 représente ces dimensions et stratégies dans un système en transition vers l'économie circulaire avec une soutenabilité forte (Franck-Dominique Vivien 2006). De plus, ces stratégies sont mises en œuvre ou impactent plusieurs échelles du système, i.e. échelle nano (produit), micro (entreprise), méso (groupe d'entreprises) et macro (territoire, environnement du système productif). L'ensemble de ces aspects (dimensions, R-stratégies, échelles) doivent être considérés lors du développement de projets de transition vers une économie circulaire.

Lors d'un projet de transition vers une économie circulaire, les décisions prises reposent sur des indicateurs pertinents et représentant l'ensemble des aspects. La littérature recense un grand nombre d'indicateurs et jeux d'indicateurs de l'économie circulaire (De Pascale et al. 2021). Toutefois, peu couvrent l'ensemble des dimensions de l'économie circulaire.

Nous proposons une méthode d'aide à la sélection d'indicateurs de l'économie circulaire pour différents systèmes, en vue d'une utilisation en aide à la décision. La méthode repose sur un jeu d'indicateurs classés dans un cadre permettant une vision globale de l'économie circulaire et du système étudié. Un aspect important de la méthode est l'implication de l'ensemble des acteurs du projet. La sélection des indicateurs est alors une première manière de repenser le système, notamment sa gouvernance et le niveau de connaissance des acteurs.

JEU DE 330 INDICATEURS CLASSÉS

Le jeu d'indicateurs a été construit à partir d'une étude de la littérature. Des indicateurs utilisés dans le cadre de l'économie circulaire, mais aussi dans le cadre d'études sur la soutenabilité sociale, économique ou environnementale ont été collectés. Lorsque ces indicateurs étaient une agrégation ou un ensemble d'indicateurs, nous les avons désagrégés. En effet, l'agrégation relève d'un processus de décision (e.g. choix

de pondération), que nous souhaitons laisser aux décisionnaires, aux utilisateurs du jeu d'indicateurs. Nous avons ainsi construit une base de 330 indicateurs, rassemblés par mots-clés et associés aux éléments du cadre défini en introduction (i.e. dimensions, stratégies de circularité, échelles, Fig. 1).

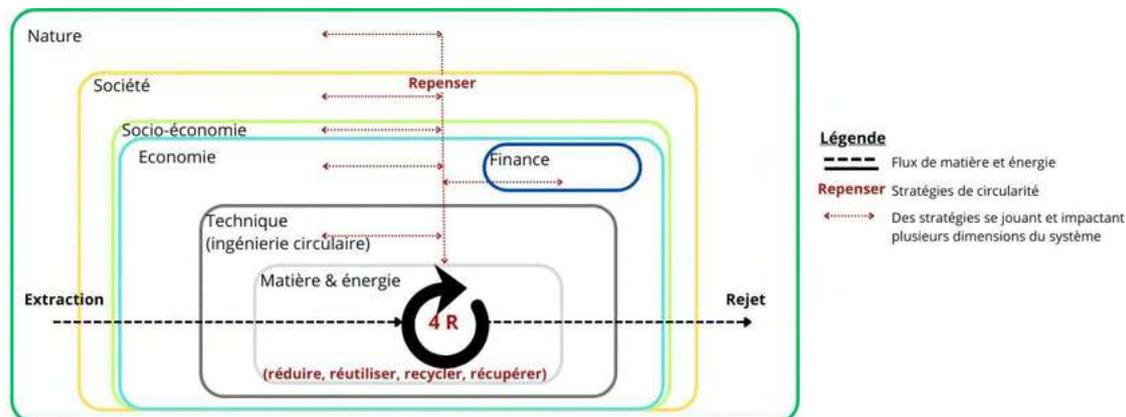


Fig. 1 : Représentation générique d'un système en transition vers l'économie circulaire.

MÉTHODE DE SÉLECTION DES INDICATEURS

Pour sélectionner les indicateurs pertinents pour une étude spécifique, l'objectif de l'étude, les scénarios envisagés, et le système étudié sont d'abord définis. La définition du système inclue notamment la définition des échelles (nano, micro, méso, macro) et acteurs à considérer.

Les indicateurs sont ensuite sélectionnés. Une partie des indicateurs caractérisent la circularité des flux de matière les plus critiques du système. Au minimum un indicateur est associé à chaque R-stratégie liée aux flux de matière et d'énergie (réduire, recycler, réutiliser, récupérer). Une autre partie des indicateurs reflète si le système a été repensé de manière à être plus soutenable. Un indicateur de la catégorie *repenser* est associé à chaque acteur et chaque dimension (nature, société, économie, finance, - option : technique, matière). Autant que possible, les indicateurs *repenser* couvrent l'ensemble des échelles considérées dans l'étude.

Le jeu d'indicateurs sélectionné représente donc la circularité des flux principaux ainsi que l'ensemble des dimensions et échelles du système pertinentes pour l'étude. De plus, il représente les intérêts de l'ensemble des acteurs. Il semble donc proposer une vision globale de l'économie circulaire et du système.

CONCLUSION

A partir d'une étude de la littérature, nous avons développé un jeu de 330 indicateurs, un cadre et une méthode pour accompagner des acteurs dans la sélection d'indicateurs de l'économie circulaire. Le cadre et la méthode aident à adopter une vision globale de la problématique. Les indicateurs sélectionnés refléteront cette vision. Ils contribueront à développer et mettre en œuvre des projets menant à une économie circulaire avec une soutenabilité forte.

RÉFÉRENCES

- De Pascale, Angelina, Roberta Arbolino, Katarzyna Szopik-Depczyńska, Michele Limosani, et Giuseppe Ioppolo. 2021. « A Systematic Review for Measuring Circular Economy: The 61 Indicators ». *Journal of Cleaner Production* 281 (janvier): 124942. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124942>.
- Franck-Dominique Vivien. 2006. *Le développement soutenable*. La découverte. Repères. Société Française d'Économie rurale.
- Potting, José, Marko Hekkert, Ernst Worrell, et Aldert Hanemaaijer. 2017. « Circular Economy: Measuring Innovation in the Product Chain ». issue 2544. Planbureau voor de Leefomgeving.
- Roth, A., V. Gerbaud, M. Boix, et L. Montastruc. 2017. « Holistic Framework for Land Settlement Development Project Sustainability Assessment: Comparison of El Hierro Island Hydro Wind Project and Sivens Dam Project ». *Computers & Chemical Engineering* 100 (mai): 153-76. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.002>.

Récupération de composés phénoliques issus d'un effluent résiduaire brassicole par couplage de procédé d'ultrafiltration et d'adsorption

Paul-Loup PASQUET¹, Caroline BERTAGNOLLI¹, Maud VILLAIN-GAMBIER¹ et Dominique TRÉBOUET¹

¹ Université de Strasbourg, CNRS, IPHC, UMR 7178

ppasquet@unistra.fr

RÉSUMÉ

L'industrie brassicole représente une part importante de l'économie de l'agro-alimentaire en France avec un chiffre d'affaires d'environ 15 milliards d'euros, d'après l'organisation Brasseurs de France. Les coproduits solides de la fabrication de la bière, comme les drèches ou les levures, sont majoritairement valorisés en alimentation animale ou humaine. Cependant, les eaux usées, produites à environ $3.3 \text{ L} \cdot \text{L}_{\text{bière}}^{-1}$, sont majoritairement traitées et rejetées comme cela a été rapporté par Olajire A. A. en 2020. Les coproduits de l'industrie brassicole comprennent notamment des composés phénoliques (CP), composés reconnus antioxydants, à haute valeur ajoutée et susceptibles de remplacer des composés dérivés du pétrole dans de multiples secteurs comme l'agroalimentaire, la chimie, la cosmétique, etc.

La récupération des CP des résidus de l'agroalimentaire représente un défi, car ces matrices sont des milieux complexes et donc difficiles à récupérer et à valoriser. Lors de travaux précédents rapportés par Pasquet P.L. en 2023, une cascade de procédés membranaires a fait l'objet d'études pour la récupération de CP d'un effluent résiduaire brassicole alcalin, riche en CP. Ainsi, une membrane d'ultrafiltration (UF) et une membrane de nanofiltration (NF) ont été utilisées pour la clarification de l'effluent et la récupération de CP, respectivement. Malgré un taux de rejet important, la NF présentait deux inconvénients majeurs, à savoir une productivité limitée par la contre-pression osmotique importante et une sélectivité faible, notamment vis-à-vis des autres composés organiques, à savoir les sucres et les protéines. La séparation membranaire est basée principalement sur une séparation par la taille. L'adsorption et l'échange d'ions sur résine représentent des alternatives à la filtration membranaire car la sélectivité de ces procédés repose sur l'affinité des composés avec les matériaux. Ainsi, les procédés d'adsorption et d'échange d'ions ont été étudiés pour la récupération de CP issus d'un coproduit brassicole liquide.

Après une optimisation des conditions opératoires de l'adsorption, à savoir la vitesse (120 rpm) et le temps d'agitation (24 h), et le pH de l'effluent ultrafiltré (6,5), une sélection de matériaux a été réalisée en batch suivant deux critères principaux : la capacité d'adsorption des CP (q_{CP}) et la sélectivité d'adsorption des CP vis-à-vis des sucres (q_{CP}/q_{Sucres}), qui sont les principaux composés organiques. Neuf résines commerciales d'adsorption (HP2MGL, FPX66, MN202, SP700, LXA8302, LWT510 et XAD16N) ou d'échange d'ions alcaline faible (WA30) ou forte (SCAV4 avec un contre-ion Cl^- ou OH^-) ont été considérées. Certaines résines, précisément LXA8302, LWT510 et SCAV4, ont peu été étudié dans la littérature. Puis le procédé de désorption des CP a été mise au point avec la sélection d'un éluant approprié. Enfin, le procédé d'adsorption et de désorption sur résine a fait l'objet de premiers essais en dynamique à l'aide d'un procédé sur lit fixe.

Lors des essais d'adsorption, la capacité de l'ensemble de ces résines a été comprise entre $19,8 \pm 2,0$ (XAD16N) et $35,4 \pm 0,8$ (SCAV4) $\text{mg}_{\text{équivalentacidegallique}} \cdot \text{g}_{\text{résine}}^{-1}$. Ces différences de capacité ont été attribuées à des variations dans les mécanismes de sorption. Cependant, une plus grande différence a été observée concernant la sélectivité des matériaux (Fig. 1). La résine échangeuse d'ions SCAV4 avec un contre-ion OH^- a démontré une sélectivité d'environ 6, contre 2 avec le contre-ion Cl^- et d'environ 1 pour les résines d'adsorption ou échangeuse alcaline faible. Ces résultats illustrent la prédominance des mécanismes d'échange d'ions sur l'adsorption dans l'efficacité de la séparation des CP par rapport aux sucres, mais également l'influence du contre-ion. Les résines échangeuses d'ions de type 1, comme la SCAV4, ont une affinité plus forte pour le contre-ion Cl^- que pour le contre-ion OH^- , d'après Harland C.E. en 1994. À pH 6,5, les CP sont chargés, alors que les sucres sont considérés comme neutres. Par conséquent, par rapport à SCAV4 Cl^- , SCAV4 OH^- présenterait une capacité accrue à échanger des composés phénoliques et d'autres molécules chargées, tandis que sa capacité vis-à-vis des sucres, dont les interactions reposent sur des mécanismes non ioniques, serait moindre.

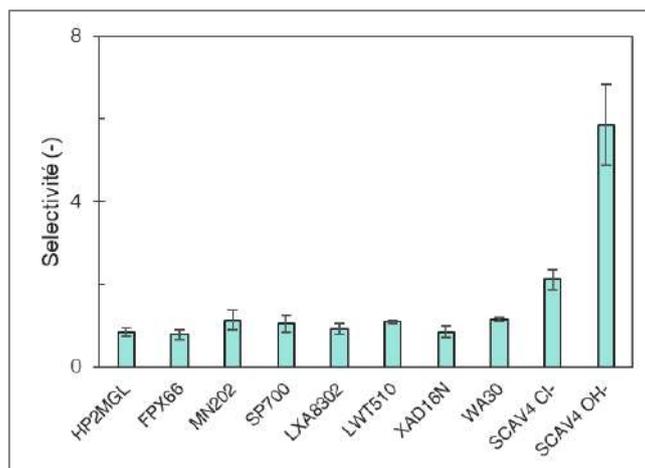


Fig. 1. Sélectivité des matériaux pour les composés phénoliques par rapport aux sucres (q_{CP}/q_{Sucres}).
Conditions : 24 h de temps de contact ; 1 g de résine sèche ; 20 mL d'eau usée d'une concentration en composés phénoliques de $1,5 \text{ g}_{\text{équivalentacidegallique}} \cdot \text{L}^{-1}$.

Plusieurs types d'éluants ont été testés pour la désorption des CP de la résine SCAV4 OH⁻. Les résultats sont disponibles dans le Tableau 1. Une solution de NaOH à 2 %, bien que classiquement utilisée, ne permet qu'une faible désorption des CP avec une désorption relative de $3 \pm 1 \%$. Des éluants alternatifs, à savoir les solutions de NaOH à 8 %, NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH 3 ou 12, ou H₂SO₄ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, présentent des désorptions plus importantes, à savoir de 14 % à 18 %, et pourraient représenter une solution pour la désorption de CP. Enfin, la solution de NaOH 8 % avec NaCl $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ permet une désorption importante des CP avec une performance de $67 \pm 2 \%$. Cet éluant représente une solution intéressante, mais il conviendrait de vérifier la stabilité de la résine SCAV4 lors des cycles d'adsorption/désorption, car une solution NaOH à 8 % présente un pH très alcalin.

Tableau 1. Désorption relative aux composés phénoliques adsorbés : influence de l'éluent utilisé.

NaOH 2 %	NaOH 8 %	NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH 12	NaCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH 3	H ₂ SO ₄ $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	NaOH 8 % + NaCl $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$3 \pm 1 \%$	$14 \pm 1 \%$	$15 \pm 2 \%$	$16 \pm 1 \%$	$18 \pm 1 \%$	$67 \pm 2 \%$

La sélection d'un matériau d'adsorption et d'un éluant approprié a permis des performances optimales dans la récupération sélective des CP. Les premiers essais avec un procédé sur lit fixe, d'une hauteur d'environ 4 cm, ont permis d'obtenir des extraits avec une pureté d'environ 17 % comparée à la matière sèche, contre 0,6 % pour l'effluent clarifié. En conclusion, les technologies d'adsorption et d'échange d'ions, couplées à la filtration membranaire, représentent une voie engageante pour la valorisation de biomolécules d'effluent résiduaire brassicole.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Intensification, environnement, procédés de recyclage.

MOTS-CLÉS LIBRES

Procédés membranaires, Adsorption et échange d'ions, valorisation, composés phénoliques, bioéconomie.

RÉFÉRENCES

Olajire, A. A., 2020, The brewing industry and environmental challenges, *Journal of Cleaner Production*, 256:102817, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.003>

Pasquet, P. L., Villain-Gambier, M., Ziegler-Devin, I., Julien-David, D., and Trébouet, D., 2023, Valorization of phenolic compounds from brewery wastewater: Performances assessment of ultrafiltration and nanofiltration process with application of HPLC coupled with antioxidant analysis tool, *Chemical Engineering Journal*, 476:146696, <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2023.146696>

Harland C.E., *Ion Exchange: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, 1994, p. 90-133.

Comment les perforations d'un garnissage structuré contribuent à la redistribution du liquide et à l'intensification des transferts

Lionel VINCENT^{1,2}, Mohsen GHAEDSHARAF¹, Manasa PERIYAPATTANA-IYER^{1,2},
Aina RAMAMONJY¹, Joel CASALINHO¹, Mikael WATTIAU² et Hervé DUVAL¹

¹LGPM, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, France

²Air Liquide Paris Innovation Campus, France

herve.duval@centralesupelec.fr

RÉSUMÉ

De nombreux systèmes technologiques utilisent des films liquides ruisselants pour intensifier les transferts de masse et de chaleur. Cette stratégie est notamment utilisée dans les colonnes de distillation, les procédés d'absorption ou dans les tours aéroréfrigérantes. Les films liquides minces s'écoulent généralement sur des surfaces complexes caractérisées par la présence et la répétition de motifs de surface telles que des ondulations et des perforations dans le cas des garnissages structurés. Les interactions entre les films liquides et les motifs de surface sont relativement peu investiguées. Nous étudions ici les mécanismes de redistribution de la phase liquide par les perforations pour un élément de garnissage modèle.

Nous avons conçu un dispositif expérimental original où une plaque de garnissage, plane et perforée, disposée de façon verticale ou inclinée, peut être alimentée en liquide sur une ou deux faces. Les plaques d'essais, en aluminium de 1 mm d'épaisseur, présentent une perforation unique ou un réseau de perforations dont la gamme de diamètre s'étend entre 2 et 16 mm. La plaque est inclinable avec un angle θ compris entre -30 et 30 degrés par rapport à la verticale. Les débits d'alimentation sont contrôlés de façon indépendante. Sur chaque face, un distributeur, placé en amont de la feuille de garnissage, permet de générer un film d'épaisseur uniforme. Les structures d'écoulement se développant sur les faces avant et arrière de la feuille sont visualisées à l'aide d'une caméra rapide CMOS. L'épaisseur locale instantanée du film liquide est mesurée par imagerie confocale chromatique (CCI). Le débit transféré par une perforation ou s'écoulant en deçà d'une rangée de perforations est mesuré par prélèvement et pesée. Les expériences rapportées ici ont été réalisées avec du propan-2-ol (nombre de Kapitza $Ka = 348$ et mouillage très favorable). Le nombre de Reynolds de film ($Re = q/\nu$ où q est le débit linéique d'alimentation d'une face et ν la viscosité cinématique) varie entre 5 et 80.

Nous avons caractérisé les différents modes d'écoulement du film liquide autour d'une perforation en fonction de Re . Aux faibles valeurs de Re , l'écoulement du film liquide est dévié par la perforation et le liquide ne la remplit pas. Au-delà d'une valeur critique de Re notée Re_{cr} , le liquide remplit entièrement la perforation en formant un rideau, ou film liquide en suspension. Le rideau présente des ondes capillaires variqueuses stationnaires. La transition associée au mode rideau présente une forte hystérésis : lorsqu'on diminue Re depuis des valeurs supérieures à Re_{cr} , le rideau de liquide persiste dans la perforation pour des valeurs de Re significativement inférieures à Re_{cr} . Nous avons établi un modèle physique sans paramètre ajustable qui rend compte de la formation du rideau (voir Fig. 1A). Il s'appuie sur un bilan de quantité de mouvement sur le bourrelet de liquide qui entoure la perforation avant la transition vers le rideau. Nous avons également montré que la longueur d'onde des ondes variqueuses est telle que la vitesse des ondes satisfait la relation de dispersion de Taylor et coïncide avec la vitesse locale du rideau. Nous avons ensuite étudié le débit transféré à travers une perforation unique lorsque la plaque n'est alimentée que sur la face avant. Le débit transféré par unité de diamètre de perforation q_t augmente avec le débit linéique q ainsi qu'avec l'angle d'inclinaison θ de la plaque (voir Fig. 1B) : la gravité entrave (resp. facilite) le transfert de liquide de la face inférieure (resp. supérieure) à la face supérieure (resp. inférieure). L'ensemble des données peut être décrit par une seule loi en introduisant un déficit de débit transféré proportionnel à la fois à θ et à q . La dynamique d'étalement du ruisseau qui s'écoule d'une perforation dépend de l'inclinaison de la plaque. Pour $\theta = 0$, l'étalement n'est piloté que par la capillarité. Pour $\theta < 0$ (resp. $\theta > 0$), la gravité facilite (resp. entrave) l'étalement du ruisseau (voir Fig. 1C). Pour $\theta \leq 0$, le ruisseau évolue de manière auto-similaire. Pour $\theta < 0$, sa largeur (resp. épaisseur sur l'axe de symétrie) varie comme la puissance $3/7$ (resp. $-1/7$) de la distance à la perforation, en accord avec les exposants théoriques établis par Shetty, SA en 1995. Enfin,

nous avons étudié le transfert de liquide dans le cas d'une plaque verticale présentant un réseau quinconce de perforations et alimentée sur la face avant. On observe que le débit de liquide s'équirépartit entre les faces avant et arrière après seulement quelques rangées de perforations en aval de l'alimentation (80% de la valeur asymptotique après 3 rangées pour $q = 0.31 \text{ m}^3 \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Le nombre de rangées nécessaire diminue lorsque le débit linéique d'alimentation augmente : le transfert de liquide est facilité par l'effet « teapot » (« théière ») lié à l'inertie de l'écoulement.

Ces travaux montrent le rôle essentiel des perforations dans la redistribution de la phase liquide entre les faces d'une même feuille de garnissage. En outre, ils mettent en avant l'existence d'un mode rideau qui pourrait être particulièrement favorable au transfert de matière (deux surfaces d'échange plutôt qu'une, ondes de surface et vortex au sein des rideaux liquides).

MOTS-CLES DU THEME

Intensification, environnement, développement durable.

MOTS-CLES LIBRES

Garnissage structuré, films liquides tombants, séparation cryogénique des gaz de l'air, tours aéroréfrigérantes.

FIGURES

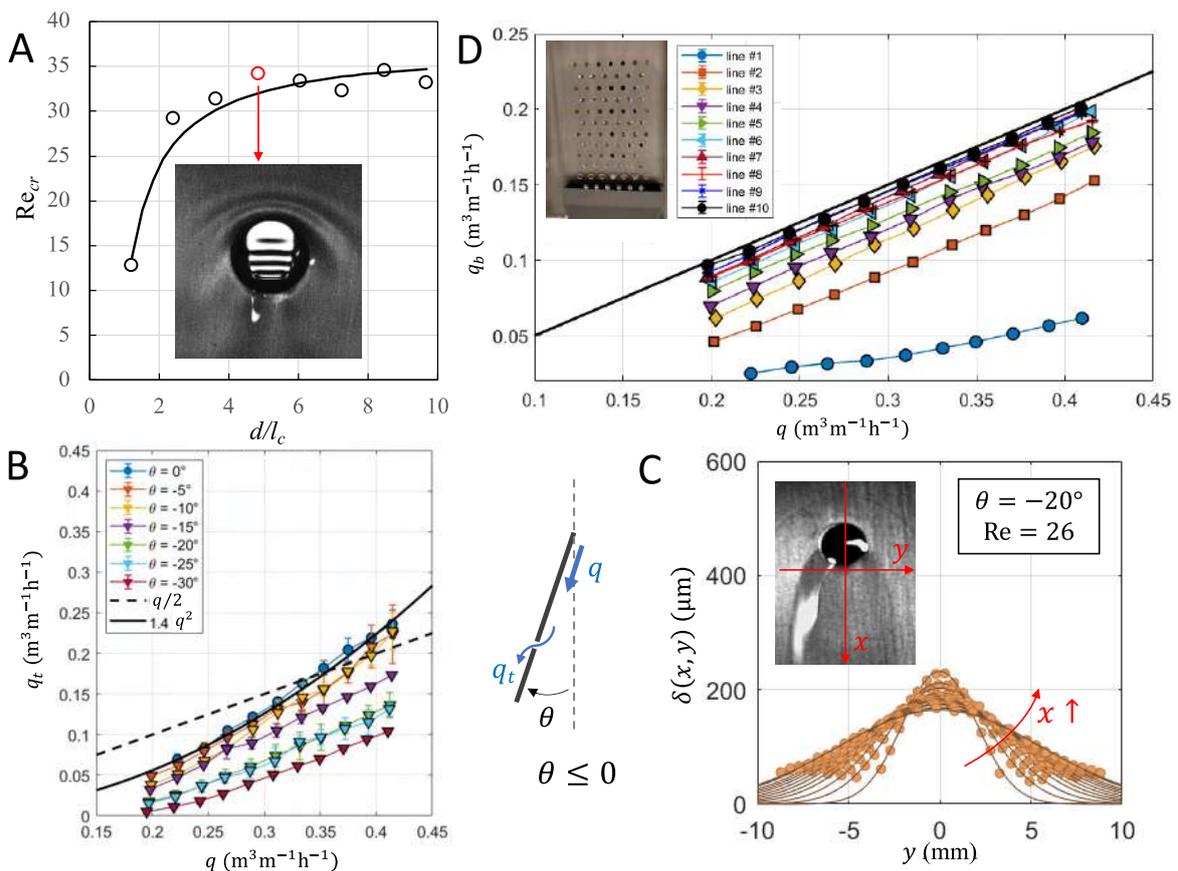


Fig. 1. (A) Variations du nombre de Reynolds d'apparition du rideau liquide en fonction du diamètre de la perforation (adimensionnée par la longueur capillaire). (B) Débit transféré vers la face arrière par unité de diamètre de perforation en fonction du débit linéique d'alimentation de la face avant. (C) Profil transversal du ruisseau à différentes valeurs de coordonnée longitudinale x . (D) Débit linéique sur la face arrière en aval de la rangée # en fonction du débit linéique d'alimentation de la face avant.

RÉFÉRENCES

Shetty, S.A. and Cerro, R.L., 1995, Spreading of liquid point sources over inclined solid surfaces, *Ind Eng Chem Res.* 34:4078–4086, <https://doi.org/10.1021/ie00038a050>

L'impact des procédés textiles de filage et de filature sur le relargage de fibres microplastiques issus de textiles en polyester lors du lavage domestique

Antoine COSNE^{1,2}, Nimeshwaree MASSIKA BEHARY¹ et Anne PERWUELZ¹

¹ENSAIT-GEMTEX ULR 2461, Université de Lille, France

²Département Textiles Durables, DECATHLON, France

antoine.cosne@ensait.fr

RÉSUMÉ

L'industrie textile est responsable de 35% des microplastiques relargués chaque année dans les océans, d'après Boucher et Friot en 2017. Ces fibres microplastiques FMP sont à l'origine d'une pollution dont l'impact sur l'environnement et la santé n'est pas encore complètement évalué. Pourtant ces matières sont synthétiques et bien souvent énormément transformées avec des agents chimiques et de teinture, elles sont donc qualifiées de nocives et persistantes dans l'environnement. En 2022, l'Agence Européenne de l'Environnement EEA explique qu'un textile relargue des FMP tout au long de son cycle de vie, c'est-à-dire dès les étapes de production pour fabriquer le textile en question, en passant par l'usage au porter et le lavage en machine à laver, jusqu'à sa fin de vie. Les procédés de transformation textile sont nombreux : d'abord le filage et la filature pour fabriquer les fils, puis le tissage ou le tricotage pour concevoir les étoffes par entremêlement ou entrelacement des fils, et enfin par ennoblissement de ces matières via des procédés chimiques comme la teinture, la déperlance, l'enduction ou encore d'autres traitements de surfaces, mais également avec des finitions mécaniques qui abrasent la surface des matières afin d'améliorer leur toucher et leurs propriétés. Comme l'évoque Mermaids and Life en 2018, tous ces procédés de transformations sont à prendre en compte pour évaluer leur impact dans la problématique du relargage de fibres microplastiques FMP. A l'échelle des fils, la longueur des fibres qui les composent et le niveau de torsion appliquée sont des paramètres influençant le relargage. En 2022, Pinlova met en évidence que le type de fil fabriqué et les vitesses de production influencent le relargage de FMP. Au niveau des étoffes, il n'y a pas vraiment de conclusions fortes dans la littérature bien que les structures plus lâches, donc moins serrées, auraient tendance à émettre davantage de FMP. D'après Yang en 2023, pour les tricots, ce sont les jerseys et les interlocks qui auraient le plus haut score de FMP relargués et ce sont les toiles et les sergés dans la famille des tissus. Les étapes humides à base d'eau sont souvent ciblées comme étant très relargantes, notamment le procédé de teinture mais aussi de séchage d'après Müller en 2023. Pour Periyasamy en 2022, les finitions chimiques d'ennoblissement ont tendance à protéger la matière textile lorsqu'il s'agit d'enduction et donc réduire le relargage. A l'inverse, les finitions mécaniques abrasent la surface des matières textiles par grattage et augmentent le relargage de FMP. Enfin la confection des textiles est également à prendre en compte, la découpe des pièces aux ciseaux augmente jusqu'à 20 fois le relargage d'un textile en comparaison avec une découpe laser. Le type de couture ainsi que la densité des points a également son importance sur la quantité de FMP émises d'après Rathinamoorthy en 2023.

L'objet du projet Textile Microplastics Leak TML^a est d'identifier les circonstances de génération de fibres microplastiques FMP pendant le lavage des textiles en fonction des choix de conception et donc des procédés de fabrication dont ils sont issus. En parcourant l'ensemble des procédés de transformations textiles, ce projet a pour objectif de développer un outil d'écoconception permettant de prédire la quantité de FMP susceptibles d'être présents dans les articles en polyester (PET) lors du premier lavage en machine à laver chez le consommateur. Quatre plans d'expériences basés sur la méthodologie Taguchi sont déployés pour l'étude sur des lignes pilotes industrielles de filage, de filature, de tissage/tricotage, et de finitions mécaniques/chimiques. Sur la base de la bibliographie et des avis d'experts, les paramètres clés sont identifiés pour constituer ces plans d'expériences. Après chaque plan, la quantité de FMP est évaluée par la

^a TML le projet Textile Microplastics Leak est porté par l'entreprise DECATHLON et le laboratoire GEMTEX, avec le support financier de l'ANRT et de l'ADEME.

^b TMC = The Microfibre Consortium <https://www.microfibreconsortium.com/>

méthode de test TMC^b dont le principe est de simuler un lavage ménager pour quantifier les FMP relarguées dans les eaux de lavage par le composant textile étudié.

Lors de cette communication, nous présenterons les résultats obtenus lors des deux premiers plans d'expériences PE, c'est-à-dire sur les procédés de filage et de filature. Le procédé de filage permet de transformer des granulés de polymères, en l'occurrence de polyester, en multifilaments continus, puis éventuellement en fibres courtes. Le PE associé étudie l'influence de plusieurs paramètres du filage sur la quantité de FMP relargués. Cela concerne le polymère (vierge/recyclé, présence d'additifs, ...) mais aussi des qualités de filage et de texturation. Le deuxième PE reprend le même principe mais concentré cette fois sur le procédé de filature de fibres courtes de PET (à l'image des matières naturelles comme le coton et la laine). Dans ce cas, le procédé de filature permet de nettoyer, paralléliser, et donner de la cohésion aux fibres par la torsion appliquée entre elles. Dans ce PE, les paramètres étudiés sont basés sur différentes longueurs, finesses, et ténacités, des fibres. Deux vitesses de production et deux niveaux d'agressivité des machines sont également pris en compte. Enfin, les différents types de fils (ring spuns, siro-compact, open-end, vortex) obtenus à partir de la filature de fibres courtes sont étudiés.

MOTS-CLÉS DU THÈME ECOSYSTEMES INDUSTRIELS

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) - Développement durable - Environnement

MOTS-CLÉS LIBRES

Microplastiques - Polyester - Textile - Procédés de filage et filature - Lavage domestique

RÉFÉRENCES

- Boucher, Julien, et Damien Friot. Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources. IUCN International Union for Conservation of Nature, 2017. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01.en>.
- EEA. « Microplastics from textiles: towards a circular economy for textiles in Europe ». European Environment Agency, 2022. <https://www.eea.europa.eu/publications/microplastics-from-textiles-towards-a>.
- Mermaids et Life. « Handbook for zero microplastics from textiles and laundry », 2018. <https://www.oceancleanwash.org/wp-content/uploads/2019/08/Handbook-for-zero-microplastics-from-textiles-and-laundry-developed.pdf>.
- Pinlova, Barbora, Rudolf Hufenus, et Bernd Nowack. « Systematic Study of the Presence of Microplastic Fibers during Polyester Yarn Production ». Journal of Cleaner Production 363 (août 2022): 132247. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132247>.
- Yang, Tong, Manqi Gao, et Bernd Nowack. « Formation of Microplastic Fibers and Fibrils during Abrasion of a Representative Set of 12 Polyester Textiles ». Science of The Total Environment 862 (mars 2023): 160758. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160758>.
- Periyasamy, Aravin Prince, et Ali Tehrani-Bagha. « A Review on Microplastic Emission from Textile Materials and Its Reduction Techniques ». Polymer Degradation and Stability 199 (mai 2022): 109901. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109901>.
- Muller, Ariel, Chew Jael, et Sim Karen. « Tackling Microfibres at Source ». FORUM FOR THE FUTURE, 2023. <https://www.forumforthefuture.org/Handlers/Download.ashx?IDMF=d7a2fd4d-e722-4566-9090-a6465111d1f4>.
- Rathinamoorthy, R., et S. Raja Balasaraswathi. « Impact of Sewing on Microfiber Release from Polyester Fabric during Laundry ». Science of The Total Environment 903 (décembre 2023): 166247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166247>.

Réduction du risque HAP pour les procédés de traitement thermique de surface

Fatima MATAMOROS MARIN^{1,2}, Hubert MONNIER¹, Abderazak LATIFI², Pierre-Alexandre GLAUDE², Mathieu MARCHAL¹, Juliette KUNZ-IFFLI¹ et Roda BOUNACEUR²

¹Institut National de Recherche et de Sécurité, France

² Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France

hubert.monnier@inrs.fr

RESUME

La cémentation gazeuse basse pression est un procédé de traitement thermique de durcissement des surfaces métalliques. Son objectif est d'augmenter la concentration en carbone à la surface de pièces métalliques par pyrolyse d'un hydrocarbure gazeux. Ce procédé est ainsi une source d'exposition aux émissions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dont certains sont cancérigènes. Des mesures d'exposition professionnelles menées chez des industriels ont corroboré ces affirmations notamment lors des activités professionnelles telles que la maintenance et le nettoyage du procédé. Pour réduire la génération de ces composés, le procédé a été modélisé pour proposer des protocoles optimisés et validés à partir d'expériences menées sur pilote industriel.

CONTEXTE

L'objectif de la cémentation gazeuse basse pression est d'augmenter la dureté surfacique de pièces métalliques afin de les rendre plus résistantes à l'usure et à la fatigue. Elle se rencontre dans le secteur de l'automobile et de l'aéronautique où les engrenages et les pignons ont besoin d'être renforcés (Gantois en 1996). Le carbone qui est introduit à la surface d'un acier provient d'un gaz comme le propane ou l'acétylène, chauffé vers 900°C, sous un vide partiel de 8 kPa. Les pignons ou les engrenages en acier sont placés dans un four où circule l'hydrocarbure gazeux. Le processus fait intervenir six étapes (Fig. 1). Le transfert de l'acétylène jusqu'à la surface de la pièce (3.), son adsorption (4.), une réaction hétérogène de surface qui libère des atomes de carbone (5.) et la diffusion de ces derniers au sein de la pièce métallique (6.). Dans le même temps, une multitude d'espèces toxiques et nocives sont formées au sein de la phase gazeuse (1.). Lorsque qu'elles rentrent en contact avec une zone froide, elles se déposent sous forme de particules de suie (2.). Ces composés sont très concentrés en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) notamment le benzo(a)pyrène qui est cancérigène (IARC en 1984). Lors des opérations périodiques de nettoyage et de maintenance à l'intérieur des fours, les opérateurs sont susceptibles d'être exposés aux HAP (Champmartin en 2017).

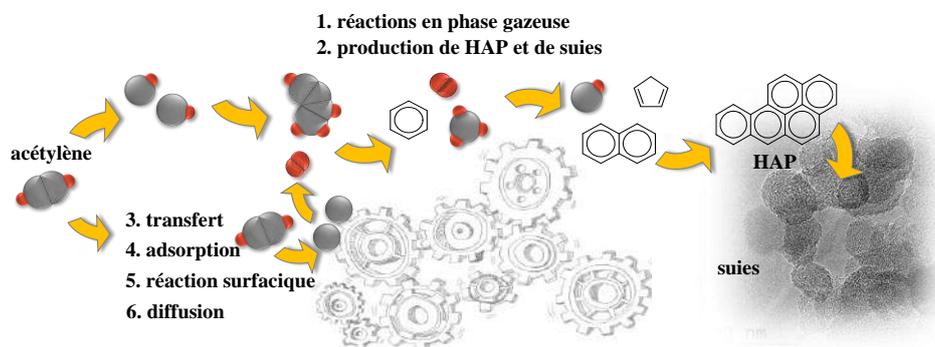


Fig. 1 : Illustration de la complexité du mécanisme chimique détaillé en phase gazeuse avec la prise en compte de la formation des suies et les six étapes à modéliser (Bensabath en 2019 et Matamoros en 2020)

METHODOLOGIE ET RESULTATS

Tous les phénomènes exposés figure 1 ont été pris en compte dans l'établissement du modèle et dans la formulation du problème d'optimisation. La pyrolyse de l'acétylène et la formation des polluants dans la

phase gazeuse utilise un modèle cinétique détaillé (Bensabath en 2019). Le transfert de l'acétylène jusqu'à la surface de la pièce et la diffusion du carbone dans la pièce métallique ont été modélisés par la 2^{ème} loi de Fick. L'interaction entre la phase gazeuse et la pièce métallique est modélisée par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood d'adsorption et de réaction de surface. *In fine*, il s'agit de minimiser la production de HAP et de suie, tout en assurant la qualité des pièces métalliques (Matamoros en 2020). La cémentation de pièces en acier faiblement allié a ensuite été réalisée dans un four industriel. L'objectif a été de comparer la recette industrielle à celle optimisée. Un système de prélèvement des gaz chauds a été ajouté à l'installation afin (1) de les condenser dans un piège à azote liquide et (2) d'effectuer leur analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (Fig. 2). La masse totale de HAP est plus faible avec la recette optimisée qu'avec la recette industrielle. Ceci s'explique par la nette diminution de la masse de naphthalène et d'acénaphthylène. La raison provient de la réduction de la quantité d'acétylène utilisée.

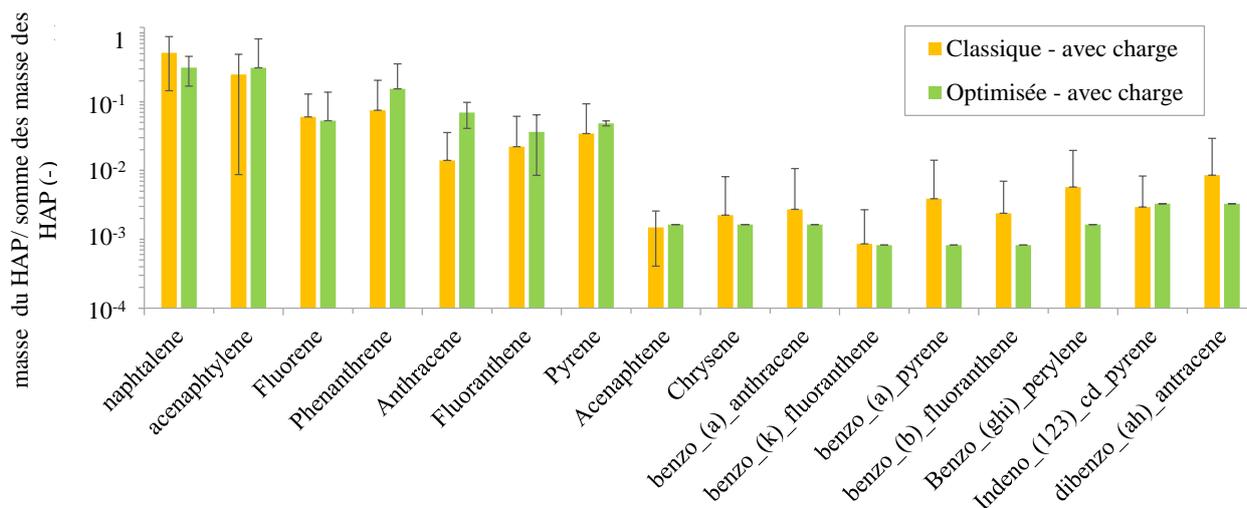


Fig. 2 : Masses des HAP générées lors d'une cémentation – recette industrielle *versus* recette optimisée

Les résultats obtenus à partir de ces nouvelles conditions opératoires ont validé la méthodologie utilisée. Ce travail a permis de réduire la concentration en HAP de plus de 30 % (-88 % en benzo(a)pyrène) et une diminution de la consommation d'acétylène de 44 %, tout en garantissant la qualité des pièces cémentées.

MOTS-CLES DU THEME

Développement durable – maîtrise des risques industriels—environnement

MOTS-CLES LIBRES

HAP - traitement thermique – santé au travail

RÉFÉRENCES

- Bensabath, T., Monnier, H. and Glaude, P.-A., 2019, Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process – Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation, *Chemical Engineering Science*, 195, 810–819, doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.028.
- Champmartin, C., Jeandel, F. and Monnier, H., 2017, Maintenance of Low-Pressure Carburising Furnaces: A Source of PAH, Exposure, *Annals of Work Exposures and Health* 61, 321–332, doi.org/10.1093/annweh/wxx024.
- Gantois, M., et Dulcy, J. 1996, Théorie des traitements thermochimiques, Techniques de l'Ingénieur M1 222.
- IARC, 1984, Carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes.
- Matamoros, F., Glaude, P.-A., Bounaceur, R., Monnier, H. and Latifi, A.M., 2020, Modelling and Simulation of Low Pressure Carburizing Furnaces, *Computer Aided Chemical Engineering* 361–366, doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50061-6.

Evaluation des impacts environnementaux des procédés innovants de valorisation des mâchefers d'incinération des déchets non dangereux

Antonin HOLO¹, Mathilde PERRIN¹, Maria TOADER-LUPSEA¹ et Lenka SVECOVA¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, France

Antonin.holo@grenoble-inp.fr

RESUME

La croissance de la quantité de déchets ménagers et industriels à l'échelle mondiale nécessite une gestion durable et avec un moindre impact sur l'environnement. Actuellement, ces déchets sont pour la plupart mis en décharge ou incinérés. Aller vers une économie davantage circulaire, via une valorisation des métaux et minéraux présents dans ces déchets, serait une solution innovante pour réduire les conséquences environnementales de notre société de surconsommation. Bien que de nombreux efforts de recherche sont déployés sur le sujet, les nouvelles solutions de valorisation des résidus d'incinérateurs de déchets non-dangereux, appelés « mâchefers », sont rarement à la fois économiquement viable et vertueux pour l'environnement.

La gestion efficace des mâchefers d'incinération des déchets non-dangereux demeure un défi pour le secteur. Ces résidus contiennent une teneur non-négligeable en métaux. La concentration en cuivre est, par exemple, comparable aux minerais de faible grade (environ 0,3% en masse), qui sont actuellement exploités. La récupération des métaux ferreux et non-ferreux des mâchefers est une pratique courante en Europe, mais seulement pour les fractions de moyenne et grande taille (<40 mm). La fraction fine est, quant à elle, rarement valorisée, bien qu'elle représente entre 30 et 40% de mâchefer produit (Blasenbauer et al. 2020). Le débouché principal de cette fraction fine est souvent l'enfouissement.

Ce travail évalue les impacts et bénéfices environnementaux des procédés innovants de valorisation de la fraction fine de ces mâchefers d'incinération. Quatre scénarios de récupération des métaux et réutilisation des mâchefers, développés par plusieurs partenaires européens sont évalués et comparés.

Le procédé de valorisation articulé autour de 4 alternatives différentes, est composé de trois étapes successives: (i) la concentration physique des métaux, (ii) la récupération par hydrométallurgie des métaux d'intérêts et (iii) la valorisation des mâchefers (bruts ou traités) en bétons légers, voir Fig. 1.

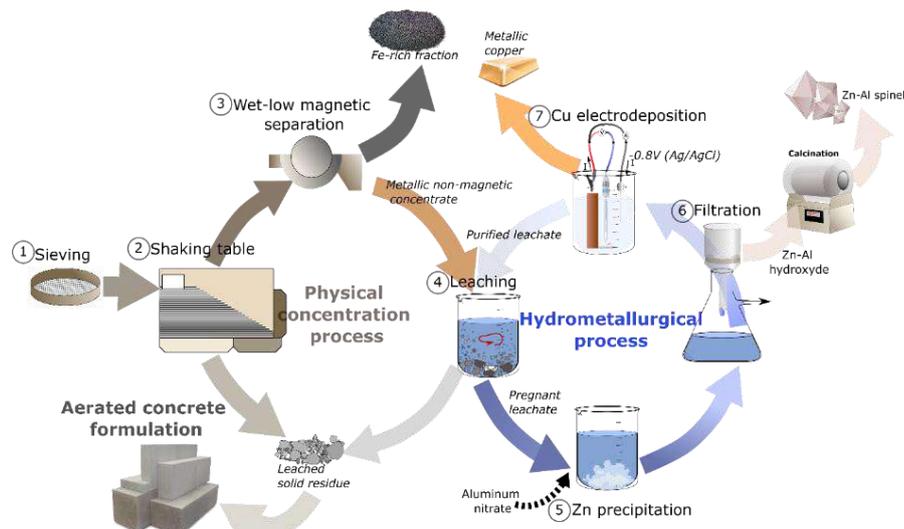


Fig. 1. Représentation schématique du scénario 3

Les impacts environnementaux de chaque alternative ont été calculés en utilisant la méthodologie d'analyse de cycle de vie (ACV). La méthode de calcul d'impacts EF 3.1 et la base de données Ecoinvent 3.9 ont été employées. Pour les quatre scénarios, les étapes de valorisation des mâchefers en béton et d'hydrométallurgie sont similaires, les étapes de concentration physique sont toutefois différentes. Ainsi le scénario 1 explore une suite d'opérations commençant par une séparation densimétrique en utilisant des

tables à secousses, une flottation, des séparations magnétiques et une flottaison. Alors que le scénario 2 applique les mêmes procédés, mais sans l'étape de flottaison. Enfin, le scénario 3 inclut uniquement un criblage, des tables à secousse et des séparations magnétiques, alors que le scénario 4, quant à lui, reprend les mêmes procédés, mais une étape de concentration est ajoutée avant l'hydrométallurgie, via un broyage et une séparation magnétique. Il a été démontré que les scénarios 1 & 2 et 3 & 4, par leurs similarités, exhibent les mêmes tendances (voir Fig. 2). Chacun de ces scénarios présente un bénéfice environnemental net, dû à la récupération des métaux et, majoritairement, à la valorisation en matériau de construction. La majorité des indicateurs sont négatifs, correspondants ainsi à un bénéfice environnemental, puisque les gains environnementaux associés aux scénarios étudiés sont plus importants que les impacts liés aux différentes étapes de traitement (consommation de produits chimiques, d'énergie...).

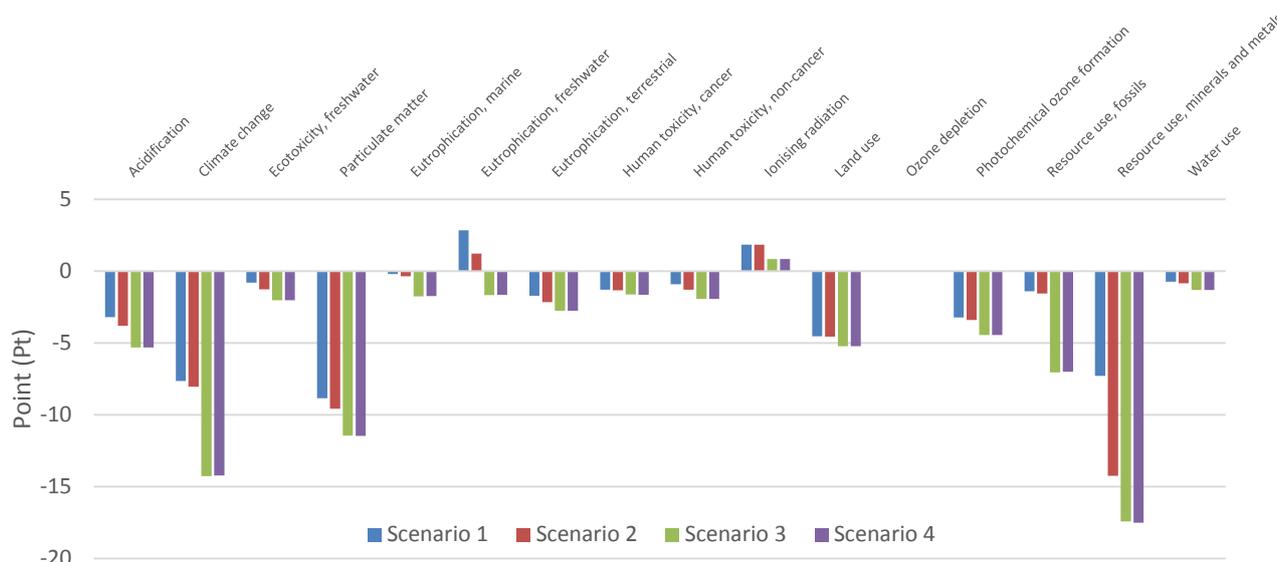


Fig. 2. Résultats environnementaux pondérés des quatre scénarios étudiés (Méthode de calcul EF 3.1).

Parmi les catégories d'impact prépondérantes (i.e. déplétion de ressources minérales et métalliques, changement climatique, particules fines, déplétion de ressources fossiles), les scénarios 3 & 4 permettent d'éviter plus d'impacts que les scénarios 1 & 2. La partie formulation de béton à partir des mâchefers est la plus grande contributrice à ce gain.

En effet, la formulation de béton légers à partir de la fraction fine des mâchefers permet ainsi de fortement diminuer la contribution environnementale globale du procédé développé, car la simulation est réalisée en considérant un flux de production de béton primaire évité. Ce dernier, matériau le plus communément utilisé en construction, est produit à partir d'agrégats d'origine naturelle, du ciment et de l'eau. Le ciment le plus souvent utilisé est de type « ciment Portland ». Il constitue l'ingrédient principal du béton et nécessite une haute température lors de sa production (1200-1450 °C). Cela conduit au déploiement d'une quantité considérable d'énergie et à l'utilisation de nombreuses ressources pour la production du béton (Mohamad et al. 2022), en le remplaçant par un déchet cette énergie sera ainsi épargnée, ce qui générera un gain environnemental considérable.

MOTS-CLES

Ingénierie circulaire (recyclage ACV), Hydrométallurgie, Procédés de recyclage, Récupération de métaux, Mâchefers, Lixiviation, Béton

REFERENCES

- Blasenbauer, Dominik, et al. 2020. 'Legal Situation and Current Practice of Waste Incineration Bottom Ash Utilisation in Europe'. *Waste Management* 102 (February): 868–83. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.031>.
- Mohamad, Nabilla, et al. 2022. 'Environmental Impact of Cement Production and Solutions: A Review'. *Materials Today: Proceedings* 48: 741–46. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.212>.

Traitement de polluants gazeux en présence d'humidité « de la modélisation moléculaire au procédé »

Ioannis KARAMANIS^{1,2}, Mathieu MARCHAL², Ayoub DAOULI¹, Jean-Louis PAILLAUD³, **Hubert MONNIER²**, Michael BADAWI¹,

¹Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques, CNRS, Université de Lorraine, France

²Institut National de Recherche et de Sécurité, France

³Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS, Université de Haute-Alsace, France

hubert.monnier@inrs.fr

RESUME

L'objectif de ce travail est de trouver un matériau sélectif pour l'adsorption du NO et du CO en présence d'eau. La méthodologie utilisée s'est appuyée sur trois volets : (1) un *screening* de plusieurs médias adsorbants a été réalisé grâce à des calculs thermodynamiques de modélisation moléculaire, (2) le matériau le plus prometteur a été synthétisé et caractérisé, et (3) l'évaluation de son potentiel adsorbant a été effectué à partir de la détermination d'isothermes d'équilibre et de courbes de percée afin de proposer un dimensionnement du procédé. La faujasite Y partiellement échangée au nickel apparaît comme un sérieux candidat pour épurer des gaz comme l'air ambiant en extérieur ou en espace confiné, chargé en NO et CO, en présence d'eau avec la possibilité d'être réutilisée.

CONTEXTE

La qualité de l'air est une préoccupation environnementale majeure. La concentration de polluants, tels que le NO et le CO en extérieur comme en espace confinés (travaux BTP, garages, contrôles techniques, centres villes, etc.) doit être réduite car ces substances chimiques sont hautement toxiques et sont responsables de graves problèmes de santé (Gligorovski en 2018, IARC en 2014). Face à ce constat, l'adsorption gaz solide apparaît comme un procédé prometteur pour piéger le NO et le CO à la température ambiante. En effet, si la solution catalytique est souvent privilégiée, elle perd en crédibilité lorsque la température du matériau n'excède pas 200°C. Par ailleurs, ces polluants se situent souvent dans des atmosphères humides où l'eau peut rentrer en concurrence voire participer à la formation de co-produits toxiques ou nocifs. Il est donc primordial de trouver un matériaux adsorbant sélectif pour proposer un procédé efficace.

METHODOLOGIE ET RESULTATS

Le nombre de matériaux disponibles rend ce travail d'investigation, principalement expérimental, très chronophage. En effet, le choix des adsorbants s'effectue le plus souvent à partir de la mesure d'isotherme d'équilibre. Or de nos jours, la puissance de la modélisation moléculaire permet de réduire le nombre d'expériences en effectuant un *screening* de matériaux présélectionnés (Daouli en 2022 et Karamanis en 2023). L'outil DFT (*density functional theory*) a été utilisé pour effectuer un criblage sur la zéolithe faujasite Y et plusieurs cations divalents d'intérêt afin de déterminer l'enthalpie d'adsorption de chaque système gaz-solide (Fig. 1).

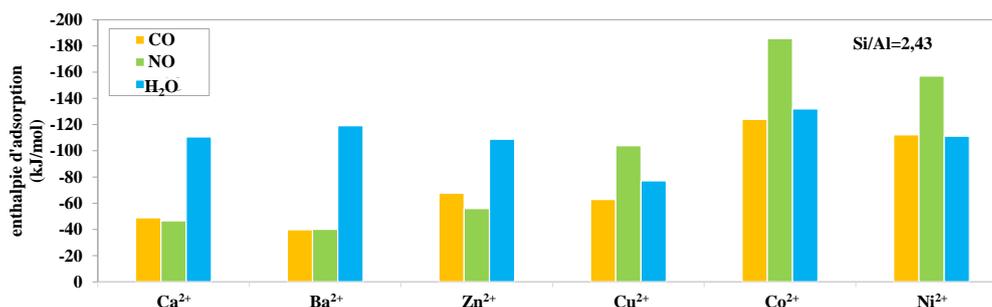


Fig 1 : Enthalpie d'adsorption (kJ/mol) calculée pour NO, CO et H₂O pour une faujasite Y (Si/Al=2,43)

La faujasite au nickel se comporte plus efficacement que les autres puisqu'elle montre une plus grande affinité pour le NO et le CO que pour l'eau. La faujasite au nickel a ensuite été préparée à partir d'un échange cationique en traitant la faujasite commerciale NaY (Si/Al=2,55) avec une solution de sel de nickel (Weidenthaler en 2000). Les analyses ICP OES et diffraction des rayons-X (DRX) sur poudre, réalisées sur la phase solide, ont permis de vérifier la structure cristalline et d'évaluer l'échange cationique. L'échange étant partiel, cette faujasite NiNaY a pour composition par maille élémentaire $\text{Ni}_{17}\text{Na}_{22}\text{Al}_{56}\text{Si}_{138}\text{O}_{384}$. La DRX a montré que la structure de la faujasite reste cristalline malgré le nombre d'échanges effectués. Enfin, les isothermes d'adsorption de CO, NO et H₂O ont été réalisées à trois températures (5, 25 et 35°C) afin d'atteindre l'enthalpie d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée (mmol/g), avec la méthode de Clausius-Clapeyron (Fig. 2).

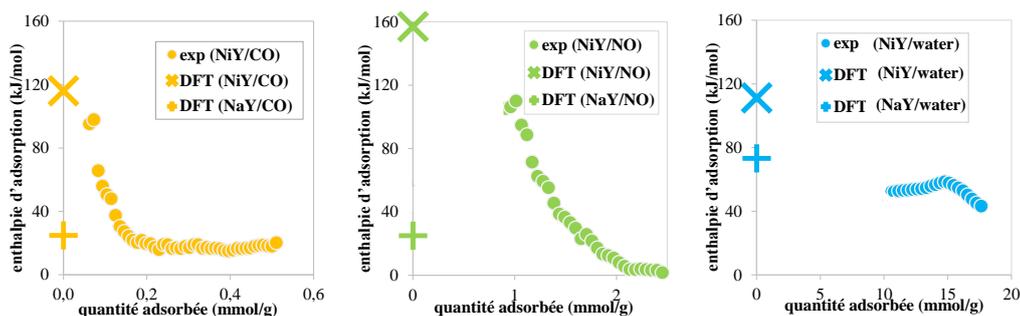


Fig. 2: Enthalpie d'adsorption de NO, CO et H₂O pour la faujasite NiNaY (Si/Al : 2.55) en fonction de la quantité de gaz adsorbé. La croix de couleur caractérise le calcul DFT à couverture nulle pour NiY et NaY.

Ce travail a validé les calculs DFT. Par ailleurs, la figure 2 permet d'observer qu'aux faibles pressions partielles, les molécules de gaz s'adsorbent préférentiellement sur les sites au nickel car l'énergie d'interaction y est très importante. Lorsque la quantité adsorbée augmente, l'enthalpie est plus faible car l'adsorption se produit soit sur les atomes de sodium soit sous la forme d'un processus de remplissage multicouche avec des interactions faibles entre les molécules de gaz. Enfin, les premières expériences en dynamique ont mis en exergue la présence de co-adsorption avec une compétition entre les gaz (présence de roll-up) lors de l'étude en mélange, ce qui montre toute la complexité de l'étude des mélanges en présence d'eau.

MOTS-CLES DU THEME

développement durable – maîtrise des risques industriels--environnement

MOTS-CLES LIBRES

méthodologie – santé – traitement de air - adsorption

REFERENCES

- Daouli, A., Hessou, E., Monnier, H., Dziurla M.-A., Hasnaoui, A., Maurin, G. and Badawi, M., 2022, Adsorption of NO, NO₂ and H₂O in divalent cation faujasite type zeolites: a density functional theory screening approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24, 15565-15578, doi.org/10.1039/D2CP00553K.
- Gligorovski, S. and Abbatt, J. P. D., 2018, An indoor chemical cocktail, *Science*, 359, 632–633, doi: 10.1126/science.aar6837.
- IARC, 2014, Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes.
- Karamanis, I., Daouli, A., Monnier, H., Dziurla, M.-A., Maurin, G. and Badawi, M., 2023, A systematic DFT screening of cationic faujasite-type zeolites for the adsorption of NO, NO₂ and H₂O. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 8 (9), 1165–1181, doi.org/10.1039/D3ME00044C.
- Weidenthaler, C., Schmidt, W., 2000. Thermal Stability and Thermal Transformations of Co²⁺- or Ni²⁺-Exchanged Zeolites A, X, and Y. *Chem. Mater.* 12, 3811–3820. https://doi.org/10.1021/cm0011312

À propos de l'intérêt à mesurer une énergie minimale d'inflammation «vraie» des gaz, des vapeurs et des poudres.

Benoît TRIBOUILLOY¹, Yannick OLLIER¹, Rim BEN-MOUSSA¹, Alexis VIGNES¹, Christophe.
PROUST^{1,2}.

¹*Direction Incendie Dispersion Explosion, Institut national de l'environnement industriel et des
risques (Ineris), France*

²*Unité mixte de recherche Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable, Université de
technologie de Compiègne (UTC), France*

benoit.tribouilloy@ineris.fr

RESUME

Alors qu'elle est une propriété fondamentale pour la compréhension du processus d'allumage des mélanges combustibles dans l'air dans des conditions ambiantes dans le cadre d'une analyse de risque contre les explosions industrielles (Essmann, 2019), l'énergie minimale d'inflammation (EMI) est un paramètre de sécurité non considéré, par les diverses réglementations, pour définir la dangerosité des gaz (y compris les vapeurs de liquides inflammables) contrairement aux limites d'inflammabilité, à la température d'auto-inflammation, à l'interstice expérimental maximal de sécurité (IEMS) sans oublier le point d'éclair pour les liquides (ISO/IEC 80079-20-1, 2017). Il l'est pourtant pour statuer sur la sensibilité d'un produit pulvérulent (poudre / poussière) vis-à-vis des sources d'allumage d'origine électrique, mécanique ou électrostatique et est déterminé par l'application de la méthode proposée par la norme (ISO/IEC 80079-20-2, 2016) via l'appareil « Mike 3 » (Fig.1). Seul l'organisme de normalisation américain (ASTM international) propose une méthode pour déterminer expérimentalement l'EMI des gaz (ASTM E582-21) contrairement au Comité Européen de Normalisation. Il est convenu que les gaz présentent une sensibilité élevée à l'inflammation (EMI inférieure à 1 mJ) contrairement aux poudres (EMI supérieure à 1 mJ) et qu'il n'est donc pas pertinent de déterminer leur EMI dans un contexte de prévention contre l'explosion (Britton et al., 2005). À cet argument s'ajoute les difficultés techniques à générer, contrôler et mesurer l'énergie des arcs électriques à basse énergie (environ 0,020 mJ pour l'hydrogène et 0,220 mJ pour le méthane). Ce raccourci n'est pas tenable car certains gaz tels que les amines, gaz halogénés ou partiellement halogénés sont considérés difficilement inflammables du fait d'une EMI supérieure à ce millijoule (14 mJ pour l'ammoniac, Nabert, K., 1990) voire beaucoup plus pour les fluides frigorigènes fluorés tel que le R1234yf (le 2,3,3,3-tetra fluoroprop-1-ene) dont l'EMI est de l'ordre du joule (Takizawa et al., 2009). Il semble donc nécessaire de classer les gaz vis-à-vis de leur sensibilité à s'enflammer en fonction de l'EMI au même titre que les poudres. Pour s'affranchir de cette mesure, la méthode alternative est de la calculer à partir de l'IEMS, paramètre normatif pour classer un gaz ou mélange de gaz (ISO/IEC 80079-20-1, 2017) dans les catégories IIA, IIB et IIC en l'assimilant à la distance minimale d'extinction de flamme (Kuchta, 1985). Pour se rapprocher d'une valeur juste d'énergie d'inflammation il est préférable de la mesurer directement, non pas sur la base de l'énergie stockée (E_s) dans un condensateur comme préconisé par les méthodes normalisées (équivalente à la moitié du produit du carré de la tension à ses bornes et de sa capacité), mais en calculant l'énergie réellement délivrée (E_d) entre les deux électrodes, situées dans le mélange combustible/air à tester, en intégrant le produit de la tension et du courant, mesurées, en fonction du temps durant la décharge du condensateur. Cette nouvelle approche et méthodologie expérimentale a été initiée depuis quelques années à l'Ineris par la conception d'un générateur d'arc électrique à énergie contrôlée (Proust, 2020) couvrant une gamme d'EMI allant du microjoule au joule. L'originalité de ce système d'allumage réside dans le contrôle de la fraction de l'énergie électrique stockée contribuant à la production de chaleur nécessaire à l'amorçage de l'inflammation du mélange gazeux, dont la finalité est d'atteindre une « vraie » EMI définie à partir de la mesure successive d'énergies délivrées sur différents mélanges gazeux combustible/air (Fig.2).

FIGURES



Fig. 1 appareil « Mike 3 »

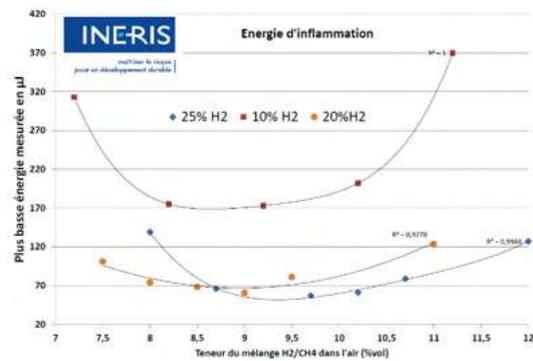


Fig.2.EMIs de mélanges hydrogène/méthane

MOTS-CLES DU THEME

Écosystèmes industriels, maîtrise des risques industriels.

MOTS-CLES LIBRES

Sécurité des procédés, inflammabilité des substances.

RÉFÉRENCES

Essmann, S., *Experimental investigation of the stochastic early flame propagation after ignition by a low-energy electrical discharge*, 2020, *Combustion and Flame* 211: 44–53, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.09.021>.

ISO/IEC 80079-20-1 :2017 - Atmosphères explosives - Partie 20-1: Caractéristiques des produits pour le classement des gaz et des vapeurs - Méthodes et données d'essai.

ISO/IEC 80079-20-2 :2016 - Atmosphères explosives - Partie 20-2: Caractéristiques des produits – Méthodes d'essai des poussières combustibles.

ASTM E582-21 (2021) Standard Test Method for Minimum Ignition Energy and Quenching Distance in Gaseous Mixtures.

Britton, L.G., The role of ASTM E27 methods in hazard assessment part II: flammability and ignitability, *AICHE Process Safety Progress*, 24 (2005)

Kuchta, J. M., *Investigation of Fire and Explosion Accidents in the Chemical, Mining, and Fuel Related Industries - A Manual*, U.S. Bureau of Mines Bulletin, 1980, 680.

Nabert, K.; Schön, G., *Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe*, 1990, Deutscher Eichverlag; Braunschweig (Pub.)

<https://www.chemsafe.ptb.de/>

Takizawa, K., *Quenching distance measurement of highly to mildly flammable compounds*, *Fire Safety Journal*, 2015, 71:58–68, <http://dx.doi.org/10.1016/j.firesaf.2014.11.013>

Proust C., A new technique to produce well controlled electrical sparks. Application to MIE measurements, 2020, 13th International symposium on hazards, prevention, and mitigation of industrial explosions (ISHPMIE).

Application du procédé d'attrition lixiviante au recyclage de matériaux de cathode des batteries lithium-ion

Tanguy DUSSON¹, Florent BOURGEOIS¹ et Laurent CASSAYRE¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, INPT, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

tanguy.dusson@toulouse-inp.fr

RESUME

Apparues sur le marché au début des années 90, les batteries lithium-ion remplacent graduellement depuis 40 ans les autres types de batteries. Intégrées dans différents dispositifs comme les véhicules électriques ou l'électronique portable, elles font partie des solutions clés pour une mobilité décarbonée. Pour 2025, une production annuelle mondiale de 600 GWh de batteries est attendue, dont 90 % utilisant la technologie lithium-ion. La forte inégalité de la répartition géographique des matières premières (lithium, nickel, cobalt, manganèse, graphite) nécessaires à leur élaboration et l'impact environnemental de leur extraction minière renforcent l'importance de développer des filières de recyclage des batteries usagées comme sources secondaires de production de ces métaux.

La voie pyrométallurgique est aujourd'hui la principale voie de recyclage des batteries Lithium-ion. Tout en assurant l'élimination des liants organiques, elle produit un concentré des métaux à forte valeur économique (Co, Ni, Cu), au détriment de certains éléments (ex. Al, Li) qui sont perdus dans les scories. L'hydrométallurgie est une alternative possible pour améliorer le taux et la sélectivité de récupération des métaux. La première étape du procédé hydrométallurgique consiste à lixivier les poudres issues d'un broyage fin ($< 100 \mu\text{m}$) des batteries dans un milieu acide afin de mettre en solution les métaux qu'elles contiennent. Différentes techniques séparatives (précipitation, extraction liquide-liquide) sont ensuite mises en œuvre pour récupérer sélectivement les métaux en solution. Enfin, des étapes de purification et de transformation permettent d'obtenir des produits valorisables. Les procédés industrialisés actuels, pyrométallurgiques et hydrométallurgiques, n'atteignent cependant pas les objectifs d'efficacité de récupération des composants métalliques des batteries lithium-ion fixés par la Commission Européenne à 65 % en 2025 et 70% en 2030.

Le présent travail est dédié à l'étape de lixiviation du traitement hydrométallurgique de la poudre de batteries usagées. La matière à dissoudre, appelée black mass (BM), est préparée par des étapes de prétraitement physique (broyage, pyrolyse, séparation de l'anode, etc.). L'option technologique retenue pour l'étape de mise en solution des métaux est celle de l'attrition-lixiviante, qui consiste à réaliser la dissolution de la BM dans un environnement attritif. L'intérêt de ce procédé est de rafraîchir l'état de surface des particules par élimination continue des dépôts de surface susceptibles de ralentir ou bloquer leur lixiviation. Le bien-fondé du procédé d'attrition-lixiviante a été démontré dans plusieurs contextes, dont celui de l'extraction du Cu d'un minerai de chalcopirite. La concomitance de l'attrition et de la lixiviation a permis d'extraire 80% du Cu du minerai, contre 10% par lixiviation seule (Dakkoune et al., 2023). Dans cet environnement réactif complexe, l'étude porte sur l'exploration des conditions opératoires nécessaires pour une dissolution sélective de certains éléments des batteries, en particulier le lithium.

Trois lots de 8 kg de BM industrielles sont étudiés dans ce travail. Ils diffèrent principalement par la composition chimique des batteries usagées (en particulier le ratio nickel/manganèse/cobalt). Ces lots ont tout d'abord été caractérisés en termes de composition élémentaire, de minéralogie et de propriétés des particules au moyen d'un large panel de méthodes analytiques et microscopiques de caractérisation. Dans un second temps, des essais de lixiviation des BM ont été réalisés avec de l'acide sulfurique, à température et pH contrôlés, dans un réacteur agité de 6 L, à des concentrations solides massiques entre 1% et 10%. Le suivi cinétique de la lixiviation est assuré par mesure en continu du volume d'acide consommé et analyse élémentaire d'échantillons de suspension prélevés en cours de réaction. La Figure 1 montre la consommation cumulée d'acide pendant la lixiviation des BM étudiées à une concentration de 1% massique. Les courbes cinétiques des 3 BM suivent toutes le même comportement, avec 2 régimes cinétiques significativement différents. Les consommations d'acide semblent à première vue différentes, mais il est prématuré de savoir si les différences observées sont significatives dans la mesure où la répétabilité des essais n'a pas encore été établie. Les Fig. 2.a et 2.b présentent les observations MEB avec un focus porté sur les particules sphériques d'oxydes métalliques constituant la matière active des cathodes des batteries lithium-ions.

Le travail à venir va porter sur la compréhension des mécanismes de dissolution de ces 3 BM, afin d'en identifier les facteurs influents et de rechercher des conditions qui favorisent la récupération sélective de métaux cibles, et en particulier celle du lithium, dans des conditions opératoires douces (température à 40°C, pH fixé à 1, molalité de H₂SO₄ diluée par 2 à 4). Un point d'attention de l'étude porte sur la teneur en graphite de la BM dans la mesure où cet élément nuit à la lixiviation et à la récupération des insolubles (Vanderbruggen et al., 2022). Cette teneur, qui varie considérablement selon les prétraitements en amont de la lixiviation, peut constituer jusque 25% de la BM en masse.

MOTS-CLES DU THEME

Hydrométallurgie, procédés de recyclage, ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable

MOTS-CLES LIBRES

Batteries Lithium-ion, mécanismes de lixiviation, sélectivité

FIGURES

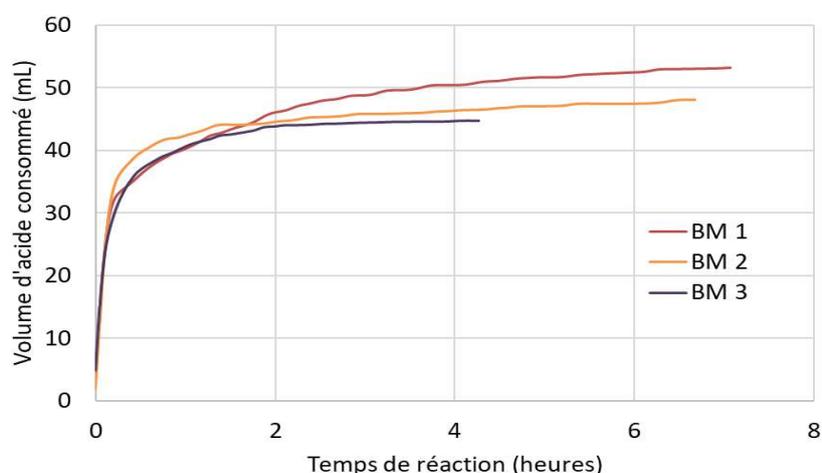


Fig. 1 – Suivi de la consommation d'acide sulfurique pendant la lixiviation de 3 lots de BM industrielles

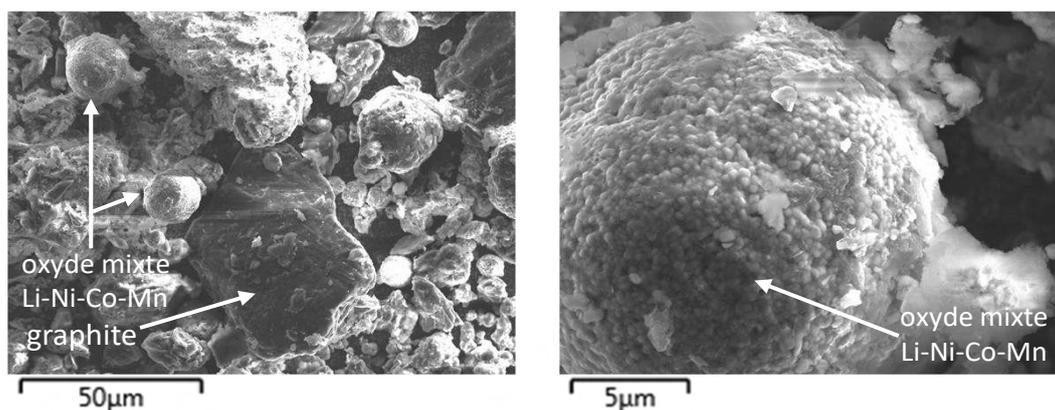


Fig. 2.a et Fig. 2.b – Micrographies MEB de la BM industrielle pour les grandissements a) 850x et b) 7 000x

REFERENCES

A. Dakkoune, F. Bourgeois, A. Po, C. Joulain, A. Hubau, S. Touzé, C. Julcour, A. G. Guezennec, et L. Cassayre, « Hydrometallurgical Processing of Chalcopyrite by Attrition-Aided Leaching », *ACS Eng. Au*, vol. 3, no 3, p. 195-209, 2023

A. Vanderbruggen, A. Salces, A. Ferreira, M. Rudolph, et R. Serna-Guerrero, « Improving Separation Efficiency in End-of-Life Lithium-Ion Batteries Flotation Using Attrition Pre-Treatment », *Minerals*, vol. 12, no 1, Art. no 1, 2022

Yan, SX., Jiang, YZ., Chen, XP. et al. Engineering classification recycling of spent lithium-ion batteries through pretreatment: a comprehensive review from laboratory to scale-up application. *Rare Met.* 43, 2024

Caractérisation expérimentale de l'inflammabilité et de l'explosivité de mélanges hybrides

E. Paillery¹, G. Binotto¹, B. Tribouilloy¹, O. Dufaud² et A. Vignes¹

¹INERIS, Direction Incendie, Dispersion, Explosion, Parc Technologique ALATA, BP 2, F-60550, Verneuil-en-Halatte, France

²Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000 Nancy, France

esteban.paillery@ineris.fr

RESUME

L'évaluation des risques d'inflammabilité et d'explosivité des substances chimiques (gaz, liquide, solide) est essentielle pour assurer la sécurité des procédés industriels. La Directive européenne 1999/92/CE, dite Directive ATEX encadre l'évaluation des risques liés aux atmosphères explosives, i.e. non seulement les risques d'explosion liés aux substances pures mais également liés aux mélanges hybrides, combinaisons de substances dans différents états de matière, tels que solides et gaz. Ces mélanges, bien que couramment rencontrés dans l'industrie, posent des défis importants en termes de caractérisation des risques d'inflammabilité et d'explosivité, principalement en raison du manque de normes expérimentales et d'une compréhension encore limitée de leur comportement spécifique. Par ailleurs, les incidents industriels impliquant des mélanges hybrides sont sous-documentés, ce qui peut être attribué à une sensibilisation insuffisante des acteurs de la prévention des risques.

Pour répondre au défi de la caractérisation de l'explosivité des mélanges hybrides, au niveau français, l'Ineris et le LRGP ont participé à deux campagnes inter-laboratoires internationales (e.g. [1]) et ont débuté la caractérisation complète de mélanges hybrides modèles. Par ailleurs, une étude sur les accidents impliquant des mélanges hybrides a également été menée afin d'identifier les mélanges prioritaires à caractériser pour la création d'une base de données dédiée aux mélanges hybrides.

La sphère d'explosion de 20 L, un outil classique normalisé conçu pour évaluer les dangers d'explosion de poussières, a été adaptée et testée afin de prendre en compte les spécificités relatives à l'évaluation des risques d'explosion de mélanges hybrides. La surpression maximale d'explosion (P_{max}) et la vitesse maximale de montée en pression (dp/dt_{max}) ont été mesurées pour plusieurs mélanges hybrides et des tendances spécifiques ont pu être mises en avant. Le travail réalisé a mis en lumière la nécessité de réduire le nombre de tests requis pour déterminer ces paramètres de sécurité. Les mélanges hybrides présentent en effet des synergies spécifiques, difficilement prévisibles de manière a priori, nécessitant un grand nombre de tests pour déterminer les maxima de sévérité d'explosion. Cette complexité et le coût élevé des ressources sont dus au nombre de combinaisons de concentrations possibles entre les combustibles et l'air. Une première approche visant à réduire le nombre de tests nécessaires est ainsi également proposé dans ce travail.

[1] S.H. Spitzer et al. 1st international round robin test on safety characteristics of hybrid mixtures, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Volume 81, February 2023, 104947

MOTS-CLES DU THEMES

Maîtrise des risques industriels et urbanisation.

MOTS-CLES LIBRES

Sécurité des procédés, Mélanges hybrides, Explosion, ATEX

Caractérisation hydrodynamique d'un Spinning Disc Reactor – Distribution de temps de séjour en fonction de l'état de surface du disque

Thibaut Triquet¹, Nathalie Di Miceli Raimondi¹, Alain Pontier¹ et Nathalie Le Sauze¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, IPS, Toulouse, France

thibaut.triquet@iut-tlse3.fr

RÉSUMÉ

Le génie des procédés joue un rôle essentiel dans la recherche de solutions innovantes pour la synthèse de produits chimiques et la mise en œuvre de procédés industriels plus efficaces et durables. Dans ce contexte, l'intensification des procédés est devenue un domaine de recherche clé visant à maximiser le rendement des réactions chimiques tout en minimisant la consommation énergétique, les déchets et sous-produits ou encore les coûts de production. De plus en plus, cette recherche vise à réduire drastiquement la taille des équipements afin de gagner en compacité mais également afin de pouvoir répondre favorablement à une demande émergente : les procédés embarqués. Ces procédés sont conçus pour être utilisés in situ et offrent plusieurs avantages, notamment l'efficacité, la flexibilité et la réduction des besoins en matière d'infrastructures, de logistique et de transport. Le passage d'un procédé classique à un procédé embarqué nécessite de relever plusieurs challenges. Pour y répondre, de nouvelles technologies de procédés innovants, où la force gravitationnelle est remplacée par la force centrifuge sont en développement. Les technologies HiGee (High Gravity Technology) font partie de ces procédés innovants intensifiés, dont le Spinning Disk Reactor (SDR).

Ce procédé centrifuge repose sur le principe d'un disque tournant à grande vitesse (entre 200 et 3000 rpm) alimenté par un débit de liquide. La force centrifuge permet la création d'un mélange extrêmement efficace, favorisant une distribution rapide et homogène des réactifs et une dispersion homogène dans la phase continue des produits formés [1]. Ces conditions de mélange extrême sont particulièrement adaptées aux réactions de précipitation ayant des temps caractéristiques courts. Les SDR sont également utilisés pour les réactions de polymérisation [2], production d'ingrédients pharmaceutiques actifs [3], cristallisation [4] ou encore la synthèse de nanoparticules [5]. Les études des SDR couvrent une large gamme d'applications, principalement dans le domaine de la précipitation, avec des études paramétriques (débits, concentration en réactif, vitesse de rotation, etc.) ou des modélisations/simulations sans validation expérimentale. L'optimisation du fonctionnement de ces appareils nécessite une étape de validation des résultats numériques afin de posséder une base de données fiables permettant de mieux comprendre l'influence de l'hydrodynamique sur l'efficacité de ces appareils en termes de mélange et de mécanisme réactionnel.

Ce projet vise à approfondir l'hydrodynamique spécifique des SDR en déterminant la distribution des temps de séjour (DTS), à partir d'une méthodologie élaborée par un partenaire scientifique du projet [6] et via une visualisation des écoulements à l'aide d'un traceur coloré. Les expériences sont conduites selon le schéma présenté dans la Figure 1. Initialement, le liquide est acheminé vers un réservoir intermédiaire au moyen d'une pompe péristaltique. Ensuite, le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre électromagnétique et ajusté grâce à une vanne pointeau. Un niveau constant est maintenu par un système de trop-plein afin d'assurer que toute la canalisation d'alimentation du SDR soit remplie, et le débit est régité par un écoulement gravitaire. Par la suite, le liquide (de l'eau dans ce cas-ci) est dirigé vers le SDR, et est alimenté à 8 mm du centre du disque. Sous l'effet de la force centrifuge, le liquide est propulsé vers les parois du SDR, puis récupéré à sa base pour être renvoyé vers un réservoir de stockage. La DTS est mesurée en utilisant une sonde de conductivité placée à l'extrémité du disque pour garantir un contact maximal entre la sortie liquide et la sonde. La DTS sera déterminée pour divers états de surface des disques (lisses ou à rainurés), différentes tailles de disques (5, 10 et 15 cm de diamètre), une gamme de débits variée (de 5 à 40 L/h), diverses méthodes d'injection de traceurs salins (NaCl, injection impulsion ou échelon), et différentes hauteurs d'alimentation en liquide. L'étude de visualisation est réalisée en utilisant un traceur coloré (type fluorescéine ou bleu de méthylène) et sera réalisée en faisant varier les mêmes paramètres que l'étude de DTS (débits d'alimentation, diamètre de disque, état de surface des disques...). Ces études visent à obtenir des données préliminaires pour mieux comprendre les temps caractéristiques de réaction, en vue de réaliser ultérieurement une réaction de minéralisation du CO₂.

MOTS-CLES DU THEME : ÉCOSYSTEMES INDUSTRIELS

Intensification

MOTS-CLES LIBRES

SDR, High Gravity (HiGee) Technology, DTS, intensification mélange, hydrodynamique

FIGURES

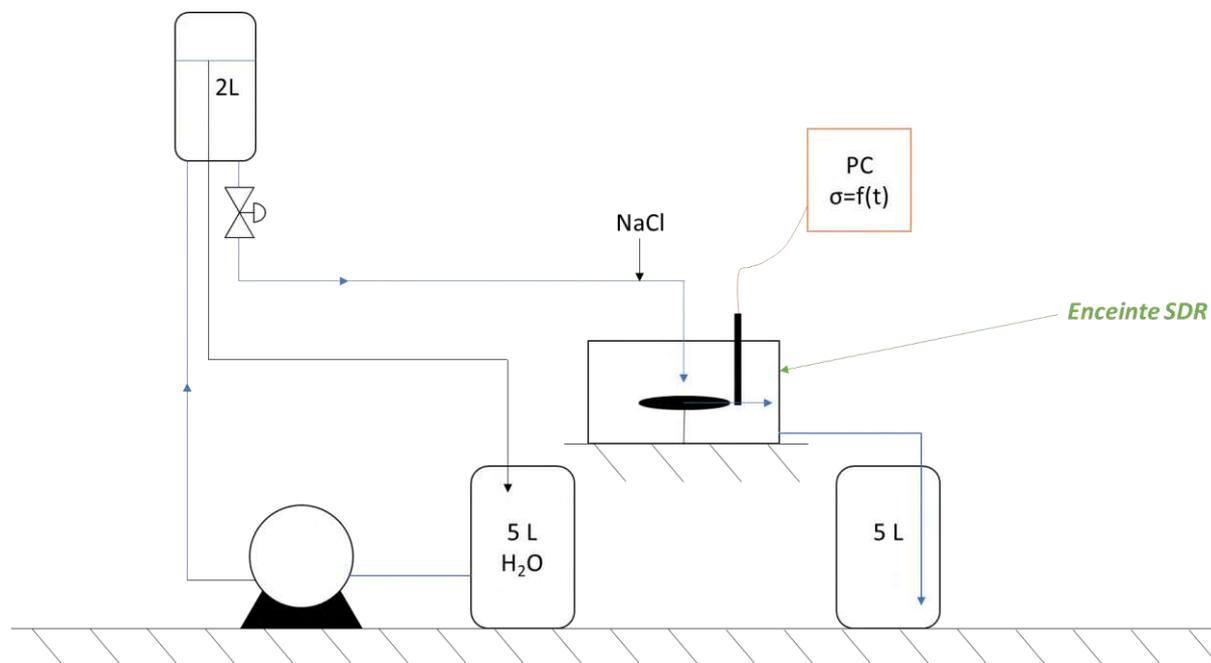


Fig. 1. Schéma de l'installation de SDR du LGC

REFERENCES

- [1] K. Boodhoo et A. Harvey, *Process Intensification for Green Chemistry*, John Wiley & Sons, 2013, pp. 59-90.
- [2] K. Boodhoo et R. Jachuck, «Process intensification: spinning disk reactor for styrene polymerisation,» *App. Therm. Eng.*, vol. 20, n° 112, pp. 1127-1146, 2000.
- [3] P. Oxley et C. Brechtelsbauer, «Evaluation of spinning disk reactor technology for the manufacture of pharmaceuticals,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n° 17, pp. 2175-2182, 2000.
- [4] P. Hetherington, *PROCESS INTENSIFICATION: A STUDY OF CALCIUM CARBONATE PRECIPITATION METHODS ON A SPINNING DISK REACTOR*, Newcastle: Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Science Agriculture and Engineering of the University of Newcastle upon Tyne , 2006.
- [5] A. Adamu, F. Russo Abegão et K. Boodhoo, «Solvent-free synthesis of nanostructured TiO₂ in a continuous flow spinning disc reactor for application to photocatalytic reduction of CO₂,» *Tetrahedron Green Chem*, vol. 1, p. 100007, 2023.
- [6] S. Mohammadi et K. Boodhoo, «Online conductivity measurement of residence time distribution of thin film flow in the spinning disc reactor,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. 1 sur 2207-208, pp. 885-894, 2012.

Conception de procédés de transformation de la biomasse dans leur contexte sociotechnique : une revue de la littérature

Juliana SERNA et Violaine ATHES

Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, France

juliana.serna-rodas@inrae.fr

RESUME

Ce travail présente une revue de la littérature sur la manière dont la communauté scientifique a abordé la conception des processus de transformation de la biomasse, en tenant compte du contexte sociotechnique, comprenant les acteurs de la transformation et la manière dont ils se coordonnent. Les approches méthodologiques les plus utilisées sont présentées, ainsi que les axes de recherche possibles pour le futur.

Introduction

La bioéconomie et l'économie circulaire émergent comme des paradigmes prometteurs pour relever le défi du développement durable. Dans ce contexte, l'industrie chimique innove dans ses méthodes de production pour générer des produits biosourcés, des bioprocédés performants et faire émerger de nouvelles chaînes de valeur. Le défi n'est pas seulement de mettre à disposition des technologies plus efficaces, mais aussi d'organiser la production de manière à répondre aux problèmes sociaux et environnementaux.

Pour y parvenir, il est important d'appréhender le concept du système sociotechnique, qui peut être défini comme un cadre où les éléments technologiques et sociaux sont interdépendants et doivent être pris en compte simultanément (Geels, 2004). Les procédés de transformation de la biomasse peuvent être considérés comme une catégorie spécifique de système sociotechnique. Étant donné que la biomasse est une ressource décentralisée, sa transformation implique la collaboration de différents acteurs, qui utilisent différentes technologies pour produire, transporter et consommer.

Dans cette optique, cette étude examine, à travers une revue de la littérature, dans quelle mesure la communauté scientifique a abordé le défi de concevoir des procédés de transformation de la biomasse en tenant compte du contexte sociotechnique. Elle met également en évidence les lacunes de la littérature et décrit les défis à relever par les chercheurs dans ce domaine.

Méthodologie

Une recherche a été effectuée dans la base de données SCOPUS avec l'équation bibliographique suivante :

TITRE-ABS-CLÉ (socio-technical* OR sociotechnical*) ET TITRE-ABS-CLÉ (biotechnolog* OR bioéconom* OR bio-based* OR biorefiner* OR bioprocess* OR "biological process*" OR "food process*" OR "Food supply chain")

Initialement, 145 publications ont été identifiées. Une sélection a été effectuée en retirant les publications axées sur des sujets hors du champ d'intérêt (comme les secteurs de la médecine et de la biologie synthétique), ce qui a abouti à 59 publications pertinentes pour la revue, qui abordent les thèmes suivants : bioprocédés, bioraffinerie, produits à base de biomasse et chaînes de valeur à base de biomasse dans le contexte sociotechnique et en relation avec la durabilité.

Résultats

Les thèmes de ces publications sont analysés en fonction de l'échelle physique (molécules, opérations unitaires, procédés, bioraffineries et chaînes de valeur), des acteurs impliqués (producteur unique, producteur et client, réseau d'acteurs, réseau d'acteurs et acteurs publics) (Figure 1). De plus, les méthodologies de recherche utilisées dans les articles sont également identifiées.

Les principaux résultats de cette analyse sont les suivants :

- Une grande partie des articles se focalise sur l'analyse théorique du système sociotechnique à travers des revues bibliographiques et des propositions de cadres méthodologiques de conception (exemple : Cerca et al., 2022).

- Dans les articles explorés, quatre étapes pour la conception du système sociotechnique ont été identifiées : diagnostic, génération d'alternatives de conception, évaluation ou modélisation, sélection ou décision.
- Une grande partie des articles analysés se concentrent sur l'étape de diagnostic du système à travers des consultations avec les acteurs (Malkamäki et al., 2022)) et l'évaluation du système en utilisant des cadres d'évaluation tels que l'analyse du cycle de vie (Mukherjee et al., 2020).
- La modélisation du système et la génération d'alternatives de conception sont également abordées mais dans une moindre mesure. Certains modèles utilisent la simulation multi-agents (Wenger et al., 2024) et la génération d'alternatives de conception à travers des méthodes participatives de prospective (Bijon et al., 2023).

L'état de l'art démontre que la plupart des approches adoptées sont principalement théoriques et exploratoires, avec l'application de méthodes spécifiques dans des cas d'étude particuliers. Cependant, il est toujours impératif de développer des méthodologies de conception holistiques permettant d'analyser simultanément les sous-systèmes techniques et sociaux. De plus, il est essentiel de considérer et de modéliser la nature dynamique et évolutive des systèmes sociotechniques.

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire, développement durable, environnement

MOTS-CLES LIBRES

Innovations en génie des procédés, revue bibliographique, système sociotechnique, conception de bioprocédés, transformation de la biomasse

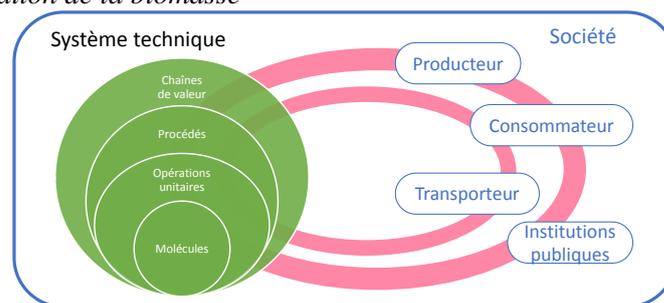


Fig. 1. Eléments du cadre d'analyse : système sociotechnique

REFERENCES

- Bijon, N., Wassenaar, T., Vinches, M., Dechesne, M., & Junqua, G. (2023). Simulating 'step zero'. Empirical lessons for engaging stakeholder dialogue on collective management of organic waste. *Journal of Cleaner Production*, 425, 139029. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139029>
- Cerca, M., Sosa, A., Gusciute, E., & Murphy, F. (2022). Strategic planning of bio-based supply chains : Unlocking bottlenecks and incorporating social sustainability into biorefinery systems. *Sustainable Production and Consumption*, 34, 219- 232. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.09.013>
- Geels, F. W. (2004). From sectoral systems of innovation to socio-technical systems : Insights about dynamics and change from sociology and institutional theory. *Research policy*, 33(6- 7), 897- 920.
- Malkamäki, A., Korhonen, J. E., Berghäll, S., Berg Rustas, C., Bernö, H., Carreira, A., D'Amato, D., Dobrovolsky, A., Giertliová, B., Holmgren, S., Mark-Herbert, C., Masiero, M., Nagy, E., Navrátilová, L., Pülzl, H., Ranacher, L., Secco, L., Suomala, T., Toppinen, A., ... Zellweger, J. (2022). Public perceptions of using forests to fuel the European bioeconomy : Findings from eight university cities. *Forest Policy and Economics*, 140, 102749. <https://doi.org/10.1016/j.forpol.2022.102749>
- Mukherjee, S., Sharma, P. K., & Kumar, M. (2020). Chapter 16 - Bioeconomy and environmental sustainability : A social, political, and scientific nexus framework for life-cycle sustainability assessment. In R. Katakai, A. Pandey, S. K. Khanal, & D. Pant (Éds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (p. 373- 397). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64309-4.00016-7>
- Wenger, J., Jäger, G., Näyhä, A., Plakolb, S., Krassnitzer, P. E., & Stern, T. (2024). Exploring potential diffusion pathways of biorefinery innovations—An agent-based simulation approach for facilitating shared value creation. *Business Strategy and the Environment*, n/a(n/a). <https://doi.org/10.1002/bse.3671>

Développement d'un procédé hydrométallurgique pour la valorisation du zinc depuis *Noccaea caerulescens* provenant de sites et sols pollués

Wen XUAN¹, Julien JACQUET^{2,3}, Etienne DIEMER², Hatem MOUSSA¹, Baptiste LAUBIE^{1,2}
et Marie-Odile SIMONNOT¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France.

² Econick, France.

³ Université de Lorraine, INRAE, LSE, France.

wen.xuan@univ-lorraine.fr

INTRODUCTION

L'intensification des activités industrielles et agricoles tout au long du XX^e siècle a entraîné une hausse significative des concentrations en zinc (Zn) dans les sols, provoquant ainsi une expansion des surfaces contaminées. Par la phytoextraction, il est désormais possible de récupérer le Zn à partir de deux plantes notamment, *Noccaea caerulescens* et *Sedum plumbizincicola*, reconnues pour leurs capacités exceptionnelles d'hyperaccumulation (par Reeves, R en 2001 et Hu, P en 2015).

S. plumbizincicola est connue pour ses capacités d'hyperaccumulation du cadmium (Cd), et du zinc et d'accumulation du plomb (Pb) tandis que *N. caerulescens* est une hyperaccumulatrice du zinc, du cadmium, du plomb et du nickel (Ni). Un procédé hydrométallurgique innovant a été développé par Hazotte, C en 2017 pour récupérer le Zn et le Cd à partir de *N. caerulescens*. Ce procédé repose sur plusieurs étapes, notamment la combustion de la biomasse, le lavage des cendres, la lixiviation acide, et enfin la cémentation.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Entre 2021 et 2022, plusieurs campagnes de terrain ont été menées dans le quart nord-est de la France dans un contexte d'agromine du Zn. La robustesse du procédé de récupération du Zn a été évaluée pour différentes modalités de culture et populations de *N. caerulescens*. Initialement, le procédé hydrométallurgique a été rigoureusement appliqué pour chaque lot de biomasse récolté. Les résultats de cette étude ont révélé que l'une des populations de *N. caerulescens*, originaire du massif des Vosges, a accumulé le plus de Zn, jusqu'à environ 1% massique, après une monoculture de 11 mois. Par la suite, cette population a été sélectionnée pour poursuivre le développement du procédé de récupération du Zn.

RÉSULTATS

En raison de la faible teneur en Cd de cette population, l'étape de cémentation n'était plus nécessaire. En outre, la lixiviation en milieu alcalin (NaOH, 6 mol L⁻¹) a démontré une meilleure sélectivité par rapport à la lixiviation acide. À un pH de 11,5 après l'ajout de l'acide nitrique (65% massique HNO₃), la quasi-totalité du Zn contenu dans le jus de lixiviation peut être précipitée. Le précipité peut être purifié par le lavage à l'eau.

La figure 1 représente le schéma de procédé global développé par l'ensemble de ces travaux. Ce procédé permet d'obtenir d'un produit de zinc qui contient aussi du sodium (Na), du potassium (K), de l'aluminium (Al) et du silicium (Si) (7,4% Zn avec 25,2 % Na, 1,3 % K, 0,37 % Al et 1,69 % Si massique). Après le lavage, la teneur en Na peut être baissée de manière significative, mais l'Al et le Si sont concentrés dans le précipité. Le précipité final après le lavage à l'eau contient 21,28 % Zn avec 10,71 % Na, 1,48 % K, 1,20 % Al et 4,78 % Si massique.

CONCLUSION

Ce travail prouve qu'il est possible d'obtenir un produit de zinc à 21 % massique à partir de la plante hyperaccumulatrice *Noccaea caerulescens* par voie hydrométallurgique. Il est nécessaire de continuer les travaux pour séparer le zinc de l'aluminium et du silicium.

MOTS-CLÉS DU THÈME

environnement, hydroméallurgie, procédés de recyclage

MOTS-CLÉS LIBRES

Phytoextraction, zinc, agromine

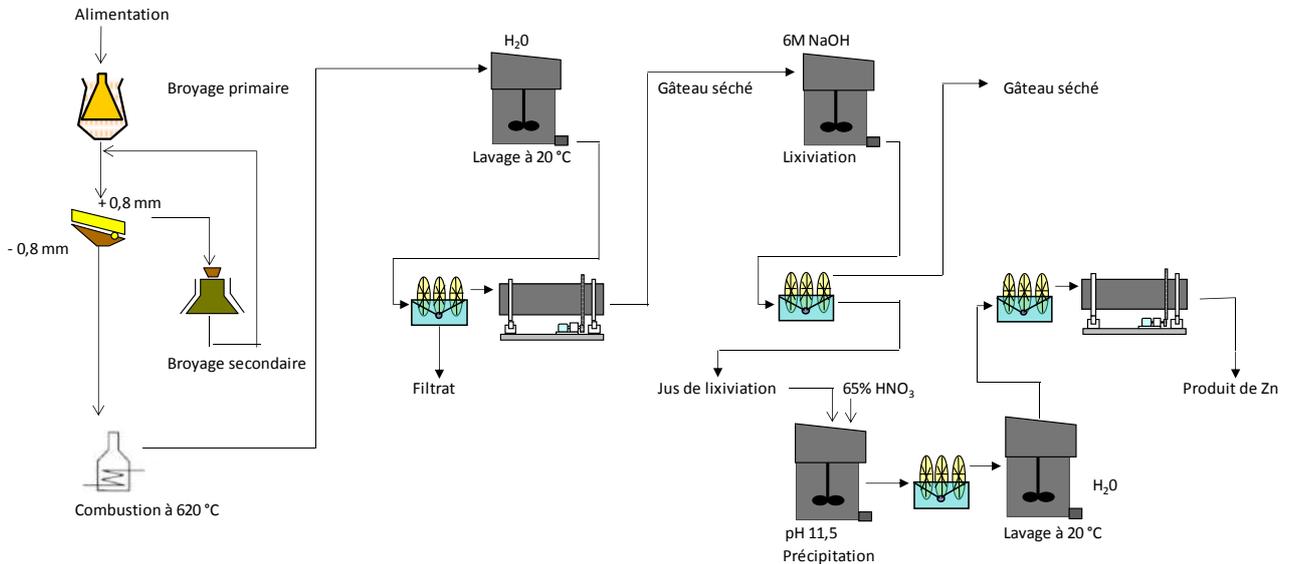


Fig. 1. Proposition d'un procédé hydroméallurgique pour la valorisation du zinc depuis *Noccaea caerulea*

RÉFÉRENCES

- Hazotte, C., Laubie, B., Rees, F., Morel, J.L. and Simonnot, M.O., 2017, A novel process to recover cadmium and zinc from the hyperaccumulator plant *Noccaea caerulea*, *Hydrometallurgy* 174:56-65, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.09.012>
- Hu, P., Wang, Y., Przybyłowicz, W.J., Li, Z., Barnabas, A., Wu, L., Luo, Y. and Mesjasz-Przybyłowicz, J., 2015. Elemental distribution by cryo-micro-PIXE in the zinc and cadmium hyperaccumulator *Sedum plumbizincicola* grown naturally, *Plant and Soil* 388:267–282. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2321-4>
- Reeves, R.D., Schwartz, C., Morel, J.L. and Edmondson, J., 2001. Distribution and Metal-Accumulating Behavior of *Thlaspi caerulea* and Associated Metallophytes in France, *Int. J. Phytorem.* 3:145–172, <https://doi.org/10.1080/15226510108500054>

Développement d'un procédé plasma à pression atmosphérique pour le dépôt de revêtements promoteurs d'adhérence sur des substrats granulaires.

Cédric GUYON¹, Irène BACQUET^{1,2}, Marc YONGER², Michael TATOULIAN¹

¹*Institut de Recherche de Chimie Paris, Chimie ParisTech - PSL Research University, France*

²*Saint-Gobain Research Paris, Aubervilliers, France*

cedric.guyon@chimieparistech.psl.eu

RÉSUMÉ

Les matériaux composites sont des matériaux à haute performance. Ils impliquent des interfaces entre des phases organiques et non organiques, sur lesquelles dépendent les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau. Les défaillances matérielles surviennent souvent au niveau de l'interface renforcée/matrice. Pour surmonter ce problème, un certain nombre de traitements de surface chimiques et physiques pour les assemblages ont été développés ces dernières années. En raison des inconvénients liés aux traitements de surface humides (toxicité, réglementations...), et lorsque cela est possible, dans les processus industriels, les traitements de surface à sec sont préférés pour modifier la surface des matériaux (verre, polymères...). Il est donc important d'évaluer une substitution des processus liquides existants, en tenant compte des modifications des réglementations REACH connues à ce jour et s'intégrant parfaitement dans un processus industriel continu. Le traitement plasma est donc une solution intéressante car il offre une modification de surface plus stable et durable que toute autre méthode. Cette technique, qui peut être adaptée à des substrats de formes complexes, permet une grande variété de modifications de surface : gravure, greffage de fonctions réactives sur quelques Å (fonctionnalisation). Le plasma peut également assurer le dépôt de couches inorganiques/organiques de chimie et de structure contrôlées sur une épaisseur de quelques nm, par polymérisation radicalaire sous plasma (PECVD). Cependant, le traitement plasma conventionnel présente plusieurs inconvénients tels que le vide (interruption des lignes d'assemblage pendant plusieurs heures) et la limitation de la taille des pièces traitées. L'une des solutions actuellement développées pour surmonter ces inconvénients est l'utilisation du plasma à pression atmosphérique. Par conséquent, les particules ont été traitées avec un jet de plasma à pression atmosphérique développé en partenariat avec la PME AcXys. Les substrats 3D ont été fonctionnalisés avec des groupement amine pour améliorer l'adhérence avec les résines (phases organiques). Les paramètres du procédé plasma ont été évalués pour optimiser l'homogénéité des traitements et l'efficacité du revêtement pour améliorer l'adhérence.

La caractérisation des traitements effectués repose sur des titrages chimiques, permettant la quantification des amines greffées, des analyses XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), OES (Spectroscopies d'émission optique) ainsi que MS (Spectrométrie de masse) afin de caractériser le procédé et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la fragmentation des précurseurs et la composition chimique des couches déposées.

Enfin, des tests d'adhésion sur les 2 substrats ont été mis en place pour évaluer l'efficacité des traitements plasma pour l'amélioration de l'adhésion.

MOTS-CLES DU THEME

Maîtrise des risques industriels et urbanisation, environnement

MOTS-CLES LIBRES

Procédés Plasma à pression atmosphérique, traitements de grains, adhérence, fonctionnalisation de surface

FIGURES

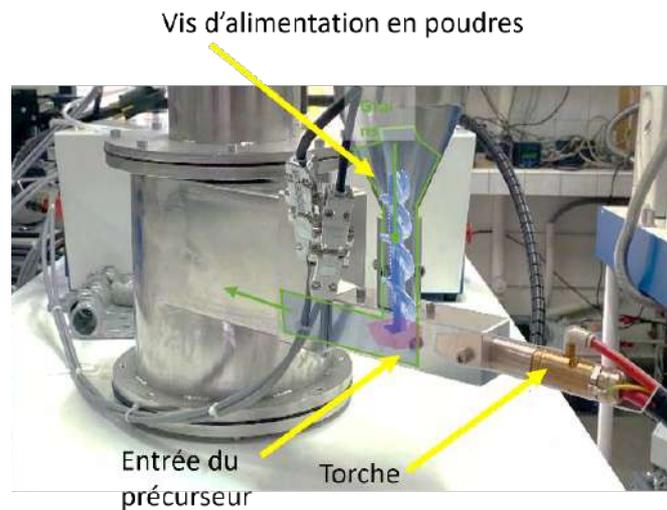


Fig. 1. Procédé plasma pour le traitement de grains

RÉFÉRENCES

- 1- Morand, G. *et al.* Investigation of 3-aminopropyltrimethoxysilane for direct deposition of thin films containing primary amine groups by open-air plasma jets. *Plasma Processes and Polymers*, doi:10.1002/ppap.202200047 (2022).
- 2- Rao, X., Hassan, A. A., Guyon, C., Ognier, S. & Tatoulian, M. Plasma deposited high density amines on surface using (3-aminopropyl)triethoxysilane for assembling particles at near-nano size. *Materials Chemistry and Physics* **240**,

Développement de procédés low-tech pour la production de nickel à partir de plantes hyperaccumulatrices dans un contexte tropical

Clémence PINCHAUX^{1,2}, Claire HAZOTTE², Baptiste LAUBIE^{1,2} et Marie-Odile SIMONNOT¹

¹ *Laboratoire Réaction Génie des Procédés, Université de Lorraine et CNRS, France*

² *ECONICK, France*

clemence.pinchaux@univ-lorraine.fr

RESUME

L'exploitation minière du nickel est à l'origine de nombreux problèmes environnementaux. En effet, elle nécessite beaucoup d'énergie pour extraire et traiter le minerai. Cela contribue au réchauffement climatique, avec 7,64 g de CO₂-équivalent émis par kilogramme de nickel de classe 1 produit (par Mistry, M et al. en 2016). De plus, elle entraîne la déforestation, l'érosion des sols et la dispersion de poussières métalliques, nuisant à la biodiversité et à la santé des populations locales (par Novethic en 2016). Par ailleurs, les ressources en nickel exploitables par les procédés miniers traditionnels s'amenuisent alors que la demande en nickel augmente. Il est donc souhaitable de trouver de nouvelles ressources en nickel et de développer des procédés de production du nickel plus respectueux de l'environnement. Les low-tech sont un bon exemple de procédés plus respectueux de l'environnement puisqu'elles s'appuient sur les valeurs suivantes, durabilité, usage de ressources abondantes et renouvelables, dé-machinisation et économie d'énergie (par Bloquel, L. en 2022).

L'agromine est née de la volonté de concilier production de métaux et respect de l'environnement. En exploitant la capacité de certaines plantes hyperaccumulatrices à extraire le nickel du sol, l'agromine vise à cultiver ces plantes sur les sols ultramafiques (riches en nickel) ou sur des stériles miniers, puis à extraire le nickel qui s'est accumulé dans leurs parties aériennes. Des études antérieures ont montré qu'il était possible d'extraire le nickel en brûlant les plantes, puis en lixiviant les cendres obtenues, et en mettant en œuvre des étapes de précipitation/purification (par Barbaroux, R. en 2012). Les recherches se sont surtout focalisées sur le traitement hydrométallurgique de plantes de la famille des Brassicacées cultivées en climat tempéré, le plus souvent dans les Balkans, contenant environ 1% massique de nickel dans leurs tissus.

L'objectif de cette recherche est de développer un procédé permettant de produire un composé hautement concentré en nickel à partir des plantes hyperaccumulatrices de la famille des Violacées, cultivés en climat tropical. Ainsi, ce procédé doit répondre aux critères de la low-tech autant que possible et être réalisable dans un contexte tropical.

La méthode envisagée est de sécher en champ les plantes, puis de les broyer, de lixivier le broyat et enfin de récupérer le nickel dans le lixiviat.

La première étape de la recherche est l'optimisation de l'extraction du nickel par lixiviation. Plusieurs paramètres sont à étudier pour optimiser la lixiviation c'est-à-dire avoir le plus haut rendement d'extraction du nickel et la concentration la plus élevée possible en nickel dans le lixiviat. Des expérimentations sont en cours pour étudier les effets de la granulométrie du broyat, du rapport solide/liquide lors de la lixiviation et de la température sur ce rendement d'extraction. Il est envisagé d'utiliser de l'acide pour diminuer le pH de la solution de lixiviation et ainsi d'augmenter le rendement d'extraction. Les rendements d'extraction ainsi que les concentrations en nickel et autres éléments sont déterminés par spectrométrie à plasma à couplage inductif.

La deuxième étape de la recherche sera centrée sur la récupération du nickel dans le lixiviat. La précipitation sélective sous forme d'hydroxyde ou de carbonate n'est pas possible directement sur le lixiviat car le nickel est fortement complexé à des ligands organiques. Il faut donc soit utiliser un complexant fort, soit dégrader la matière organique chimiquement ou biologiquement avant de réaliser la précipitation. Enfin, il faudra développer le procédé de production du nickel à grande échelle sur site en respectant autant que possible les principes de la low-tech.

Cette recherche vise à développer un procédé efficace pour produire un concentré de nickel à partir de plantes hyperaccumulatrices, en accord avec les principes de la low-tech. Les résultats obtenus contribueront à ouvrir de nouvelles perspectives pour une production plus responsable de nickel, en harmonie avec les impératifs environnementaux actuels.

MOTS CLES DU THEME

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, environnement, hydrométallurgie

MOTS CLES LIBRES

Agromine, nickel, procédés low-tech

REFERENCES

Bloquel, M., Bonjean, A.C., Fangeat, E., Marry, S., Forget, A., Fustec, A., Habe, C., Jaeger, R., Moiroud, L., Goodwillmanagement et Chabot, L. État des lieux et perspectives des démarches « low-tech ». Synthèse, 2020, 13 p., <https://librairie.ademe.fr/consommer-autrement/5421-demarches-low-tech.html>

Barbaroux, R., Plasari, E., Mercier, G., Simonnot, M.O., Morel, J.L. et Blais, J.F., 2012. A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant Alyssum murale. Sci. Total Environ. 423, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.063>

Mistry, M., Gediga, J., Boonzaier, S., 2016. Life cycle assessment of nickel products. Int. J. Life Cycle Assess. 21, 1559–1572. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1085-x>

Novethic, 2016. En Nouvelle-Calédonie, la biodiversité sacrifiée sur l'autel du nickel [WWW Document]. <https://www.novethic.fr/actualite/environnement/biodiversite/isr-rse/en-nouvelle-caledonie-la-biodiversite-scarifiee-sur-l-autel-du-nickel-144091.html> (accessed 2.8.24).

Étude expérimentale des potentiels effets chimiques sur le colmatage d'un filtre en conditions d'accidents APRP et AG

Mtoilibou KEYMOON^{1,2}, Coralie LE MAOUT ALVAREZ¹, William LE SAUX¹, Laurent CANTREL¹
et Marie-Odile SIMONNOT²

¹ IRSN, PSN-RES/SEREX/L2EC, France

² LRGP, Université de Lorraine, CNRS, France

Mtoilibou-abdallah.keymoon@irsn.fr

RÉSUMÉ

Contexte général

En cas d'un Accident de Perte de Réfrigérant Primaire (APRP) avec une brèche sur le circuit primaire d'un réacteur nucléaire, des mesures existent pour gérer un tel accident dit de dimensionnement. Les barres de contrôle sont insérées pour interrompre les réactions de fission, et le système d'injection de sécurité (RIS) est activé pour injecter de l'eau borée et refroidir le cœur du réacteur. Lorsque la pression dans le bâtiment réacteur (BR) augmente, le système d'aspersion (EAS) est déclenché pour pulvériser une solution alcaline dans le BR, visant à réduire la pression et la température et rabattre les iodes volatils.

Suite au jet de vapeur à la brèche conduisant à la dépressurisation du circuit primaire (155 bars), des débris sont générés, certains pouvant atteindre les filtres RIS-EAS des puisards situés en bas de l'enceinte de confinement, entraînant un risque potentiel de colmatage. La présence de ces débris en conditions APRP peut entraîner la formation de précipités, augmentant le risque de colmatage du filtre, également appelé "colmatage chimique". La formation de précipités/gels dans le lit fibreux est attribuée à la présence en solution d'espèces chimiques libérées par la dissolution partielle des isolants et la corrosion des surfaces métalliques, rendant cette contribution chimique complexe à évaluer.

L'objectif de cette recherche est d'analyser les effets chimiques, les paramètres influents et leur impact sur la perte de charge des filtres de puisards en cas d'APRP et d'Accidents Graves (AG). Une méthodologie en trois axes a été développée, comprenant une approche statique pour la dissolution et la formation de précipités, une approche dynamique pour mesurer la perte de charge des filtres à l'échelle semi-pilote, et l'utilisation d'outils de calcul géochimiques à l'équilibre (CHESS) pour assurer la cohérence entre les résultats expérimentaux et les prédictions.

Méthodologie

Des expériences de dissolution et de réactivité ont été menées en utilisant des réacteurs en verre à double paroi d'un volume d'un litre (Fig. 1), au sein d'une solution contenant $H_3BO_3/NaOH$, avec deux concentrations distinctes. Les tests ont été réalisés dans deux conditions différentes : les conditions EPR^a (H_3BO_3 à 140 mM et NaOH à 15 mM) à un pH de 7,5, et les conditions REP^b 1300 MWe (H_3BO_3 à 309 mM, NaOH à 64 mM et Borax à 10 mM) à un pH de 7,77 à des températures de 40,60 et 80 °C. Les quantités de silicium, de calcium et de zinc libérées par les débris ont été mesurées par ICP-AES. Afin d'évaluer la réactivité de ces éléments, des essais ont été effectués à partir de solutions modèles à 60 °C pendant une période allant de 24 à 48 heures. Des éléments tels que le fer et le césium (en cas d'AG) ont été inclus dans cette étude. Les solutions précipitées ont ensuite été filtrées sur Büchner. Le précipité une fois séché (à l'étuve à 60 °C), il est caractérisé par IRTF-ATR, MEB-EDX, DRX, DRS et Tof-SIMS. Parallèlement, une simulation des essais a été entreprise pour faciliter l'identification des précipités et évaluer la cohérence entre les résultats expérimentaux et les simulations à l'aide du logiciel CHESS.

^a EPR : Evolutionary Power Reactor

^b REP : Réacteur à Eau sous Pression

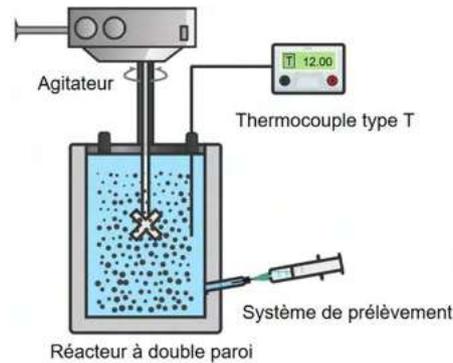


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental

Résultats

Les essais de dissolution des débris provenant des puisards ont révélé que la source prédominante de silicium est principalement attribuée aux isolants fibreux, tandis que le calcium est libéré par le béton et le zinc par la corrosion des aciers galvanisés. Les résultats montrent que la cinétique de dissolution augmente avec la température, contrairement aux aciers galvanisés où la corrosion/dissolution est plus marquée à 40°C, comme mis en évidence (par Ghosh, A.K. et al. en 2007). En effet, l'augmentation de la température entraîne la formation d'oxydes et d'hydroxydes de zinc, réduisant ainsi la concentration d'ions Zn^{2+} dans la solution. Pour le béton, une granulométrie plus fine favorise une dissolution plus rapide, comme confirmé par Le Maout-Alvarez, C., en 2023.

Sur la base de ces travaux, les concentrations estimées d'éléments ont été définies pour les essais de réactivité : $1,12 \text{ mM} \leq Si \leq 10,68 \text{ mM}$; $0,60 \text{ mM} \leq Ca \leq 1,25 \text{ mM}$; $0,18 \text{ mM} \leq Zn \leq 0,76 \text{ mM}$. Les résultats des essais de réactivité avec le Ca, Si et Zn ont révélé une cinétique de formation de précipités comparables à celle déjà observée (par Le Maout-Alvarez, C. en 2023). Les analyses IRTF ont mis en évidence des pics caractéristiques de silicate(s) et de carbonate et les analyses DRX ont révélé des pics caractéristiques de carbonate de calcium. Les premières études en présence de fer (0,90 mM), de silicium (10,68 mM), de calcium (1,25 mM) et de zinc (0,76 mM) ont révélé la formation d'un précipité. Les analyses caractéristiques des précipités et les simulations CHESS suggèrent la possible formation de silice amorphe, de borate de calcium, de silicate de zinc et de silicate de fer.

Conclusion

Cette étude démontre que dans les conditions d'APRP et post-APRP des puisards, la dissolution des débris peut libérer des alcalins dans la solution. Les conditions physico-chimiques des puisards peuvent induire des réactions entre les éléments libérés par les débris, entraînant la formation de précipités susceptibles d'augmenter le pouvoir colmatant des filtres. Les pH tampon de la solution de référence et la variation des températures favorisent la formation des espèces. Enfin, l'outil de simulation CHESS montre une bonne cohérence avec les résultats expérimentaux, même si l'équilibre thermodynamique n'est pas nécessairement atteint dans les conditions étudiées. Ces résultats serviront de base pour la réalisation d'expériences en dynamique qui seront menées dans une boucle expérimentale à l'échelle pilote nommée **COPIN** (COlmatage des Puisards dans l'Industrie Nucléaire).

MOTS-CLES DU THEME

maîtrise des risques industriels, environnement

MOTS-CLES LIBRES

industrie nucléaire, accident, filtration, colmatage, dissolution/précipitation

RÉFÉRENCES

- Ghosh, A.K., Howe, K.J., Maji, A.K., Letellier, B.C., Jones, R.C., 2007. Head loss characteristics of a fibrous bed in a PWR chemical environment. Nucl. Technol. 157(2), 196-207. doi:10.13182/NT07-A3812
- Le Maout-Alvarez, C. 2023. Étude expérimentale des effets chimiques sur le colmatage des filtres dans l'industrie nucléaire. Doctorat de l'Université de Lorraine 2023. Accessed December 12, 2023. <https://www.theses.fr/2023LORR0015>

Etude expérimentale et numérique de la mise en suspension de broyats de cartes électroniques en vue de leur biolixiviation en bioréacteur

Marc-Antoine BESCH¹, Agathe HUBAU², Céline LOUBIERE¹ et Éric OLMOS¹

¹ Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, CNRS, France

² Bureau de Recherches Géologiques et minières, France

marc-antoine.besch@univ-lorraine.fr

RESUME

Contexte et enjeux

Les Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE) notamment les cartes électroniques (PCB) sont une ressource qu'il devient important de valoriser car contenant de nombreux métaux stratégiques. Plusieurs procédés se développent actuellement afin de récupérer les métaux contenus dans ces déchets. Parmi eux, la biolixiviation repose sur la dissolution des métaux catalysée par des micro-organismes. Les procédés de biolixiviation acidophile en cuve agitée font intervenir des bactéries dites ferro-oxydantes ou sulfo-oxydantes. Cette assistance bactérienne permet de bonnes performances de dissolution pour la plupart des métaux stratégiques ou de base (Hubau, 2020). Bien que cette technologie extractive ait déjà des applications industrielles dans le cadre de ressources minières, son usage dans le cadre du recyclage des PCB présente quelques défis. Le broyat de cartes électroniques est hétérogène du point de vue de sa taille, de sa forme et de sa composition. Or, la performance d'un procédé de biolixiviation en cuve agitée repose en partie sur la qualité de la mise en suspension de ce broyat afin de maximiser les échanges entre les bactéries et les métaux à lixivier. Les PCB sont pour la plupart constituées de plastiques, de verre, de céramiques et de différents métaux en quantité variable (fer, cuivre, plomb, nickel, or etc.) et sous différentes formes (plaquette, bobine, fil). Le broyage de ces déchets est complexe et aboutit à un broyat avec des particules de taille et de composition très hétérogènes. L'étude et la caractérisation de la mise en suspension de ce broyat en vue de la dissolution des métaux en réacteur agité est donc une étape incontournable pour le développement de ces procédés.

Les travaux présentés dans cette étude se concentrent sur la détermination de la fréquence minimale de mise en suspension (N_{js}) de deux broyats de déchets de PCB en fonction de la taille des particules via une approche expérimentale qui permettra d'alimenter et valider une approche numérique (simulation CFD). Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du PEPR Recyclage.

Matériel et méthodes

Les échantillons de broyat utilisés sont issus d'un lot de déchets de cartes électroniques préparé par le BRGM (déchiquetage et division de la matière). Deux échantillons ont été produits, l'un avec une grille de broyage à 750 μm et l'autre à 2 mm (Touzé et al., 2020). Les particules des deux échantillons ont été classifiées selon leur taille par tamisage en voie humide. Des analyses élémentaires des différentes fractions ont été réalisées par digestion à l'eau régale ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:3, S/L 1:10) à reflux pendant 2 heures suivie d'une analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

La caractérisation expérimentale de la mise en suspension du broyat est réalisée dans un bioréacteur de 2 L équipé de 2 mobiles d'agitation : turbine Rushton à six pales et hélice A310 Lightnin ainsi que de 4 contre-pales (Fig. 1). La détermination expérimentale de la fréquence minimale de mise en suspension N_{js} des différentes fractions granulométriques est réalisée à l'aide d'une caméra rapide et selon le critère visuel de Zwietering : Une particule est dite suspendue si celle-ci ne reste pas plus de 1 à 2 secondes sur le fond de cuve (Zwietering, 1958).

Simultanément une étude basée sur des simulations numériques par mécanique des fluides numérique, CFD (*Computational Fluid Dynamics*), utilisant une approche de type Lattice-Boltzmann sur réseau est menée via le logiciel commercial M-Star CFD (version 3.9, M-Star Simulations, LLC) avec un suivi particulière de type DEM (*Discrete Element Method*). La turbulence de la phase liquide a été modélisée par une approche LES

(*Large Eddy Simulation*) tandis que la simulation de la dispersion des particules prend en compte conjointement les interactions particules-fluide et les interactions inter-particulaires.

Résultats

La détermination de la taille des particules a démontré une large distribution des tailles (Touzé et al., 2020). Dans chacun des échantillons, des particules sont de taille supérieure à celle de la grille de broyage car l'intégralité du lot a été conservé à la fin du déshiquetage. Ces particules grossières sont constituées de plaquettes métalliques, principalement constituées de métaux de base (Fig. 2). A l'inverse, une quantité non-négligeable de particules fines ($< 63 \mu\text{m}$) est également observée. Les résultats de caractérisation obtenus permettent de modéliser la matière (composition et forme des particules en fonction de leur taille).

L'étude expérimentale de la détermination de N_{js} a permis de mettre en évidence le lien entre la fréquence minimale d'agitation et la granulométrie des particules de PCB. L'influence des facteurs de forme, de taille et de la composition des particules sur les N_{js} a été analysée et modélisée.

L'étude numérique via la méthode CFD a permis de définir une méthode de détermination de N_{js} par simulation et les résultats obtenus ont été comparés et validés par rapport aux données expérimentales. Un excellent accord a ainsi obtenu entre les fréquences expérimentales et celles obtenues par LBM-DEM. Les résultats obtenus permettront par la suite de (i) définir des designs et des conditions d'opérations adaptées à la mise en suspension des particules et (ii) d'intégrer les cinétiques biologiques dans le modèle hydrodynamique.

MOTS-CLES DU THEME

Hydrométallurgie, Modélisation, Simulation Procédés

MOTS-CLES LIBRES

Biolixiviation, Déchets d'équipements Electriques et Electroniques (DEEE), mécanique des fluides numérique (CFD), mélange liquide-solide, suspension de particules

FIGURES

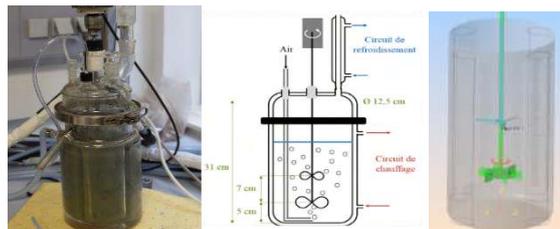


Fig. 1. Photo schéma et modélisation du réacteur de biolixiviation de 2L (BRGM)



Fig. 2. Fractions granulométriques du broyat de déchets de cartes électroniques (échantillon broyé à $750 \mu\text{m}$; de gauche à droite : $> 0.8 \text{ mm}$; $0.8 \text{ mm} - 0.4 \text{ mm}$; $< 0.063 \text{ mm}$)

RÉFÉRENCES

Hubau, A., Minier, M, Chagnes, A, Joulian, C, Silvente, C, Guezennec, A.G, 2020, Recovery of metals in a double-stage continuous bioreactor for acidic bioleaching of printed circuit boards (PCBs), *Separation and Purification Technology* 238 (2020) 116481

Zwietering, T.N., 1958, Suspending of solid particles in liquid by agitators, *Chemical Engineering Science* 8 244–253.

Touze, S., Guignot, S. Hubau, A. Devau, N. Chapron, S. 2020, Sampling waste printed circuit boards : Achieving the right combination between particle size and sample mass to measure metal content, *Waste Management* 118 (2020) 380–390

Évaluation environnementale pour l'éco-conception d'une stratégie innovante de valorisation industrielle du lactosérum dans une approche de bioéconomie

Lauranne COLLET¹, Catherine BÉAL¹, Violaine ATHES¹ et Caroline PÉNICAUD¹

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120, Palaiseau, France

lauranne.collet@agroparistech.fr

RESUME

Introduction. L'étude vise à valoriser un lactosérum de fromagerie pour élaborer des produits détergents, dans une logique de bioéconomie et de relocalisation territoriale. L'objectif du projet est d'éco-concevoir un itinéraire technologique à empreinte environnementale réduite par rapport à l'existant, dans le cadre d'une collaboration impliquant deux entreprises, une fromagerie et un producteur de détergents. Le lactosérum sera transformé, par fermentation, en acide lactique qui sera purifié puis formulé dans des produits détergents, en remplacement des acides organiques actuels (acides citrique et lactique) provenant de fournisseurs situés en Europe et en Chine. Compte tenu de la proximité des entreprises (distance < 1 km), le transport et les coûts énergétiques liés au traitement du lactosérum seront minimisés. Afin de déterminer la réduction d'impact apportée par le nouvel itinéraire technologique, une évaluation environnementale de la situation actuelle doit être réalisée. Elle sera suivie, dans le futur, d'une analyse de l'itinéraire éco-conçu afin de comparer les impacts et de quantifier les avantages environnementaux potentiels du nouvel itinéraire technologique.

Méthodologie. L'analyse du cycle de vie (ACV) est une méthode d'évaluation environnementale permettant de quantifier et d'analyser les impacts environnementaux d'un procédé ou système tout au long de son cycle de vie. Le système actuel à étudier comprend la production et le traitement du lactosérum ainsi que la production des détergents à base d'acides organiques. L'unité fonctionnelle choisie est la quantité annuelle d'acide citrique et lactique nécessaire à la production de trois détergents commerciaux.

Les données d'inventaire ont été collectées auprès de la fromagerie et du fabricant de détergents, complétées par celles issues d'Ecoinvent et d'Agribalyse. Des allocations massiques en base sèche ont permis de répartir les impacts environnementaux entre les produits laitiers (fromage, lactosérum, crème). L'ACV a été réalisée conformément à la norme ISO 14044 (2006) sur le logiciel SimaPro 9.5.0.0 en utilisant la méthode EF 3.1.

Résultats. D'après la Fig. 1., la production de lait constitue la source prédominante d'impacts environnementaux dans le système étudié. La production d'acides organiques apparaît comme le deuxième facteur contribuant à ces impacts. Étant donné le caractère énergivore des processus de production, l'empreinte environnementale de cette étape dépend du mix énergétique de la région de production. Ainsi, la production de 25 t d'acide citrique en Chine a un impact environnemental comparable à celui de 62 t d'acide citrique produit en Europe, le mix énergétique chinois étant fortement dépendant du charbon. Les autres étapes de production ne contribuent pas de manière significative aux impacts environnementaux de l'itinéraire actuel.

Dans le futur itinéraire éco-conçu, les étapes de transformation du lactosérum et de production d'acides organiques seront remplacées par une seule étape de production d'acide lactique selon un procédé éco-conçu. En supposant que les impacts du nouvel itinéraire sont négligeables, la réduction potentielle maximale des impacts pour chaque catégorie d'impact entre l'itinéraire de production actuel et l'itinéraire éco-conçu a été calculée. Grâce à des analyses de sensibilité portant sur le facteur d'allocation (économique vs massique en base sèche), la quantité de lactosérum dans le flux de référence (1 500 vs 3 000 t/an) et la méthode de caractérisation (ReCiPe MidPoint H vs à EF3.1), des plages de réduction potentielle maximale ont été déterminées (Tableau 1). Elles sont comprises entre 3 % pour l'utilisation des terres et 80% pour l'utilisation des ressources minérales et métalliques, pour une réduction moyenne de 56% de l'ensemble des impacts environnementaux.

Conclusion. Les impacts environnementaux significatifs générés par l'itinéraire technologique actuel sont principalement dus à la production de lait, dont la transformation génère du lactosérum comme co-produit, et à la production d'acide citrique. L'itinéraire éco-conçu ne permettra pas de réduire l'impact de la production de lait. En revanche, il réduira les impacts de la production et du transport de l'acide organique, avec une

réduction potentielle moyenne de 56% des impacts environnementaux. Par conséquent, la prochaine étape du projet consistera à éco-concevoir ce nouvel itinéraire technologique, en couplant des essais expérimentaux visant à réduire les impacts environnementaux des procédés de production actuels et une approche ACV prospective pour anticiper sa mise en œuvre industrielle dans le futur.

REMERCIEMENTS

Le projet bénéficie du soutien financier de l'ADEME et de l'ANRT. Les auteurs remercient S. Lepizzera, G. Mahler, T. Vagnat des Laboratoires Rochex, L. Gavaldà, P. Masson de la fromagerie Masson et leurs équipes, ainsi que L. Résidant de l'UMR SayFood pour leurs contributions au projet.

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire et développement durable, environnement, analyse de cycle de vie.

MOTS-CLES LIBRES

Bioprocédé, éco-innovation, valorisation, lactosérum, acide lactique.

FIGURE ET TABLEAU

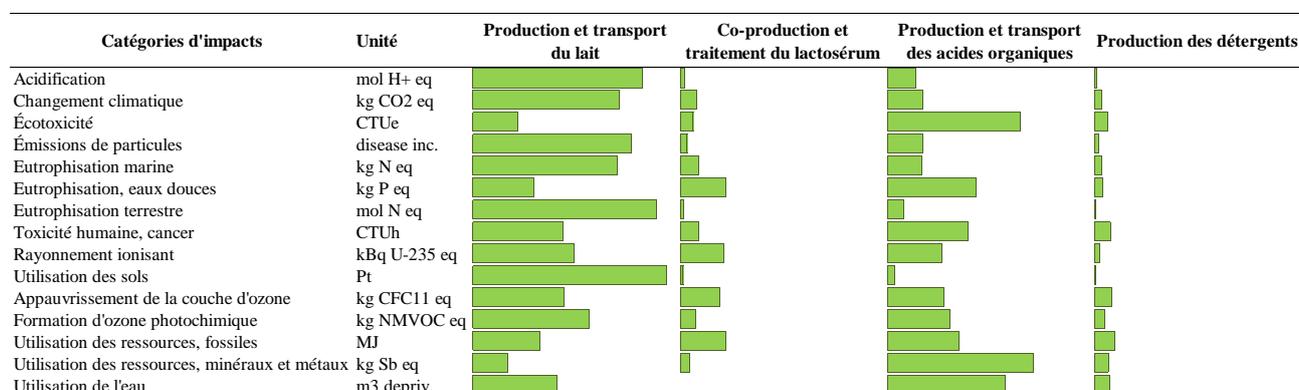


Fig. 1. Analyse de la contribution des étapes des itinéraires de production actuels aux impacts environnementaux générés par le système

Tableau 1. Plage de réduction potentielle maximale de l'impact environnemental entre l'itinéraire actuel et l'itinéraire éco-conçu compte tenu des différentes analyses de sensibilité

Catégorie d'impact	Plage de réduction des impacts environnementaux
Acidification	12% - 24%
Changement climatique	17% - 33%
Écotoxicité, eaux douces	57% - 77%
Émissions de particules	16% - 30%
Eutrophisation, marine	20% - 35%
Eutrophisation, eaux douces	59% - 74%
Eutrophisation, terrestre	7% - 15%
Toxicité humaine, cancer	38% - 55%
Radiation ionisante	26% - 45%
Utilisation des terres	3% - 7%
Appauvrissement de la couche d'ozone	7% - 55%
Formation d'ozone photochimique	30% - 47%
Utilisation des ressources, fossiles	46% - 58%
Utilisation des ressources, minéraux, et métaux	14% - 80%
Utilisation de l'eau	38% - 60%

Exploration de l'utilisation de structures métalliques (mousse et monolithe) en tant que support de catalyseur pour l'hydrogénation sélective de l'acétylène

Yacine Haroun, Céline Pagis

IFP Energies Nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360, Solaize, France

yacine.haroun@ifpen.fr

RESUME

- Ce travail présente une étude portant sur l'utilisation de structures métalliques telles que des mousses et des monolithes en tant que support de catalyseur pour l'hydrogénation sélective de l'acétylène. L'étude explore diverses stratégies de fabrication de ces catalyseurs structurés. Les performances de ces derniers ont été ensuite évaluées sur une unité pilote, mettant en lumière l'impact de la forme du support et des techniques de fabrication sur la conversion et la sélectivité. Par ailleurs, une analyse des pertes de charge a été effectuée pour compléter cette étude.

Au cours des deux dernières décennies, différents types de supports structurés, qu'ils soient sous forme de mousse ou de monolithe, ont été développés et étudiés pour des applications catalytiques. Ces supports peuvent être fabriqués à partir de matériaux céramiques tels que l'alumine, le carbure de silicium ou le zirconium, ainsi que de matériaux métalliques tels que le nickel, l'aluminium, le nickel-chrome (NiCr), le nickel-chrome-aluminium, et d'autres métaux. Les techniques de fabrication de ces supports sont variées, et des références peuvent être trouvées dans des travaux antérieurs tels que ceux de Schwartzwalder et Somers (1963) ainsi que de Quadbeck et al. (2007).

Les supports en mousse ou en monolithe disponibles commercialement sont généralement proposés dans une formulation inerte. Cependant, pour les applications catalytiques, ils doivent être activés, souvent par dépôt de catalyseur via une technique d'enduction (washcoat), comme décrit dans des brevets tels que US4810685, des articles comme celui de Balzarotti et al. (2017), ainsi que dans le brevet WO 2018/060245.

Ce travail présente une étude expérimentale visant à fabriquer et à évaluer des concepts de catalyseurs structurés pour l'hydrogénation sélective de l'acétylène (Fig. 1). Différentes stratégies de préparation de ces catalyseurs, sous forme de mousse et de monolithe, ont été explorées, notamment :

- L'enduction d'un support en mousse métallique en alliage nickel-chrome (NiCr) avec une poudre de catalyseur à base de palladium et d'alumine- α , réalisée par la technique de spin-coating.
- L'enduction de supports en mousse métallique en NiCr et de monolithe en FeCrAl avec de l'alumine- γ , suivie d'un traitement de calcination pour obtenir de l'alumine- α , puis d'une imprégnation d'une solution colloïdale de palladium (Pd).

Ces concepts ont ensuite été évalués sur une unité pilote pour la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène, et les résultats ont été comparés à ceux des catalyseurs de référence. Cette étude a permis de dresser un premier bilan sur l'efficacité des techniques d'enduction employées ainsi que l'impact de la forme du support structuré (mousse et monolithe) sur la productivité en termes de conversion et de sélectivité.

Pour évaluer l'impact de l'enduction des catalyseurs structurés sur les pertes de charge, une étude expérimentale ainsi qu'une modélisation CFD ont été réalisées sur des mousses métalliques enduites de catalyseur et non enduites. Les résultats ont ensuite été comparés aux modèles de prédiction de la littérature.

Enfin, ce travail souligne l'importance de bien comprendre l'impact de la forme du support et de la méthode de préparation du catalyseur structuré sur les performances catalytiques, ouvrant ainsi la voie à d'éventuelles applications industrielles futures.

MOTS-CLES

Intensification, catalyseurs structurés, fabrication de catalyseurs, support en mousse, monolithe, CFD

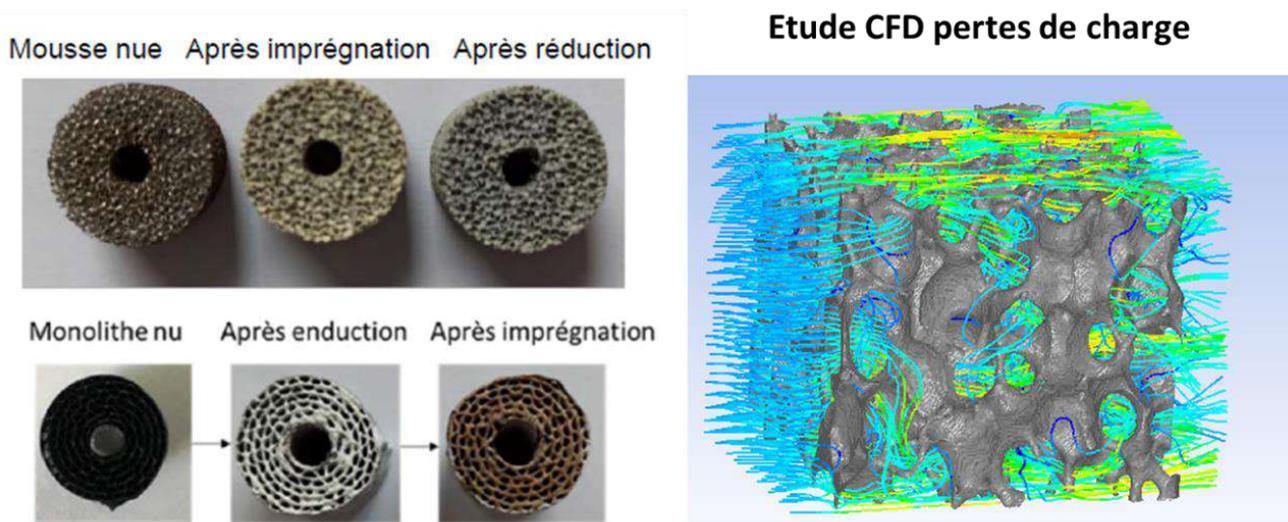


Fig. 1. Illustration des formes de catalyseurs structurés testés

RÉFÉRENCES

- Schwartzwalder K., Somers A.V., "Method of making porous ceramic articles", US3090094A, 1963
- Quadbeck P., Stephani G., Kümmel K., Adler J., Standke G., "Synthesis and Properties of Open-Celled Metal Foams» Progress in Powder Metallurgy 1005–1008, 2007.
- Twigg Martyn V., Sengelow William M., "Foam catalysts, method of manufacture and method of using", US4810685
- Balzarotti, R., Cristiani, C., & Francis, L. F. "Spin coating deposition on complex geometry substrates: Influence of operative parameters". Surface and Coatings Technology, 330, 1-9, 2017
- Wieland S., Roos M., Poss R., "Fixed catalyst bed comprising metal foam bodies", WO 2018/060245
- Méndez F.J., Sanz O., Montes M., Guerra J., Olivera-Fuentes C., Curbelo S., Brito J.L., "Selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of 1-butene under liquid phase conditions using structured catalysts", Catalysis Today 289 151–161, 2017.

Ingénierie de la sécurité dans les usines de traitement des eaux usées

Astan TRAORE¹, Edvina LAMY¹, Pierre HODOT², Sabrina GUERIN² et Christophe PROUST^{1,3}

¹*Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (EA 4297), Université de Technologie de Compiègne, France*

²*Syndicat interdépartemental pour l'assainissement de l'agglomération parisienne SIAAP, France*

³*IDE-EMEX, INERIS, France*

astan.traore@utc.fr

RESUME

Le déploiement d'une culture de la sécurité industrielle est au cœur des préoccupations du SIAAP (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) afin d'intégrer pleinement, et à tous les niveaux, la prise en compte du risque, de toute nature, dans la réalisation de ses missions de service public. Outre la poursuite des actions engagées depuis plus de 10 ans en matière de sécurité industrielle, la Direction de la Sécurité a fixé les enjeux en matière de prévention pour les années à venir. Construit autour de son Programme Annuel de Prévention (PAP), les axes de travail portent sur (1) le développement de la sécurité à l'échelle industrielle dans l'exploitation des ouvrages, (2) la prise en compte des risques majeurs dans la réalisation des activités et (3) le leadership sécurité.

Une première phase de ce travail a été réalisée en 2022 (Saillant, 2022) en se focalisant sur les modalités de prise en compte du risque chimique à l'étape d'exploitation des ouvrages existants. En pratique, la difficulté principale est la prise en compte du risque de formation de mélanges incompatibles (une sorte d'angle « mort »). L'objectif était de mettre en place des matrices de compatibilité pour l'ensemble des produits chimiques utilisés en vrac. On présente dans cette communication la méthode développée et les outils mis en place. Ainsi, les dangers potentiels sont mis en évidence (induits par des mélanges de substances comme l'explosion en masse, la formation d'un nuage toxique, ...) et une matrice de criticité à large maille a été construite sur la base de distances forfaitaires d'effets et de la cinétique estimée de l'accident (Tableau 1., Tableau 2). L'outil final se présente sous la forme d'un tableau qui permet d'identifier la catégorie de danger en fonction des caractéristiques physico-chimiques de produits qui se mélangent (Tableau 3). C'est un outil d'alerte, de prise de conscience. A cette étape, et comme les circonstances susceptibles de matérialiser ces dangers ne sont pas intégrées, il n'est pas possible d'estimer la probabilité de l'accident, ni d'en estimer précisément les conséquences donc de prévoir les « barrières de sécurité ». On note néanmoins que l'outil a été bien reçu par les équipes et est effectivement utilisé ce qui incite à poursuivre le travail vers la prévention.

Dans le prolongement de ce travail, on envisage d'intégrer le déroulement des séquences accidentelles dans la description de l'accident (méthode des arbres par exemple) de manière à coter la probabilité mais aussi de pouvoir plus précisément évaluer les quantités mises en œuvre dont dépendent les effets. Il faudra aussi mettre au point des modèles de prédiction des conséquences. A partir de ce point, il devrait être possible de définir les mesures de maîtrise des risques les plus pertinentes. Cette approche sera mise au point et testée sur le second danger du tableau 1. Les résultats disponibles seront présentés. L'un des défis est que la méthode proposée puisse être déclinée à travers les niveaux opérationnels du SIAAP.

MOTS-CLES DU THEME

Maîtrise des risques industriels et urbanisation, environnement, procédés de recyclage.

MOTS-CLES LIBRES

Analyse des risques, pollution accidentelle des eaux et des sols, barrières de sécurité.

Tableaux

Tableau 1. Risques de formation de mélanges incompatibles : nature et étendue potentielle des effets

Nature des dangers	Nature des effets	Etendue potentielle des effets
Formation d'une substance instable qui explose (ex :H2O2+O2)	atteinte du personnel où destructions	usine
Formation d'un nuage toxique (ex : FeCl3+base dégagement de HCl)	atteinte directe ou indirecte des tiers	au-delà de l'usine
Formation par vaporisation d'eau d'un aérosol contenant un produit chimique	atteinte du personnel où destructions	unité
Formation d'un nuage inflammable (ex : dégagement d'H2 par réaction)	atteinte du personnel où destructions	unité
Fuite d'équipement par échauffement excessif (ex: joints/tuyaux)	endommagement du process (réparable)	unité
Fuite d'équipement par corrosion accélérée (ex: formation de solides)	endommagement du process (réparable)	unité
Bouchage par formation de solide (ex: précipitation)	endommagement du process (réparable)	unité

Tableau 2. Risques de formation de mélanges incompatibles : criticité et cinétique de l'accident

Nature des dangers	Cinétique de l'accident	Criticité
Formation d'une substance instable qui explose (ex :H2O2+O2)	rapide (secondes)	forte
Formation d'un nuage toxique (ex : FeCl3+base dégagement de HCl)	modérée (minutes)	forte
Formation par vaporisation d'eau d'un aérosol contenant un produit chimique	modérée (minutes)	modérée
Formation d'un nuage inflammable (ex : dégagement d'H2 par réaction)	modérée (minutes)	modérée
Fuite d'équipement par échauffement excessif (ex: joints/tuyaux)	modérée (minutes)	faible
Fuite d'équipement par corrosion accélérée (ex: formation de solides)	lente (heures)	faible
Bouchage par formation de solide (ex: précipitation)	lente (heures)	faible

Tableau 3. Extrait de la matrice d'incompatibilité.

Produit chimique	Chlorure de fer (III)	Oxyde de calcium	Thiosulfate de sodium	Acide sulfurique
Chlorure de fer (III)				
Oxyde de calcium (chaux vive)	modérée, C			
Thiosulfate de sodium	modérée, C	Aucune information		
Acide sulfurique	forte, B	modérée, C	faible, E	
Hypochlorite de sodium	faible, E	faible, E	Aucune information	forte
Soude	faible, E	Aucune information	Aucune information	forte
Méthanol	Pas de réaction exothermique ni formation de gaz toxique	Aucune information	faible, E	modérée, C
Chaux éteinte	modérée, C	Aucune information	Aucune information	faible, E
Alufer	Aucune information	modérée, C	modérée, C	forte
Bicarbonate de sodium	modérée, C	Aucune information	Aucune information	faible, E
Fioul	Aucune information	Aucune information	Aucune information	Aucune information
Bisulfite de sodium	modérée, C	Aucune information	Aucune information	faible, E
Acide phosphorique	forte, B	modérée, C	faible, E	Aucune information
Acide citrique	forte, B	modérée, C	faible, E	Aucune information
Acide formique	forte, B	modérée, C	faible, E	Aucune information
Acide chlorhydrique	forte, B	modérée, C	faible, E	Aucune information
Solution aqueuse de nitrate de calcium (Nutriox® ADE)	faible, E	Aucune information	Aucune information	forte, A
eau ammoniacale	faible, E	Aucune information	Aucune information	forte, A
Urée	re	Aucune information	Aucune information	faible, E
Oxygène liquide	modérée, C	modérée, C	modérée, C	modérée, C
Eau	Aucune information	Aucune information	Aucune information	forte, A
Métaux légers	faible, F	Aucune information	Aucune information	faible, F

RÉFÉRENCES

Saillant, A., 2022, Maîtrise des risques dans le domaine du traitement des eaux, mémoire de stage d'assistant ingénieur, UTC, Compiègne.

https://www.siaap.fr/fileadmin/user_upload/Siaap/6_Presse_et_publications/Publication/Editions/

<https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/stockage-et-distribution-des-reactifs/preparation-des-suspensions-et-des-solutions-de-reactifs-en-poudre-ou-en-grains/chaux>

Le transport : un défi pour la filière CCS

Christophe PROUST^{1,2}, Quentin BOURGET¹ et Didier JAMOIS²

¹TIMR, Université de Technologie de Compiègne, France

²IDE-EMEX, INERIS, France

christophe.proust@ineris.fr

RESUME

Ces dernières années l'Europe, et tout particulièrement la France, ont décidé de construire des réseaux afin de capter le CO₂ dans les usines particulièrement émettrices et de le séquestrer dans des formations géologiques profondes (Carbon Capture and Sequestration ou CCS). On considère aujourd'hui que c'est une étape intermédiaire vers la « décarbonation » de l'industrie si on veut respecter la trajectoire de réduction des émissions fixée par les diverses COP (Ifri, 2021). Il faut en effet compter quelques dizaines d'années pour modifier des secteurs industriels lourds et vitaux comme ceux de l'énergie, de la construction, du raffinage des matériaux... alors que la trajectoire est celle de la « neutralité » carbone d'ici 2050. En France, la mise en œuvre du CCS permettrait de réduire jusqu'à 20% les émissions nettes à moyen terme. Au cours des 20 dernières années des technologies de captage du CO₂ dans les rejets des usines ont été mises au point, des solutions de transport par canalisation et de séquestrations ont été étudiées auxquels les partenaires de cette communication ont participé (Wooley et al., 2014 ; Porter et al., 2016). Actuellement des démonstrateurs sont en cours de finalisation et le début d'une exploitation industrielle est imminent. Une filière industrielle est en cours de montage que l'Union Européenne veut accompagner de près à travers notamment le projet ENCASE (encase.eu), cadre dans lequel est proposée cette communication.

La question de l'acceptabilité sociale est très explicitement posée avec en particulier la question du risque industriel : que peut-il se passer si une canalisation de transport de CO₂ venait à se rompre ? Des données suggèrent que des nuages toxiques de grande taille (Fig. 1), toxiques et difficiles à disperser pourraient se former (Jamois et al., 2013 ; Hébrard, 2023). La prise de conscience de ce risque n'interdit pas à priori le développement de la filière (on a bien mis au point et on emploie des centrales nucléaires) mais impose de s'interroger sur les circonstances qui pourraient induire ce type de catastrophe bien conscients que si cela venait à se produire la filière CCS tout entière pourrait alors être lourdement affectée. Sur la base du retour d'expérience, de données expérimentales (composition des flux de CO₂ à stocker) et de simulations, on propose une étude du risque de fuites majeures c'est-à-dire de quantifier les circonstances et les probabilités de fuites ainsi que les conséquences possibles en tenant compte dans la mesure du possible de l'influence des produits très toxiques (NOx par exemple) potentiellement présents dans le CO₂.

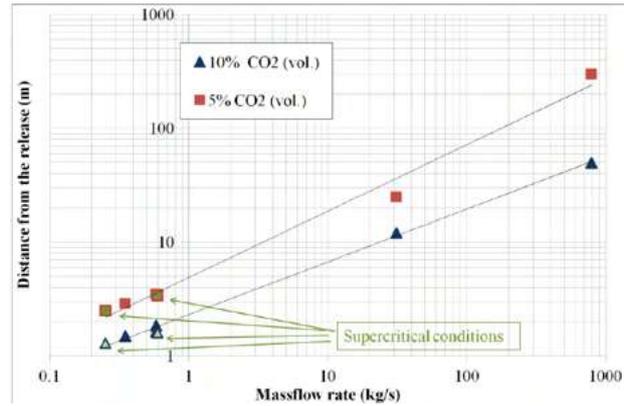


Fig. 1. Gauche : quelques clichés de nuages de CO₂ suite à des fuites modérées (kg/s); droite : évaluation de l'évolution de la taille de la zone dangereuse du nuage en fonction du débit de la fuite (de Hébrard, 2023).

MOTS-CLES DU THEME

Maitrise des risques industriels et urbanisation

MOTS-CLES LIBRES

CCS, canalisations

REFERENCES

https://www.ifri.org/sites/default/files/atoms/files/cornot-gandolphe_ccus_europe_2021.pdf.

Woolley, R. and al., 2014, CO2PipeHaz: quantitative hazard assessment for next generation CO2 pipelines, *Energy Procedia*, 63, 2510 – 2529

Porter, R. and al., 2016, Techno-economic assessment of CO2 quality effect on its storage and transport: CO2QUEST: An overview of aims, objectives and main findings, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 54, 662-681

<https://www.encase-eu.com>

Jamois, D., Proust, C., Hébrard J. et Gentilhomme O., 2013, La sécurité du captage et du stockage du CO₂ : un défi pour les industries de l'énergie. 14e Congrès de la Société Française de Génie des Procédés "Les sciences du génie des procédés pour une industrie durable", Lyon, France

Hébrard, J., Synthèse des travaux de recherche de l'Ineris sur les phénomènes dangereux liés aux technologies de captage, transport et stockage du CO₂. *Rapport INERIS – 207066 – 2778839, octobre 2023.*

Maldistribution hydrodynamique au sein de contacteurs membranaires à fibres creuses

Kanel SAGENLY¹, Rainier HREIZ¹, Cécile LEMAITRE¹, Madi MOUSSA¹, Bouchra BELAISSAOUI¹,
Sabine RODE¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France

cecile.lemaitre@univ-lorraine.fr

RESUME

Les émissions croissantes de gaz à effet de serre, dont le dioxyde de carbone (CO₂) représente environ 65 % (Bains, P. en 2017), contribuent massivement au réchauffement climatique. Pour limiter ces émissions, le captage du CO₂ émis par les sources industrielles et énergétiques (centrales électriques au charbon, les cimenteries, les raffineries et les usines chimiques) est une solution. Le CO₂ capturé est ensuite stocké ou utilisé comme matière première pour l'industrie chimique, par exemple pour la production de méthanol.

Dans les fumées de post-combustion, les rejets industriels de CO₂ sont peu concentrés et à pression atmosphérique. En effet, le CO₂ représente en général moins de 15% du volume de ces fumées, composées par ailleurs d'oxygène, de vapeur d'eau et d'azote. Il faut donc séparer le CO₂ des autres composés. Plusieurs technologies de séparation existent parmi lesquelles l'absorption dans des solvants chimiques ou physiques tient une place prépondérante. L'absorption, physique ou chimique, est généralement réalisée dans des colonnes garnies. Dans une démarche d'intensification, les contacteurs membranaires à fibres creuses (HFMC, hollow fiber membrane contactors) constituent une alternative aux colonnes, en particulier pour l'absorption physique, caractérisée par des coefficients de transferts côté liquide particulièrement faibles et des rapports de débits massiques liquide sur gaz particulièrement élevés (Bazhenov, D. en 2018). Dans les HFMCs, l'une des phases circule dans un grand nombre de tubes de faible diamètre (les fibres creuses), et l'autre phase circule autour des fibres, dans la calandre. La paroi des fibres est en général recouverte d'une membrane polymère perméable au CO₂ (et souvent peu perméable aux autres composés). L'aire interfaciale spécifique disponible pour le transfert est beaucoup plus élevée dans les HFMC que dans les colonnes garnies, ce qui conduit potentiellement à des systèmes plus compacts pour un même flux transféré.

Nous nous intéressons dans cette étude à la non idéalité des écoulements au sein des HFMCs. En effet, les calculs de conception et d'efficacité des HFMCs supposent que les écoulements des deux phases, gaz et liquide, s'apparentent à des écoulements piston idéaux. En particulier, on suppose que le débit de la première phase est uniformément réparti entre les fibres et que la vitesses de la phase circulant dans la calandre est homogène sur toute la section d'écoulement. En pratique, une maldistribution est souvent constatée et les performances des HFMCs s'en trouvent réduites. Cependant, ce problème a été peu étudié (Zhang, L.Z *et al.* en 2013).

Les HFMCs se présentent sous plusieurs types de géométries (Wan, C.F. *et al.* en 2021) qui varient notamment par la direction de l'alimentation du fluide circulant dans les fibres. Nous considérons un HFMC à alimentation centrale : le gaz est distribué dans les fibres à partir d'un canal d'alimentation centré sur l'axe de la calandre. La géométrie ainsi considérée présente une symétrie de révolution. A l'intérieur de la calandre, les fibres sont arrangées en carré.

Une modélisation tridimensionnelle du système a été d'abord réalisée avec le logiciel de mécanique des fluides numériques ANSYS Fluent, Fig. 1(a). Pour limiter les temps de calcul et permettre une étude paramétrique, un modèle bidimensionnel a ensuite été élaboré avec le même logiciel, au sein duquel le réseau de fibres est représenté par un milieu poreux. Les propriétés du milieu poreux équivalent (porosité et perméabilité) ont été calculées de sorte que les deux modèles présentent le même volume disponible à la circulation du gaz, et produisent la même perte de charge. Les deux types de simulation conduisent au même profil radial de vitesse axiale, Fig. 1(b), ce qui valide l'approche bidimensionnelle poreuse. Il apparaît en outre que la partie centrale du réseau de fibre est suralimentée (elle présente des vitesses supérieures à celles atteintes en périphérie).

Plusieurs études paramétriques ont ensuite été effectuées. L'effet de la perméabilité, ainsi que l'effet de la porosité sur la maldistribution ont ainsi été investigués. Pour quantifier l'intensité de la maldistribution, le

rapport entre la vitesse locale et la vitesse moyennée sur un section de calandre a été calculé et tracé en fonction de la position radiale, Fig. 2. Il apparaît que, plus le milieu est perméable (pour une porosité constante), plus la maldistribution est importante, Fig. 2(a). Au contraire, la variation de la porosité (à perméabilité constante) semble avoir un effet négligeable sur la maldistribution (les courbes sont presque superposées), Fig. 2(b).

MOTS-CLES DU THEME

Intensification, Environnement, Procédés de recyclage

MOTS-CLES LIBRES

Captage de CO₂, Contacteurs membranaires à fibres creuses, Maldistribution, Absorption physique.

FIGURES

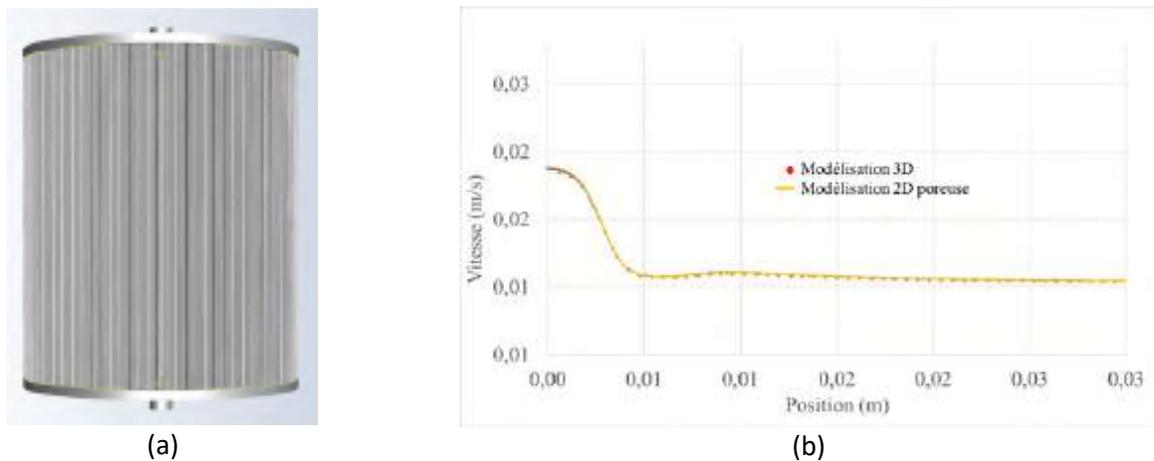


Fig. 1. (a) Géométrie tridimensionnelle. (b) Validation de la modélisation 2D poreuse.

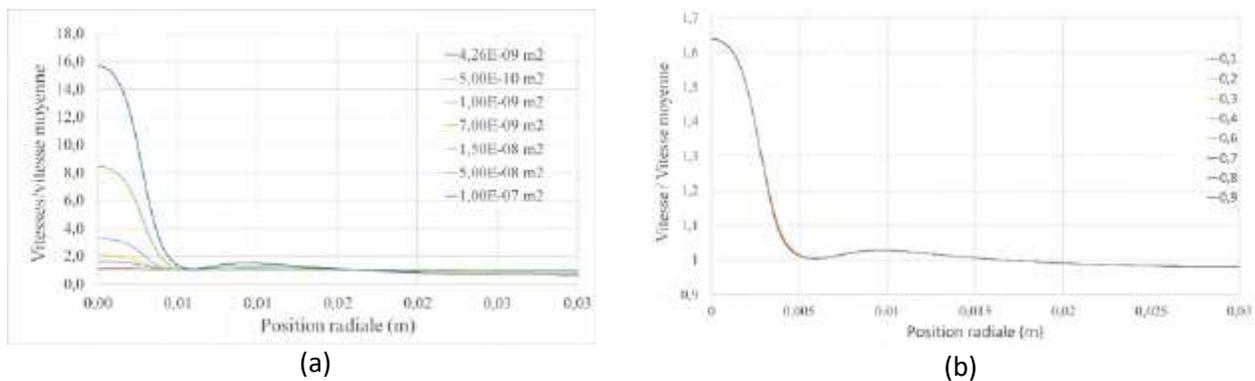


Fig. 2. Intensité de la maldistribution en fonction (a) de la perméabilité (en m^2) et (b) de la porosité.

RÉFÉRENCES

- Bains, P., Psarras, P., & Wilcox, J., 2017. CO₂ capture from the industry sector. *Progress in Energy and Combustion Science*, 63, 146-172.
- Bazhenov, S. D., Bildyukevich, A. V., & Volkov, A. V., 2018. Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications. *Fibers*, 6(4), 76.
- Zhang, L. Z., Li, Z. X., Zhong, T. S., & Pei, L. X., 2013. Flow maldistribution and performance deteriorations in a cross flow hollow fiber membrane module for air humidification. *Journal of membrane science*, 427, 1-9.
- Wan, C. F., Yang, T., Lipscomb, G. G., Stookey, D. J., & Chung, T. S., 2021. Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. In *Hollow Fiber Membranes* (pp. 225-252). Elsevier.

Métrologie et méthodologie d'analyse des risques liés à l'exposition aux poussières de pierre naturelle

Adrien RIZZA¹, Olivier CHEZE¹, Tristan PESTRE¹, Dominique THOMAS², Olivier Dufaud²

¹Haut-de-Seine, CTMNC, France

²Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France

rizza.a@ctmnc.fr

RÉSUMÉ

Les professionnels de la pierre naturelle (extracteurs, transformateurs et poseurs notamment) sont exposés à des poussières de natures très variées (calcaires, grès, granits, gypse...), de par leur origine géologique, leur structure et leur composition (matériaux siliceux ou non...). Par ailleurs, les sites de production sont également des structures de tailles variables, avec des conditions opératoires très différentes : carrière en plein air ou souterraine, ateliers, usines, chantiers intérieurs ou extérieurs. Malgré cette diversité et variabilité, ces entreprises sont soumises à une réglementation unique sur l'aération et l'assainissement des locaux à pollution dite 'non spécifique'. Ce dernier terme caractérise des poussières n'entraînant pas, en l'état des connaissances actuelles, de pathologies spécifiques. Elles se distinguent ainsi des poussières faisant l'objet d'une surveillance et de valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) particulières, telles que les poudres de bois, ou dans ce contexte professionnel, la silice cristalline.

Le décret n°2021-1763 du 23 décembre 2021 a ainsi abaissé les concentrations moyennes en poussières totales et alvéolaires à 4 et 0,9 mg/m³ d'air, respectivement. Ces nouveaux seuils, sont entrés en vigueur en juillet 2023, posent question tant en ce qui concerne i) la métrologie applicable, ii) la mise en place des campagnes de mesures d'exposition et de prélèvement, iii) la mise en conformité éventuelle des procédés et conditions opératoires afin de répondre à la réglementation et de protéger efficacement les salariés.

Dans ce contexte, le CTMNC - Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction a financé une thèse de doctorat afin d'apporter des réponses technologiques, pragmatiques et efficaces, pour la réduction du risque lié à l'exposition professionnelle des salariés travaillant la pierre naturelle. Il s'agira ainsi de :

- Proposer et développer des solutions de métrologie adaptées aux poussières de pierre naturelle et à la variabilité des procédés mis en œuvre,
- Prendre en considération l'aérodynamique des locaux concernés afin de développer des relations entre mesures d'ambiance (point fixe) et mesures d'exposition (sur opérateur),
- Constituer un véritable guide méthodologique d'évaluation et de maîtrise des risques pour les salariés de ce secteur professionnel afin de se conformer à la réglementation, sur la base de méthodes et moyens de mesures d'exposition adaptés à la diversité des métiers concernés

Les mesures d'exposition aux aérosols sont réalisées dans différents ateliers de travail de la pierre, couvrant une gamme de matériaux tels que le calcaire dur, le calcaire tendre, le granit, le grès, ainsi que les laves et la marbrerie. Ces mesures sont effectuées en hiver et en été, car la dispersion des aérosols est influencée par les conditions climatiques telles que la température, l'hygrométrie et le vent.

Pendant les mesures, des capteurs sont placés sur les opérateurs (CIP10, Cyclone GK2.69, cassette fermée) (figure 1) pour mesurer la concentration d'aérosols inhalée pendant leur travail. De plus, des capteurs d'ambiance (Sensirion SPS30, GRIMM TSI) sont positionnés autour du procédé pour surveiller les émissions produites, permettant ainsi d'obtenir des indications sur la distribution granulométrique et des concentrations en temps réel (figure 2) de la qualité de l'air de la fraction inhalable, thoracique et alvéolaire dans l'atelier.

L'existence de ces deux types de mesures offre la possibilité de mieux comprendre le transport des aérosols au niveau d'un poste de travail. Enfin, signalons qu'avec les méthodes actuelles, appliquées sur 8 heures, il est parfois difficile de prendre en considération les émissions ponctuelles, de courte durée et forte intensité.

Le développement d'appareils plus sensibles et versatiles permettrait d'adapter d'autant mieux les mesures de maîtrise des risques (Zheng et al., 2018). Pour la suite, sur la base des données expérimentales collectées, des simulations CFD seront réalisées afin de déterminer la faisabilité d'équiper les procédés de capteurs d'ambiance pour réduire l'exposition des travailleurs dès qu'une valeur seuil est dépassée. De plus, nous chercherons si cela est possible, à établir des relations entre les mesures d'ambiance et les mesures sur opérateur.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Maîtrise des risques industriels et urbanisation, environnement

MOTS-CLÉS

Métrologie, exposition professionnelle, pierre naturelle, risques professionnels, aérosols

FIGURES

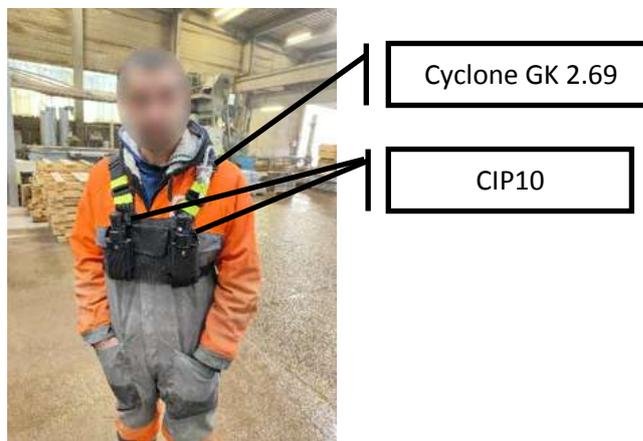


Fig. 1 Exemple d'opérateur équipé avec deux CIP10 (fraction alvéolaire et fraction inhalable) et un cyclone GK2.69 (fraction alvéolaire)

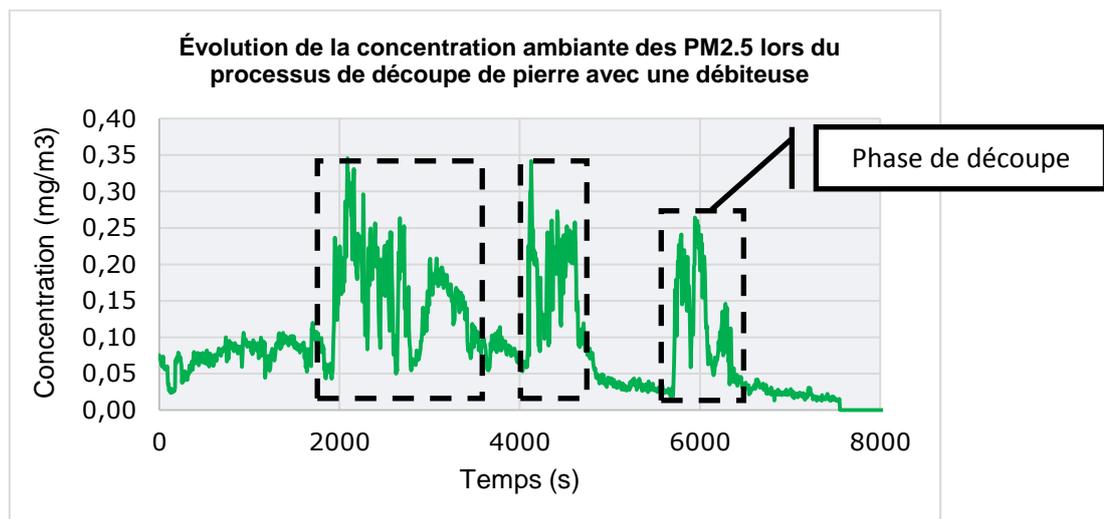


Fig. 2 Exemple de mesure d'ambiance réaliser sur un poste de découpe de pierre à l'aide d'une débiteuse

RÉFÉRENCES

Zheng, Lina; Kulkarni, Pramod; Birch, M. Eileen; Ashley, Kevin; Wei, Shijun (2018). Analysis of Crystalline Silica Aerosol Using Portable Raman Spectrometry: Feasibility of Near Real-time Measurement. Analytical Chemistry, 90, 10, 6229–6239

Potentiel du traitement gravimétrique centrifuge sur un déchet minier ultra-fin

Solène TOUZE¹, Maxime BOUCHERON¹, Françoise BODÉANAN¹ et Kathy BRU¹

¹*Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses, BRGM, France*

s.touze@brgm.fr

Introduction

Les procédés physiques de concentration des particules solides font partie de l'amont de la chaîne de traitement des minerais et ont pour but de séparer les phases portant les éléments d'intérêt des minéraux de la gangue, en utilisant les différences de propriétés physiques et physico-chimiques des particules. La fraction non valorisable constitue les résidus de traitement, communément appelé « déchet minier », ce sont souvent des matériaux fins (< 100 µm). Ces résidus peuvent contenir des métaux résiduels. Leur possible retraitement pourrait permettre de valoriser ces ressources secondaires mais également de réduire la pollution associée. Une des limites d'efficacité des procédés conventionnels de concentration est la finesse des particules ; plus les particules sont fines moins les forces liées aux propriétés intrinsèques des particules sont prépondérantes face aux autres forces mises en jeu. Depuis les années 1980, des avancées technologiques dans le domaine de la séparation gravimétrique ont permis de repousser ces contraintes en ajoutant un effet centrifuge ; ce sont les appareils de séparation gravimétrique centrifuge. La plage granulométrique de fonctionnement usuelle de ces appareils (Falcon, Knelson et MGS) est comprise entre 20 µm et 100 µm.

Cette étude cofinancée par l'ANR dans le cadre du projet VARTA (ANR-21-CE04-0017-02) s'intéresse à la récupération de la scheelite et de l'arsénopyrite contenues dans un déchet minier. Le tungstène figure sur la liste 2023 des matières premières critiques de l'UE et l'arsénopyrite est une source d'arsenic qui pourrait être lessivé et impacter l'environnement. Les travaux réalisés ont pour objectif d'évaluer le potentiel d'un équipement de séparation gravimétrique centrifuge, le Falcon, pour récupérer ces particules dont la granulométrie est fine.

Matériel et méthode

Le déchet minier étudié contient principalement du quartz et des silicates (66,2%), du gypse (16,5%) et de la goethite (14,4%). Le minéral porteur de W est la scheelite (0,7%) et celui de As l'arsénopyrite (0,03%). Les densités des minéraux de la gangue (quartz, silicates, gypse et goethite) sont < 3 et celles des porteurs du W et l'As sont > 4. La séparation gravimétrique devrait ainsi permettre de séparer la gangue (légers) des autres minéraux (lourds). La granulométrie de cet échantillon est fine, le d80 est de 57 µm avec une bonne libération des grains. Les fractions inférieures à 20 µm et 10 µm contiennent en masse 88,3% et 74,4 % respectivement du tungstène présent dans l'échantillon et 86,3% et 77,8% de l'arsenic.

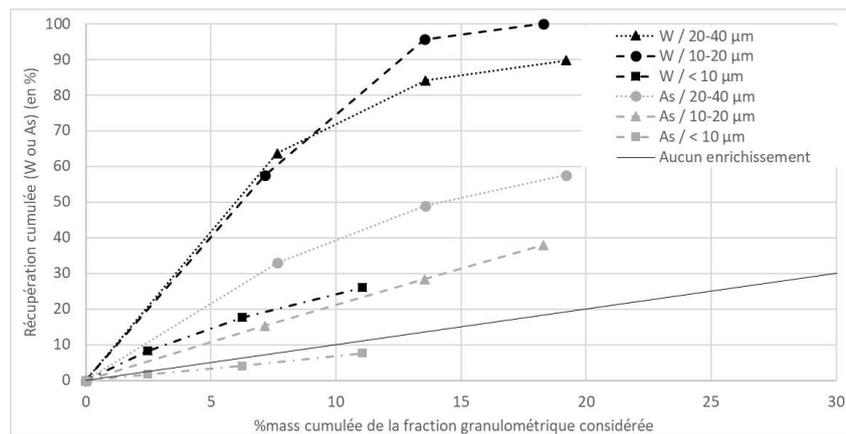
L'appareil utilisé dans cette étude est le Falcon (model SB40 – bol UF). Plusieurs étapes de traitement ont été réalisées de manière successive afin de récupérer les particules de scheelite et d'arsénopyrite ultrafines. Lors de la première étape de traitement, 2 fractions ont été produites : Lourd1 et Léger1. Le Léger1 a été utilisé pour réaliser la deuxième étape de traitement et la nouvelle fraction de Léger obtenue (Léger2) a été retraitée afin de maximiser la récupération en tungstène. Les produits finaux sont : Lourd1, Lourd2, Lourd3 et Léger3. Ces essais ont été conduits sur la fraction granulométrique inférieure à 40 µm, avec une pulpe à 10% de solide et un débit d'alimentation de 2,6 L/min. La vitesse de rotation a été fixée à 300 G pour le premier traitement et à 500 G pour les 2 suivants.

Résultats

La synthèse des résultats présente la récupération cumulée (étapes successives) du W dans chacune des fractions granulométriques. La Figure 1 montre que le W contenu dans les fractions granulométriques 20-40 µm et 10-20 µm est récupéré à plus de 80% après 2 étapes de traitement, cette récupération étant même supérieure à 90% à l'issue de la troisième étape de traitement. En revanche, le W contenu dans la fraction < 10 µm est difficilement récupéré, avec un taux de récupération de 26% à l'issue des 3 étapes de traitement. Ce résultat souligne la limite technique du Falcon pour récupérer le W contenu dans la fraction < 10 µm. La faible récupération du W dans la fraction < 10 µm induit un taux de récupération globale de 42,0% (mélange des 3 Lourds des 3 fractions granulométriques).

En ce qui concerne l'arsenic les récupérations cumulées sont < 60% voire même 10% dans pour la fraction granulométrique <10 µm, ce qui induit un taux de récupération global faible (14,2%). Une partie des phases minérales porteuses de l'arsenic se comportent donc comme des « légers » dans les conditions opératoires mises en œuvre. L'arsénopyrite et la scheelite ayant des densités relativement similaires (autour de 6), ces différences de comportement à la séparation semblent montrer que l'arsenic est porté non seulement par l'arsénopyrite mais également par d'autres phases minérales comme des oxydes de fer. Des travaux de caractérisation complémentaires sont en cours pour confirmer cette hypothèse.

Figure 1. Récupération cumulée de W et de As pour chaque fraction granulométrique des Lourds.



Conclusion

Le potentiel de la séparation gravimétrique centrifuge pour récupérer les minéraux porteurs du tungstène (scheelite) et de l'arsenic d'un déchet minier a été testé avec un séparateur Falcon. Ces minéraux ont une granulométrie fine, 88,3% du tungstène et 86,3% de l'arsenic étant contenu dans la fraction inférieure à 20 µm. Les résultats montrent que la combinaison de plusieurs étapes de traitement permet de récupérer la totalité de la scheelite contenue dans les fractions 10-40 µm. Les particules de scheelite inférieures à 10 µm ne sont que peu récupérées en raison d'une limite technique. En revanche, il n'a pas été possible de concentrer de manière efficace les phases minérales porteuses d'arsenic et ce quelle que soit la fraction granulométrique considérée. Ces résultats suggèrent que l'arsenic est porté non seulement par l'arsénopyrite mais également par d'autres phases minérales dont la densité est proche de celle des minéraux de la gangue. Des travaux de caractérisation complémentaires seront menés afin de confirmer cette hypothèse.

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire, valorisation, réutilisation.

MOTS-CLES LIBRES

Séparation physique, séparation gravimétrique centrifuge, fines particules, déchets miniers.

Recyclage Écorésponsable des copeaux de Ti6Al4V issus du domaine Aéronautique (RECoTiA)

Gauthier. GREJOIS^{1,2}, Thomas. DELEAU¹, Vincent. ORIEZ¹, Kamel. MOUSSAOUI², Elsa. WEISS¹, Fabienne. ESPITALIER¹ et Michel. MOUSSEIGNE²

¹Centre RAPSODEE (UMR CNRS 5302) IMT Mines Albi

²Institut Clément Ader (ULR CNRS 5312) Toulouse

gauthier.grejois@mines-albi.fr

RESUME

Le titane est couramment utilisé dans l'industrie aéronautique en raison de ses qualités mécaniques et physico-chimiques. Il représente 0,6 % de l'écorce terrestre, ce qui en fait le quatrième métal le plus abondant sur terre après le fer, l'aluminium et le magnésium [par Lütjering, G en 2007]. Depuis 2020, l'Union Européenne a classé le titane comme un « Métal Critique » [par Grohol, M en 2023]. Cette catégorie regroupe les métaux indispensables à l'économie mais dont l'accès peut parfois être complexe à assurer. Lors de la fabrication d'une pièce pour le secteur aéronautique (comme par exemple un train d'atterrissage), il est estimé que près de 90 % de la matière initiale est éliminée et se retrouve sous forme de chute et de copeaux [par Takeda, O en 2020]. En raison de propriétés intéressantes telles que la légèreté, les hautes propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion, le Ti6Al4V est un alliage de choix pour certaines pièces aéronautiques, comme le mât réacteur, le train d'atterrissage et les pièces de structure [par Delfosse, J en 2016]. C'est l'alliage de titane le plus répandu dans le monde, représentant plus de 50 % du marché aéronautique [par WIPO en 2023]. L'usinage de cet alliage produit des déchets sous forme de copeaux, pollués par des huiles de coupes. Par ailleurs, l'usinage du Ti6Al4V conduit à une oxydation de surface de l'alliage car c'est un métal avec une très bonne affinité pour l'oxygène, jusqu'à 33 % atomique [par Zhang, Y en 2020]. Ce qui explique qu'aux États-Unis, seulement 40 à 60 % de ces copeaux sont recyclés dans le secteur aéronautique en raison d'un taux d'oxygène élevé [par Louvigné, P-F en 2018]. Les huiles de coupe contaminant les copeaux peuvent être récupérées en utilisant des solvants comme l'éthanol et l'acétone dans des bains à ultrasons [par Rodriguez-López, L.C en 2021].

Les travaux de thèse sont menés dans le cadre du projet RECOLITI, qui se concentre sur le recyclage et la co-valorisation des métaux critiques, notamment le lithium et le titane, provenant des batteries Li-ion et des copeaux d'usinage de l'aéronautique. Ces travaux explorent de nouvelles approches du recyclage de ces métaux, mettant l'accent sur des technologies innovantes et la co-valorisation des métaux récupérés. Un volet de ce projet, RECoTiA, se focalise spécifiquement sur le recyclage des déchets d'alliages de titane par des méthodes alternatives visant à les réintroduire dans la filière aéronautique. En cas de non-conformité du matériau recyclé aux exigences du secteur aéronautique, d'autres voies de valorisation sont envisagées, telles

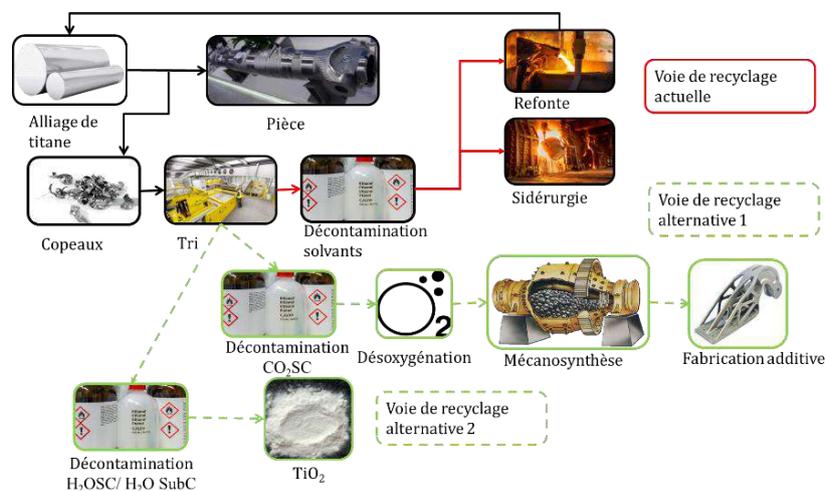


Fig. 1 Comparaison des voies de recyclage actuelles et alternatives

que la production de matériaux d'électrodes de batterie (titanate de lithium, Li_2TiO_3) ou de catalyseurs supportés sur dioxyde de titane (TiO_2). Ce projet a deux objectifs principaux, comme illustré dans la Figure 1. Le premier objectif est de proposer des méthodes novatrices de décontamination des copeaux d'usinage de Ti6Al4V issus du secteur aéronautique. Cela inclut une étape de décontamination des copeaux en solubilisant les huiles de coupe dans le CO_2 supercritique (CO_{2sc}), suivie d'une désoxygénation pour réduire la teneur en oxygène de l'alliage, et enfin une transformation en poudre par mécanosynthèse pour une utilisation potentielle en fabrication additive. Le deuxième objectif concerne l'exploration de voies alternatives de recyclage pour valoriser ces copeaux en les associant à d'autres métaux, comme le lithium, pour des applications telles que la catalyse ou les batteries. Ces méthodes alternatives devront être moins énergivores et moins nocives pour l'environnement, et l'utilisation de procédés hydrothermaux sub- et supercritiques ($\text{H}_2\text{O}_{sub}/\text{H}_2\text{O}_{sc}$) est envisagée pour détruire les huiles de coupe et favoriser une oxydation du titane (TiO_2). Au sein du laboratoire RAPSODEE à Albi, les premières expériences ont été axées sur l'élaboration d'une méthode de détection des molécules présentes dans l'huile de coupe. L'utilisation d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectroscopie de masse (CG-SM) a permis d'identifier ces molécules. À partir des trois échantillons d'huile reçus, une identification qualitative des composés a été réalisée, suivie d'analyses quantitatives pour déterminer leur composition. Parallèlement, une méthode a été mise en place pour quantifier la composition des copeaux de Ti6Al4V , utilisant une spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), permettant l'identification des composés présents dans les copeaux. De plus, le laboratoire de l'ICA offre la possibilité d'analyser les échantillons à l'aide de microscopes électroniques à balayage (MEB), offrant la possibilité d'une observation détaillée sous tous les angles. Dans le cadre de ce projet pluridisciplinaire de génie des procédés et de recyclage, l'objectif est d'assurer un transfert et une valorisation rapides des résultats obtenus, ainsi que d'accroître l'expertise technologique et d'initier des partenariats scientifiques à forte valeur ajoutée avec des acteurs industriels.

Les auteurs remercient la région Occitanie et l'institut Carnot M.I.N.E.S pour le financement du projet de recherche (RECOTIA), ainsi que le partenaire industriel Mecachrome et le défi Clé CIRCULADES, ayant permis l'initiation du projet RECOLITI.

MOTS-CLES DU THEME Écosystèmes industriels

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, environnement, procédés de recyclage

MOTS-CLES LIBRES

Procédés supercritique, copeaux métalliques, huile de coupe, recyclage Ti6Al4V

FIGURES

Fig. 1 Comparaison des voies de recyclage actuelles et alternatives

REFERENCES

- [1] G. Lütjering et J. C. Williams, Éd., « Introduction Titane », in *Titanium*, in Engineering Materials, Processes., Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, p. 1-14. doi: 10.1007/978-3-540-73036-1_1.
- [2] E. Commission, E. Directorate-General for Internal Market Industry, SMEs, M. Grohol, et C. Veeh, *Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report*. Publications Office of the European Union, 2023. doi: doi/10.2873/725585.
- [3] O. Takeda et T. H. Okabe, « Recycling of Ti », in *Extractive Metallurgy of Titanium*, vol. Chapitre 16, Elsevier, 2020, p. 363-387. doi: 10.1016/B978-0-12-817200-1.00016-8.
- [4] J. Delfosse, « Titane et alliages de Titane Airbus », 2016.
- [5] World Intellectual Property Organization., *Production of Titanium and Titanium Dioxide from Ilmenite and Related Applications*. in Wipo. Unknown, 2023. doi: 10.34667/TIND.47029.
- [6] Y. Zhang, Z. Z. Fang, P. Sun, Y. Xia, H. D. Lefler, et S. Zheng, « Chapter 10 - Deoxygenation of Ti metal », in *Extractive Metallurgy of Titanium*, Z. Z. Fang, F. H. Froes, et Y. Zhang, Éd., Elsevier, 2020, p. 181-223. doi: 10.1016/B978-0-12-817200-1.00010-7.
- [7] P.-F. Louvigné, « Etude de veille sur le marché du titane 2018 – 2020 », 2018.
- [8] L. C. Rodríguez-López, M. E. Ojeda-Morales, Y. Córdova-Bautista, M. A. Hernández-Rivera, et J. de los S. López-Lázaro, « Recovery of impregnated hydrocarbon in drill cuttings using supercritical carbon dioxide », *Journal of Environmental Management*, vol. 285, p. 112134, mai 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112134.

Analyse des risques liés au transport de matières dangereuses dans l'UE

Aissa KERROUM¹, Nima KHAKZAD² et Lamiae VERNIERES-HASSIMI¹

¹LSPC, INSA Rouen, France

²Public Health, Toronto Metropolitan University, Canada

aissa.kerroum@insa-rouen.fr

RÉSUMÉ

Le transport de matières dangereuses TMD représente un enjeu majeur en termes de sécurité pour la santé publique, l'environnement et les infrastructures Yilmaz, Z en 2016. Dans ce cadre nous avons mené une étude sur les événements liés au TMD dans l'industrie chimique européenne en utilisant la base de données Major Accident Reporting System (eMARS). La méthodologie que nous avons suivie pour sélectionner ces événements repose sur une analyse des données de la base eMARS, qui recense 1 161 événements enregistrés sur la période allant de 1974 à 2021. Parmi ces événements, 79 sont liés aux activités de TMD dans l'industrie chimique classée Seveso au sein des États membres de l'Union européenne. Plus de 68% de ces événements ont été marqué par des conséquences graves sur la santé humaines (blessés ou décès).

Tout d'abord, nous avons classé les événements liés au TMD par mode de transport Tableau 1. Les résultats montrent que le transport routier est le plus touché avec 29 événements recensés. Ensuite, nous avons étudié les phénomènes dangereux associés à ces événements et constaté que la majorité, soit 72 %, impliquent principalement des rejets de matières dangereuses. Par ailleurs, l'évaluation des conséquences humaines a montré que ces événements ont un impact significatif, avec un total de 1 244 blessés et 178 décès. Les événements ferroviaires, bien que moins fréquents que ceux liés au transport routier ou maritime, sont particulièrement graves, avec 423 blessés et 47 décès Fig. 1a. Ces données mettent en évidence la gravité des événements sur le réseau ferroviaire. En parallèle, l'analyse des causes a montré que 33,7 % des événements sont attribuables à des erreurs organisationnelles, suivis des défaillances d'équipements (28,34 %) et des erreurs humaines (23,62 %) Fig. 1b. Afin de quantifier précisément ces impacts, une matrice de risques a été appliquée pour évaluer les risques associés à ces événements Fig. 2. Cette analyse quantitative a permis de classer les événements selon leur fréquence et leur gravité. Il a été constaté que le TMD en Europe se situe principalement dans une zone de risque à surveiller (zone jaune), ce qui indique la nécessité de renforcer les mesures préventives pour éviter une escalade vers des événements plus graves. De plus, l'effet domino, où un événement initial déclenche une série d'autres événements, a été identifié dans 21 des 79 événements analysés. La séquence la plus courante observée commence par un rejet de matière dangereuse suivi d'un incendie. L'étude de ces effets domino est cruciale car elle révèle que les événements peuvent rapidement dégénérer en événements majeurs si les mesures correctives ne sont pas prises rapidement.

Cette étude met en évidence l'importance d'une gestion proactive et d'une évaluation continue des risques afin d'améliorer la sécurité du transport des matières dangereuses en Europe, particulièrement dans les industries classées Seveso. Elle souligne également la nécessité d'améliorer la base de données eMARS pour une meilleure compréhension et prévention des risques associés à ces transports.

MOTS-CLES DU THEME

Gestion des risques industriels, Transport de matières dangereuses, Effets domino.

MOTS-CLES LIBRES

Transport de matières dangereuses, Évaluation des risques, Analyse des risques, Effet domino.

FIGURES :

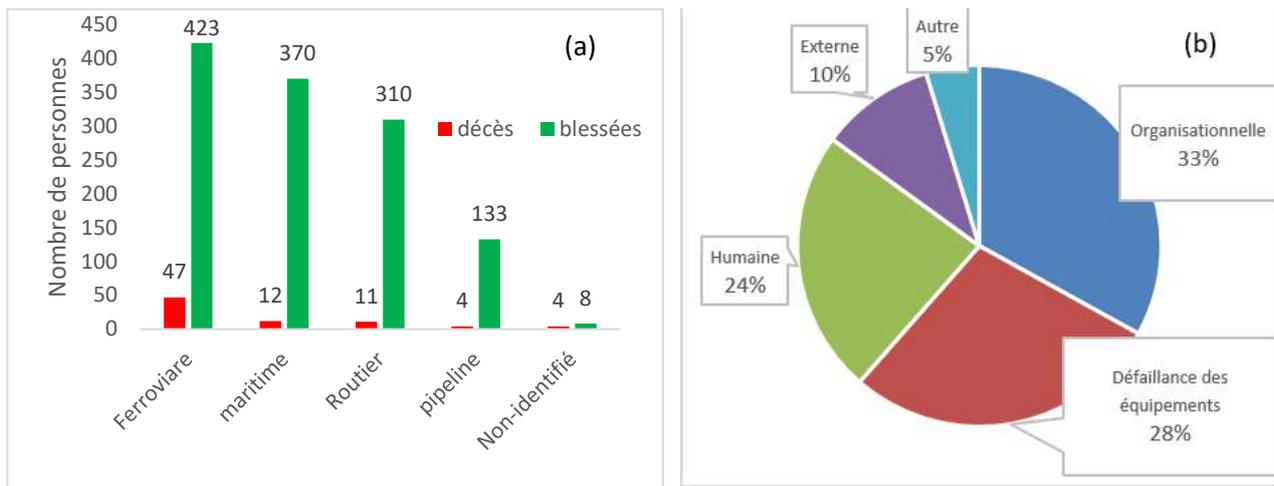


Fig. 1. (a) Aperçu des décès et des blessures par mode de transport ; (b) Causes initiales des événements

Severity \ Frequency	Frequency				
	$F < 10^{-6}$	$10^{-6} < F < 10^{-4}$	$10^{-4} < F < 10^{-3}$	$10^{-3} < F < 10^{-2}$	$F < 10^{-1}$
C1					
C2		$6,13 \times 10^{-5}$ -Maritime (10 events) -Pipeline (6 events) -Road (4 events) -Rail (4 events) -Non-identified (5 events)			
C3		$4,65 \times 10^{-5}$ -Maritime (3 events) -Pipeline (1 events) -Road (13 events) -Rail (4 events) -Non-identified (1 events)			
C4		$5,07 \times 10^{-5}$ -Maritime (5 events) -Pipeline (3 events) -Road (12 events) -Rail (1 events) -Non-identified (3 events)			
C5	$8,45 \times 10^{-6}$ -Maritime (2 events) -Rail (2 events)				

Fig. 2. Matrice des risques

Tableaux

Tableau 1. Répartition des événements TMD par mode de transport.

Mode de transport	Nombre des événements
Routier	29
Maritime	20
Ferroviaire	11
Pipeline	10
Non-identifié	9

RÉFÉRENCES

Yilmaz, Z., Erol, S. and Aplak, H. S. (2016), Transportation of hazardous materials (hazmat) a literature survey," *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 22(1), pp. 39–53. doi:10.5505/pajes.2015.62134

Assessing Flexibility in Biowaste Management Systems for Sustainable Solutions

Naouel Alileche¹, Violaine Athès¹, Christian Duquennoi², Felipe Buendia¹,

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120, Palaiseau, France

²Université Paris-Saclay, INRAE, PROSE, 92160 Antony, France

felipe.buendia-kandia@inrae.fr

ABSTRACT

Urban biorefineries play a pivotal role in the circular economy, promoting environmental sustainability by converting waste into valuable resources. Their importance has gained attention in France, especially with the introduction of the AGECE 2024 law, which mandates biowaste sorting at the source. This regulation calls for efficient recovery systems, making it essential to assess the flexibility of urban biorefineries to ensure they can adapt to future challenges. This study introduces a novel approach (Figure 1) that combines mathematical flexibility assessment with field surveys conducted among stakeholders, specifically focusing on composting operations.

The concept of flexibility, widely applied in chemical engineering, measures the capacity of a system to operate effectively under variable conditions. Introduced by Swaney and Grossmann in 1985, flexibility has since been refined by various researchers, including further refined by Patricia M. Hoch and Ana M. Eliceche (1996), Foudas and al (2001) and Di Pretoro et al. in (2019, 2020, 2024), who classified flexibility into deterministic and stochastic indices. The deterministic index evaluates system performance within predefined boundaries, while the stochastic index considers probabilistic variations in parameters.

This research aims to develop a robust methodology for evaluating the flexibility of urban biorefineries, with a focus on composting processes. The study applies the deterministic flexibility index, coupled with field data from composting practitioners across France. Key parameters, including control variables and uncertain parameters, were identified through these surveys. These parameters helped define the range of operational variability, allowing for a more accurate flexibility index calculation.

A key innovation of this study is the integration of real-world data through field surveys. An online questionnaire was distributed to composting stakeholders to collect detailed information on waste valorisation practices, raw materials used, and operational conditions. This data provided a broader understanding of the operational uncertainties and helped refine the flexibility assessment.

The integration of established theoretical frameworks with field data strengthens the methodology, providing a comprehensive assessment of urban biorefineries' adaptability facing environmental challenges. This approach identifies key limiting factors within the composting process and supports system optimization, ensuring enhanced flexibility and operational feasibility across diverse scenarios.

THEME KEYWORDS – “Ecosystèmes industriels”

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, environnement, procédés de recyclage

MOTS-CLÉS LIBRES

Flexibility analysis, process design, biowaste valorisation

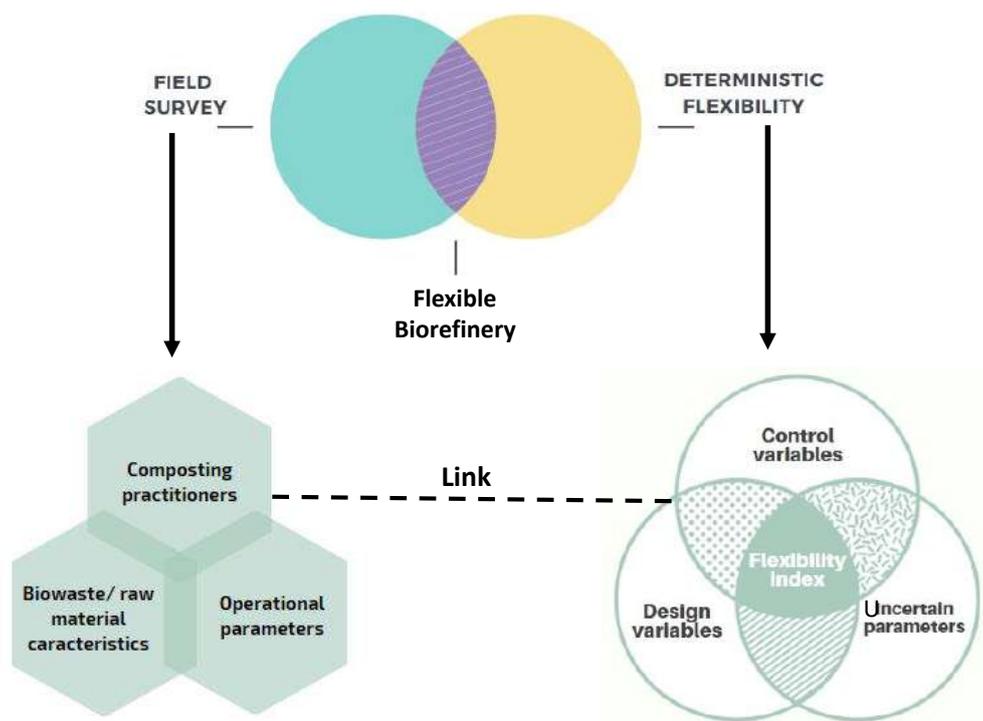


Figure 1. Schematic representation of the methodology integrating flexibility analysis and field survey

References

- Grossmann IE, Halemane KP, Swaney RE. Optimization strategies for flexible chemical processes. *Comput Chem Eng.* 1983;7(4):439-462. doi:10.1016/0098-1354(83)80022-2
- Hoch PM, Eliceche AM, Grossmann IE. Evaluation of design flexibility in distillation columns using rigorous models. *Comput Chem Eng.* 1995;19:669-674. doi:10.1016/0098-1354(95)87112-8
- Di Pretoro A, Montastruc L, Manenti F, Joulia X. Flexibility analysis of a distillation column: Indexes comparison and economic assessment. *Comput Chem Eng.* 2019;124:93-108. doi:10.1016/j.compchemeng.2019.02.004
- Di Pretoro A, Montastruc L, Manenti F, Joulia X. Flexibility assessment of a biorefinery distillation train: Optimal design under uncertain conditions. *Comput Chem Eng.* 2020;138:106831. doi:10.1016/j.compchemeng.2020.106831
- Carnio G, Di Pretoro A, Fedeli M, Montastruc L. Plantwide flexibility analysis of a biogas to methanol process: Assessing the implications of uncertainties on process duties and emissions. *Comput Chem Eng.* 2024;187:108737. doi:10.1016/j.compchemeng.2024.108737

Caractérisation du flux et du profil de concentration de particules solides dans un réacteur mesofluidique – appliqué à la production d’hydrosulfite de zinc

Jean-Luc HOXHA¹, Mathurin GROGNA², Leen C.J. THOMASSEN³ et Dominique TOYE¹

¹Département of Chemical Engineering, ULiège, Belgique

²Silox Belgium, Belgique

³Département of Chemical Engineering, KU Leuven, Belgique

jlhoxha@uliege.be

RESUME

L’hydrosulfite de zinc (ZnS_2O_4) est un intermédiaire dans la production de l’hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$), produit principalement utilisé comme agent de blanchiment (textile, papier). Le procédé industriel consiste en l’attaque, en solution aqueuse, de particules de zinc par du SO_2 dans un réacteur batch ouvert de type cuve agitée mécaniquement.

L’intensification de cette réaction par le passage à un réacteur continu est complexe. Akiwi F.M. en 2018 a signalé qu’un des principaux défis de l’intensification des réactions avec des particules solides est d’assurer un mélange intime des réactifs et d’éviter les phénomènes de bouchage de l’installation. Une autre difficulté réside dans l’élaboration d’un modèle numérique permettant de représenter le comportement du réacteur et qui servira à quantifier l’impact des conditions opératoires et ensuite de les optimiser pour la production industrielle d’hydrosulfite de zinc.

Le modèle actuel repose sur des hypothèses simplificatrices qui ne sont pas respectées de manière certaine : (1) le flux est actuellement considéré comme étant un écoulement de type piston et (2) la distribution des particules solides de zinc comme étant radialement homogène. Claes J. en 2023 a mis en évidence des phénomènes de sédimentation pour des plus grands nombre de Reynolds mais avec des particules plus grosses mais moins dense dans une installation de la même configuration, soulignant les préoccupations concernant le respect des hypothèses citées plus haut.

De façon à vérifier la première hypothèse, des essais de traceur ont été réalisés pour accéder à la distribution des temps de séjour au sein du réacteur et quantifier l’importance de l’écart par rapport à un écoulement piston. Le traceur utilisé est du sel de cuisine ($NaCl$) et sa concentration est mesurée par conductimétrie. A ce stade, le traceur est injecté en échelon dans la pompe et la concentration est successivement mesurée en amont et en aval du réacteur. La pompe utilisée ayant un effet de mélange très important, il est difficile, sur base de la comparaison des courbes d’entrée et de sortie de caractériser l’impact, sur l’écoulement, de la section réactionnelle. Une méthode de déconvolution des signaux est envisagée pour accéder à l’information recherchée.

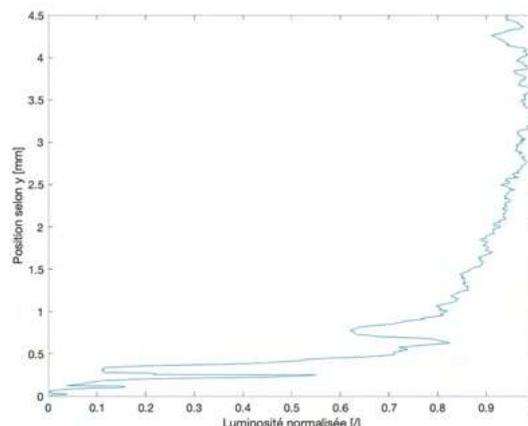


Fig. 1. Profil de concentration selon la hauteur dans le réacteur.

Ensuite, en collaboration avec l'équipe du Prof Leen Thomassen de la KUL, un équipement de visualisation a été mis en œuvre afin de caractériser l'homogénéité de la suspension liquide - solide dans le réacteur. Comme le montre la Fig. 1, les essais réalisés révèlent qu'une certaine accumulation de solide apparaît dans la partie inférieure du réacteur tubulaire (liée à la présence d'agglomérats ou de particules beaucoup plus grosses). Cette accumulation est confirmée par la diminution de la luminosité traversant le réacteur lorsque la concentration en zinc augmente. Cependant, la suspension semble globalement homogène dans le reste du réacteur.

La visualisation des particules permet également de mesurer les vitesses des particules en utilisant les outils associés à la technique PIV. La vitesse moyenne des particules ainsi que son profil peuvent être comparés à la vitesse moyenne du liquide et au profil d'écoulement laminaire théorique. L'absence de différence entre les vitesses des deux phases à la Fig. 2, montre que celles-ci se déplacent à la même vitesse et que les particules solides suivent globalement bien l'écoulement liquide. Le profil tangentiel de vitesse expérimentale a une forme parabolique correspondant au profil d'écoulement laminaire théorique du fluide, ce qui confirme que, globalement, l'écoulement au sein du réacteur est laminaire.

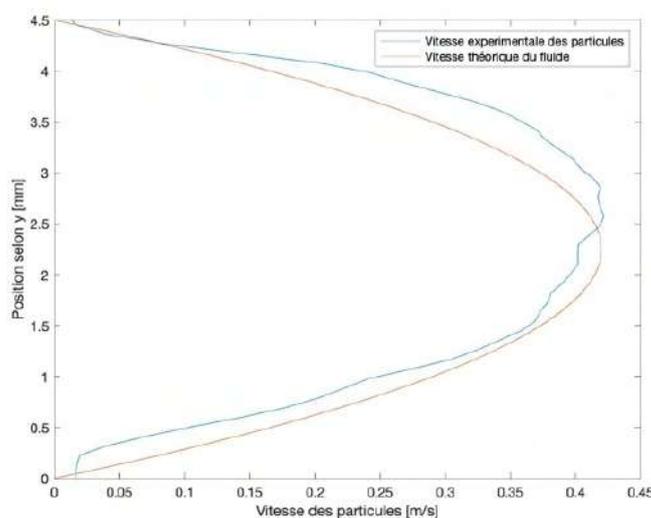


Fig. 2. Profil de vitesse des particules solides et du flux laminaire théorique selon la hauteur dans le réacteur.

L'analyse de ces données doit être approfondie afin de consolider les résultats obtenus. La comparaison entre le modèle numérique et les expériences en laboratoire permettra de déterminer s'il est nécessaire de modifier les hypothèses du modèle ou si ce dernier peut être considéré comme suffisamment représentatif de la réalité.

MOTS-CLES DU THEME [MÉTHODES ET OUTILS AU SERVICE DES PROCÉDÉS]

Mesure & analyse de données, modélisation, simulation procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Vitesse, concentration, réacteur, intensification

RÉFÉRENCES

Akiwi F.M., Watts P., Continuous flow chemistry: where are we now? Recent applications, challenges and limitations, Royal Society of Chemistry, 2018, 54, 13894-13928.

Claes J., Metten B., Brabants B., Leblebici M. E., Kuhn S., Thomassen L. C.J., Oscillatory Flow for Slurry Transport in Baffleless Milliflow Reactors, Industrial & Engineering Chemistry Research 2023 62 (32), 12647-12655 DOI: 10.1021/acs.iecr.3c01056

Etude de la Fiabilité du Transport de Matières Dangereuses par Canalisation

Aissa KERROUM¹ et Lamiae VERNIERES-HASSIMI¹

¹LSPC, INSA-Rouen, France.

Aissa.Kerroum@insa-rouen.fr

RESUME

Le transport par canalisation est une méthode largement répandue, souvent considérée comme une option plus sûre par rapport à d'autres modes de transport tels que la route et le rail, en particulier en raison du faible nombre de décès enregistrés historiquement Papadakis G. A en 1999. Cependant, comme le souligne Bubbico, R en 2018, ce mode de transport présente des risques importants, notamment lorsque les canalisations traversent des zones densément peuplées ou industrielles. Les canalisations peuvent entraîner des accidents environnementaux majeurs et affecter gravement la sécurité des populations. Dans ce contexte, notre étude de fiabilité se concentre sur le transport par pipeline de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Le peroxyde d'hydrogène peut présenter un risque d'emballement car il est auto-réactif, il peut se décomposer sous l'effet de la température. Il peut également se décomposer en présence d'impureté. Dans cette étude deux impureté ont été prise en compte. Le Tableau .1 montre les trois réactions de décomposition de peroxyde d'hydrogène. Modèle

mathématique : Bilan matière $\frac{dCH_2O_2}{dt} + u \frac{dCH_2O_2}{dz} = -(K_1[H_2O_2] + K_2[H_2O_2] [Cu^{2+}] + K_3[H_2O_2] [Na_2SO_3])$

Bilan thermique : $\frac{dT_r(x,t)}{dt} = -u \frac{dT_r(x,t)}{dz} - \frac{1}{\rho C_p} (H_{H_2O_2\text{spo}} \Gamma_{H_2O_2\text{spo}} + H_{\text{impurteCu}^{2+}} \Gamma_{\text{impurteCu}^{2+}} + H_{\text{impurteNa}_2\text{SO}_3} \Gamma_{\text{impurteNa}_2\text{SO}_3})$

La modélisation de ce système en se basant sur le bilan de matière et le bilan thermique permet d'obtenir une bonne présentation du système. Cependant, la plupart des modèles existant dans la littérature sont des modèles déterministes Lyagoubi, N en 2022 ce qui ne reflète pas la réalité. Il est donc essentiel, pour concevoir un modèle mathématique plus réaliste et par conséquent plus fiable de prendre en compte les incertitudes qui sont présent dans les systèmes. Ces incertitudes peuvent être liés aux conditions opératoires comme les concentrations, les températures, la présence d'impuretés dans les canalisations, etc. Dans ce travail, nous avons considéré que les incertitudes sur les conditions initiales de transport à savoir : la température des parois (T_Parois), la température d'entrée du peroxyde d'hydrogène (T_entrée_H₂O₂), les concentrations de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), sulfate de sodium [Na₂SO₃] et le thiosulfate de cuivre (CuSO₄). Le Tableau .2 montre la plage de variation de ces paramètres. L'échantillonnage des conditions initiales ont été effectués par LHS (latin hypercube sampling). Afin d'analyser la fiabilité du système une étude a été effectuée pour analyser la fonction densité de probabilité de la température maximale dans la canalisation ainsi que la fonction de densité cumulative. La température maximale est considérée dans cette étude comme un critère de sécurité afin d'éviter un emballement thermique dans cette étude nous avons considéré que 60°C est la limite à ne pas dépasser pour que le système reste fiable. Ces deux fonctions de probabilité permettent d'avoir une idée sur la fiabilité du système. Fig .1. Ces figures montrent que, selon les conditions opératoires présentées dans le Tableau 2, nous avons fixé la concentration de thiosulfate de sodium [Na₂SO₃] à des valeurs nominales de 0,1 et 0,2 mol/L, tout en faisant varier les autres paramètres d'entrée selon leur plage de variation à l'aide de la méthode LHS. La fonction de distribution de probabilité (Fig. 1.a) et la fonction cumulative de probabilité (Fig. 1.b) indiquent qu'avec une concentration de 0,1 mol/L, la fiabilité atteint 0.6. Cependant, à mesure que la concentration augmente à 0,2 mol/L, la fiabilité diminue progressivement, atteignant une valeur de 0,3.

MOTS-CLES DU THEME

Gestion des risques industriels, Optimisation des procédés industriels, Sécurité des procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Emballement thermique, Fiabilité des systèmes, Propagation de l'incertitude, Incertitude des procédés, Sécurité industrielle.

FIGURES

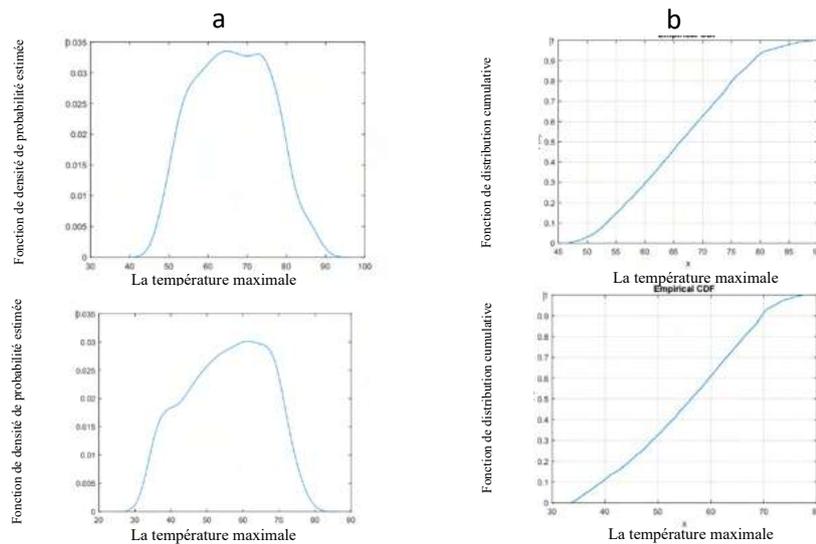


Fig. 1. (a) Fonction de densité de probabilité et (b) Fonction de distribution cumulative de la température maximale

Tableaux

Tableau 1. Réactions chimiques et paramètres cinétiques estimés.

Réactions chimique	Enthalpie de la réaction (KJ/mol)	L'énergie d'activation Ea (J/mol)	Facteur Pré-exponentielle
$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (décomposition spontanée)	-98	150000	$9.24 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (cuivre comme catalyseur)	-93.2	162000	$1.63 \times 10^{-8} (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
$4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-553	80256	$6.75 \times 10^8 (\text{s}^{-1})$

Tableau 1. Les plages de variation des paramètres d'entrée et les valeurs nominales des paramètres déterministes.

	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol/L	$[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ mol/L	$[\text{Cu}^{2+}]$ mol/L	T_entrée H_2O_2 [°C]	T_Parois [°C]
Les plages de variation	[11-12]	[0-0.3]	[0-0.3]	20-30	20-60
Valeur nominale 1	11	0	0	20	20
Valeur nominale 2	11.4	0.1	0.1	24	40
Valeur nominale 3	11.8	0.2	0.2	28	50
Valeur nominale 4	12	0.3	0.3	30	60

RÉFÉRENCES

Bubbico, R. (2018), A statistical analysis of causes and consequences of the release of hazardous materials from pipelines. The influence of layout," *Journal of loss prevention in the process industries*, 56, pp. 458–466. doi: 10.1016/j.jlp.2018.10.006.

Lyagoubi, N., Vernieres-Hassimi, L., Khaliq, L., and Estel, L., 2022, Quantification of the chemical reactor reliability in the presence of uncertainties/errors in input parameters. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 76(104751), 104751. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2022.104751>

Papadakis G. A. (1999), Major hazard pipelines: a comparative study of onshore transmission accidents *Journal of loss prevention in the process industries* 12(1) pp. 91–107. doi: 10.1016/s0950-4230(98)00048-5.

Régénération par ozonation et réutilisation de catalyseurs cokés lors de la pyrolyse de polyéthylène

Romain RICHARD¹, Vivien DALIGAUX¹, Mylène MARIN-GALLEGRO¹ et Marie-Hélène MANERO¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, F-31030 Toulouse, France

roman.richard@iut-tlse3.fr

RÉSUMÉ

Environ 80% des procédés industriels de réaction chimique emploient actuellement des catalyseurs hétérogènes pour leur facilité de mise en œuvre. Cependant, leur inconvénient majeur provient de leur désactivation, majoritairement par encrassement avec un dépôt de composés carbonés lourds (appelé « coke ») qui bloquent la porosité. La régénération de ces matériaux est aujourd'hui principalement conduite par oxydation sous air à des températures élevées (400-600°C), très énergivore et délicate pour les matériaux thermosensibles. Ce travail vise à surmonter cette problématique majeure de l'utilisation de catalyseurs hétérogènes par le développement d'un procédé de régénération opérant dans des conditions plus douces : l'oxydation à l'ozone (Daligaux, V en 2020). L'objectif ici est de présenter les aspects expérimentaux du procédé d'ozonation : une étude paramétrique est conduite afin de déterminer les conditions optimales pour l'élimination du coke et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu à l'échelle du grain et du réacteur.

Pour cela, nous avons mis en contact avec de l'ozone des catalyseurs (zéolite ZSM-5) cokés (environ 1,5 g) dans un réacteur filaire (4 mm de diamètre interne, 6 mm de diamètre externe et 20 cm de longueur) en faisant varier le débit d'ozone entre 50 et 150 L/h, la concentration d'ozone jusqu'à 80 g/Nm³, la température entre 50 °C et 200 °C (le réacteur se trouvant dans une étuve réglable) et le temps d'exposition de 15 min à 48 h (Daligaux, V en 2023). Il s'est avéré que les deux premiers paramètres n'avaient pas d'influence significative sur l'efficacité de régénération qui est représentée par le taux de carbone éliminé. Concernant le temps d'exposition, on peut noter une élimination rapide du coke en début de réaction : l'oxydation du coke externe se fait préférentiellement puis un mécanisme de diffusion-réaction à lieu de l'extérieur vers l'intérieur du catalyseur (modèle du cœur rétrécissant). Concernant l'efficacité de régénération, un comportement asymptotique a été observé sur deux échantillons traités ayant des % de carbone initial différents (3,3% et 8,3%). En effet, l'élimination de 100% du coke semble impossible (notamment à haute température car l'ozone se dégrade) : par exemple, à 100°C, un taux de carbone éliminé de 81% maximum est atteint après 6 h d'exposition continue. Par ailleurs, l'effet de la température est très intéressant car un optimum est observé entre 100 °C et 125°C pour les deux échantillons traités (Fig. 1B).

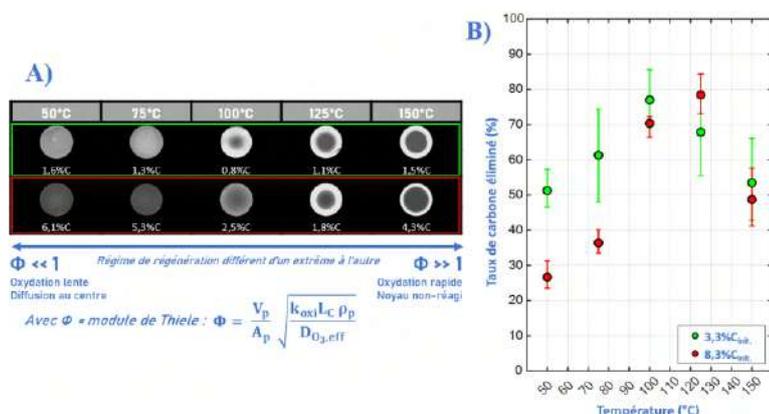
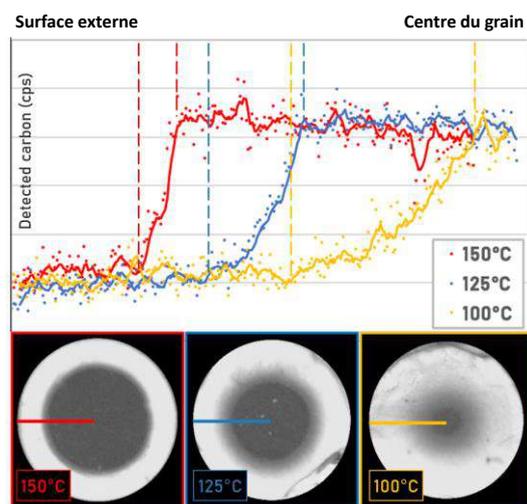


Fig 1 : A) Photos de coupe de grains de catalyseurs cokés (% de coke initial de 3,3% en vert et 8,3% en rouge) entre 50 °C et 150 °C après 4 h de temps d'exposition : B) Evolution du taux de carbone éliminé pour les 2 échantillons traités entre 50 °C et 150 °C.

En effet, pour les basses températures (50 °C par exemple), l'oxydation du coke par l'ozone se fait de manière homogène de la périphérie au centre du grain de catalyseur car l'oxydation est lente et l'ozone diffuse à l'intérieur du grain. Pour des températures plus élevées (jusqu'à 150 °C), on voit que l'oxydation est beaucoup

plus rapide et l'ozone réagit majoritairement avec le coke en surface du catalyseur alors que le noyau du grain semble intact (Fig. 1A). Ce modèle en cœur rétrécissant a déjà été observé pour d'autres réactions d'oxydation de catalyseurs cokés. Pour des températures supérieures à 150 °C, la cinétique de dégradation catalytique de l'ozone devient plus importante et le coke réagit de moins en moins.

Une technique analytique novatrice sur ce type de matériaux a été développée afin d'acquérir des profils radiaux de carbone sur des sections transversales de grain de zéolite. Après une préparation adéquate de l'échantillon (par polissage ionique) pour minimiser ses irrégularités topographiques, une microsonde électronique a été utilisée pour obtenir les profils suivants.



Les acquisitions des profils radiaux de carbone présentent trois domaines d'intérêt principaux : une zone externe à très faible teneur en carbone (supposée entièrement régénérée), une zone présentant un gradient de carbone où le coke a partiellement réagi et enfin, un cœur de coke n'ayant pas réagi au centre du grain de catalyseur. En fonction de la température et de la diffusion limitante vers l'intérieur du grain, la forme des profils peut être différente. À 150 °C, la zone de gradient est très fine avec une pente importante car l'ozone réagit rapidement avec le coke, tandis que la zone de gradient est beaucoup plus large à 100 °C car les agents oxydants peuvent diffuser davantage vers le centre du grain.

Fig. 2 : Profils radiaux de carbone et photos en coupe transversale pour trois températures différentes : 100 °C, 125 °C et 150 °C.

Ces résultats ont permis de réaliser une première modélisation de l'ozonation à l'échelle du grain. Diverses méthodes numériques ont été utilisées afin de résoudre les équations de transfert de matière décrivant le système afin de comparer les solutions numériques aux résultats expérimentaux. Cette approche a permis de déterminer différents paramètres clés du procédé : le coefficient de diffusion effectif de l'ozone dans le catalyseur ainsi que les constantes cinétiques de la dégradation catalytique de l'ozone et de l'oxydation du coke. Au vu des résultats présentés, l'ozonation apparaît comme une alternative crédible à la combustion permettant la régénération des catalyseurs cokés dans des conditions plus douces que la combustion. Après avoir retrouvé leur propriétés physico-chimiques initiales, les catalyseurs régénérés par ozonation ont été réutilisés dans un nouveau cycle de pyrolyse catalytique qui a conduit à des résultats comparables (Daligaux, V en 2024).

MOTS-CLÉS DU THÈME : ECOSYSTEMES INDUSTRIELS

Procédés de recyclage

MOTS-CLÉS LIBRES

Régénération, Ozonation, Pyrolyse catalytique, Cinétique, Diffusion

RÉFÉRENCES

Daligaux, V., Richard, R., Manero, M.-H., 2021, Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts Used in Pyrolysis of Plastic Wastes – A Process and Analytical Review, *Catalysts*, 11:770, <https://doi.org/10.3390/catal11070770>

Daligaux, V., Richard, R., Manero, M.-H., 2023, Regeneration of coked catalysts via ozonation: Experimental study of diffusion–reaction mechanisms at pellet and reactor scales, *Chemical Engineering Journal*, 476:146446, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146446>

Daligaux, V., Richard, R., Marin-Gallego, M., Ruaux, V., Pinard, L., Manero, M.-H., 2024, Deactivation by coking of industrial ZSM-5 catalysts used in LDPE pyrolysis and regeneration by ozonation process – Bench scale studies, *Applied Catalysis A, General*, 671 :119581, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119581>

Synthèse de diéthyle carbonate à partir d'alcool et de CO₂

Jennifer BELLO-HEREDIA¹, Marie-Christine FOURNIER², Fabrice BUREL³.

¹LSPC, INSA Rouen Normandie, F-76000 Rouen, France

²LSPC, Université de Rouen Normandie, F-76000 Rouen, France

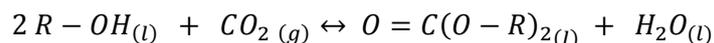
³PBS, INSA Rouen Normandie, F-76000 Rouen, France

Jennifer.bello_heredia@insa-rouen.fr

RESUME

L'impact de nos activités sur l'environnement, est perceptible notamment par le changement climatique. Nous sommes dépendants à l'égard du pétrole, en tant que source de carbone utile à la production de milliers de produits chimiques synthétiques de la vie courante. Il est urgent de réduire notre dépendance à l'égard du pétrole et de développer des actions pour répondre aux défis environnementaux.

Parmi les moyens alternatifs pour réduire la quantité de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère, il est intéressant d'utiliser le CO₂ présent dans les fumées industrielles pour synthétiser des molécules plateformes. Parmi les différentes synthèses contenant le CO₂ en tant que réactif, la synthèse directe de diéthylecarbonate (DEC) à partir de CO₂ et éthanol en présence de catalyseur est intéressante



Grace notamment à sa faible toxicité, le DEC est une molécule d'intérêt puisqu'il a de nombreuses applications potentielles, comme additifs de carburant, solvants ou monomères. Cependant, les rendements obtenus pour cette réaction de valorisation du CO₂ sont pour l'instant très faibles quel que soit le catalyseur utilisé. Cette limitation est due à un équilibre thermodynamique (Leino et al. 2011). Pour améliorer le rendement, il est alors possible de déplacer l'équilibre en enlevant les molécules d'eau formées au cours de la réaction. Des études se sont concentrées sur le développement de catalyseurs, sur la réalisation de déshydratation chimique ou physique (Décultot et al. 2019), sur l'utilisation de CO₂ super-critique (Ballivet-Tkatchenko et al. 2006)(Zheng et al. 2022), d'orthoesters (Zheng et al. 2022). L'intérêt du travail en milieu super-critique est essentiellement motivé par l'absence de limitation de transfert de matière entre les phases gaz et liquide. Les orthoesters sont intéressants puisqu'ils réagissent avec les molécules d'eau formées au cours de la réaction. L'originalité de notre étude réside dans l'utilisation de CO₂ dans son état super-critique, et d'orthoesters permettant de réagir avec les molécules d'eau formées au cours de la réaction. L'intérêt de ce couplage, qui n'a pas encore été étudié est de favoriser la production de DEC.

Les résultats obtenus sont prometteurs. La réaction avec l'alcool et le CO₂ critique a permis d'augmenter la production de DEC de 3 fois (Ballivet-Tkatchenko et al. 2006), par rapport aux expériences menées avec du CO₂ gazeux. L'utilisation d'un mélange alcool-orthoester a quant à lui aussi permis d'augmenter la quantité de DEC obtenue. Les conditions opératoires restent à être optimisées.

MOTS-CLÉS THÉMATIQUES

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, intensification, environnement.

MOTS CLÉS LIBRES

Captage du dioxyde de carbone, Diéthylcarbonate, Conditions supercritiques.

REFERENCES

Ballivet-Tkatchenko, Danielle et al. 2006. "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate with Supercritical Carbon Dioxide: Characterization of a Key Organotin Oxide Intermediate." *Catalysis Today* 115: 80–87.

Décultot, Marie, Alain Ledoux, Marie-Christine Fournier-Salaün, and Lionel Estel. 2019. "Self-Dual Leonard Pairs Pervaporation for CO Utilisation A." : 496–506.

Leino, Ewelina et al. 2011. "Enhanced Yields of Diethyl Carbonate via One-Pot Synthesis from Ethanol, Carbon Dioxide and Butylene Oxide over Cerium (IV) Oxide." *Chemical Engineering Journal* 176–177: 124–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.054>.

Zheng, Qingxin et al. 2022. "Dimethyl Carbonate (DMC) Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide in the Presence of ZrO₂ Solid Solutions and Yield Improvement by Applying a Natural Convection Circulation System." *Chemical Engineering Journal* 429(June 2021).



THÈME 3 :
**FORMATION, ENSEIGNEMENT
& PROJETS DE RECHERCHE**



Education 4.0 : Défi de la révolution digitale dans l'actualisation des connaissances et compétences des cursus de génie des procédés.

Eric SCHAER¹, Jean-Marc COMMENGE¹, Laurent PERRIN¹ et André LAURENT¹

¹ - Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, France

eric.schaer@univ-lorraine.fr

RESUME

L'émergence et la consolidation des procédés de l'industrie 4.0 résultent de la mise en œuvre de plusieurs catégories de technologies numériques comme la gestion des données, les applications de communication et d'interconnexion et les innovations de rupture. La prise de conscience croissante de la durabilité pousse l'industrie chimique à repenser ses processus, en recherchant des alternatives écologiques pour minimiser leur impact sur l'environnement et préserver les ressources. Grâce à des systèmes de gestion des données optimisés, des modèles d'Intelligence Artificielle (IA) validés et des algorithmes multifonctionnels, la transformation numérique devient un processus de changement qui offre aux sociétés chimiques des opportunités significatives d'adopter des pratiques innovantes et durables dans leurs opérations quotidiennes.

L'importance du numérique dans le travail de l'ingénieur de génie des procédés n'est plus à démontrer. Que ce soit pour la description de phénomènes physiques, chimiques, réactionnels, physico-chimiques, thermodynamiques, hydrodynamiques, multiphasiques...les méthodes numériques permettent désormais de décrire des phénomènes complexes, souvent très fortement couplés et apportent des solutions complémentaires concernant l'analyse, la modélisation et l'extrapolation des phénomènes observés. Il est crucial que les futurs diplômés soient formés à l'utilisation de logiciels dédiés, mais soient aussi capables de développer des codes de calcul spécifiques. La modélisation et la simulation sont présentes en force, car elles permettent de faire de la « donnée » (data) un élément fondamental pour comprendre et maîtriser le procédé. Elles procurent le moyen d'analyser, de capitaliser et de créer de la performance continue via de nouveaux modèles ou simulations. Il en résulte que la formation de base et continue du futur ingénieur devra renforcer cette dimension de manière significative.

L'intégration des nouvelles technologies digitales implique de développer de nouvelles compétences ou d'en approfondir certaines. Il est difficile pour les ingénieurs procédés de maîtriser l'ensemble des technologies du numérique, en plus des connaissances de bases spécifiques à leur domaine. De même, les spécialistes du numérique ne peuvent pas être par exemple des experts des opérations unitaires de génie chimique. Il convient donc de prévoir les conditions permettant aux deux communautés de travailler ensemble et d'inculquer à chacun les connaissances minimales nécessaires à une interaction efficiente.

Le traitement des mégadonnées (Big Data), qui concerne aussi l'apport du numérique à la gestion des entreprises et à l'optimisation globale des systèmes de production, annonce également une forte évolution des métiers de l'ingénieur. Les nouveaux outils facilitent la connectivité de l'ensemble des moyens de production avec des retombées immédiates sur la production, la prise de décision, la gestion des stocks et la coordination des différents métiers. C'est dans ce contexte que le nouvel ingénieur se devra d'être à l'aise avec ces outils. Enfin, l'IA et ses technologies associées ne pourront être absentes du bagage de l'ingénieur des procédés.

En résumé, l'absence de culture numérique et de formation adéquate a été identifiée comme un défi majeur par la majorité des entreprises (Horbez D., 2019).

L'objectif de cet article vise à promouvoir l'évolution des contenus des enseignements de génie des procédés en formation initiale pour s'adapter aux besoins industriels et aux évolutions sociétales générés par la disruption des technologies numériques. Pour éviter toute ambiguïté d'interprétation, l'article ne traitera pas des outils potentiels de la digitalisation d'aide à l'enseignement.

Une première recommandation immédiate, concernant les générations de salariés actuellement présentes dans l'industrie des procédés, consiste à mutualiser les langages actuellement disjoints entre la communauté de génie des procédés et celle des experts de l'intelligence artificielle et de la numérisation en termes de compréhension mutuelle réciproque.

L'approche concernant la formation de la jeune génération familière avec les technologies modernes de communication et d'interconnexion (smartphone, IoT, simulateur, jumeau numérique) doit être revisitée. Feise, H.J. et Schaer, E. (2021) ont décrit différents cadres qualitatifs d'enseignement liés aux modifications induites par la numérisation, en les inscrivant dans les recommandations EFCE du processus de Bologne et du

Réseau européen d'accréditation de la formation en ingénierie. Par exemple, en rapportant l'exploitation des résultats d'une étude bibliométrique internationale cadrée, Chakraborty, S. et al. (2023) ont proposé une synthèse des principales composantes correspondant aux exigences de l'Industrie 4.0 pour constituer une base de données de l'Education 4.0, dont l'illustration est sur la figure 1. Ces auteurs considèrent que l'Education 4.0 est un cadre éducatif, qui incorpore stratégiquement diverses compétences telles que les mathématiques, la modélisation, l'IA, la simulation, l'IoT, la technologie de l'information, la simulation, les réseaux neuronaux, les mégadonnées, la robotique, l'informatique en nuage, l'apprentissage automatique, l'apprentissage profond et la fabrication dans l'expérience d'apprentissage, afin de répondre aux exigences actuelles de l'Industrie 4.0

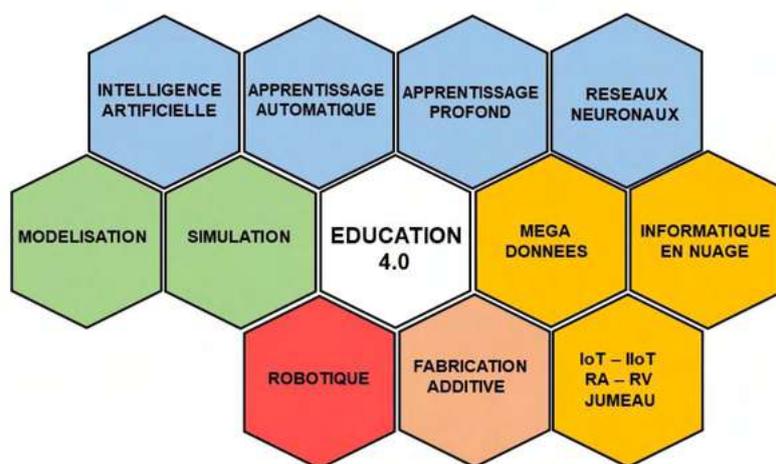


Fig. 1. Composantes de l'Education 4.0 identifiées par les exigences de l'Industrie 4.0 (adapté d'après Chakraborty S, et al., 2019)

Le poids quantitatif relatif de chacun des marqueurs de compétences est nécessaire pour construire un cadre applicable. Udugama, I.A., et al. (2022) ont sollicité l'avis d'experts industriels afin de leur faire préciser la pertinence relative de chaque famille de compétences. Par exemple, le champ des techniques de digitalisation serait de 94 %, celui des mégadonnées de 83 % et celui de l'IoT de 56 %. En utilisant une taxonomie modifiée de Blum, il est possible d'estimer pour un marqueur compétence donné le niveau souhaitable d'acquisition de compétences. Par exemple, pour le marqueur « utilisation de modèles digitaux », les niveaux d'acquisition seraient respectivement de 6 % pour la compréhension, 17 % pour l'application, 28 % pour l'analyse, 11 % pour l'évaluation et 39 % pour la création. Dans une approche similaire, Ventura-Medina, E, et al. (2022) ont développé une esquisse de matrice des diverses compétences digitales en reprenant les cotations alphanumériques du guide des compétences de génie chimique de l'IChemE. Il est enfin proposé d'examiner différents exemples d'application universitaire d'enseignement 4.0 et d'examiner leurs impacts dans la formation en génie des procédés et sécurité des procédés.

RÉFÉRENCES

- Chakraborty, S., Gonzales-Triana, Y., Mendoza, J. and Galatro, D., Insights on mapping Industry 4.0 and Education 4.0, *Frontiers in Education*, 2023, 8:1150190.
- Feise, H.J. and Schaer, E., Mastering digitized chemical engineering, *Education for Chemical Engineers*, 2021, 34, 78-86.
- Horbez, D., *L'usine du futur pour les industries de procédés*, Livre blanc, SFGP, 2019
<https://www.sfgp.asso.fr/2018/05/30/livreLblancLduLgenieLdesLprocedes/&&>.
- Udugama, I.A., Bayer, C., Baroutian, S., Gernaey, K.V., Yu, W. and Young, B.R., Digitalisation in chemical engineering: Industrial needs, academic best practice and curriculum limitations, *Education for Chemical Engineers*, 2022,39, 94-107.
- Ventura-Medina, E., Tanner, J. and Young, B., Teaching: Educating chemical engineers on digitalisation, *The Chemical Engineer*, 2022, April, 25-27.

Les étudiants deviennent enseignants pour réviser avant les examens

Benjamin BAATARD¹, Valérie CAMEL², Marie DEBACQ^{2,3}, Katia LUCCHI⁴

Noms des auteurs par ordre alphabétique.

¹Université Paris-Saclay, AgroParisTech, Direction de la formation, 91120 Palaiseau, France

²Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120 Palaiseau, France

³Cnam, 2 rue Conté, 75003 Paris, France

⁴Université Paris-Saclay, AgroParisTech, Département SIAFEE, 91120 Palaiseau, France

marie.debacq@agroparistech.fr

RÉSUMÉ

En première année du Master Génie des Procédés et Bioprocédés de l'Université Paris-Saclay, la dernière séance consacrée à l'extraction liquide/liquide a été conçue pour accompagner les étudiants dans leurs révisions. Après une première phase de réflexion personnelle, l'enseignante en charge de cet enseignement a pu bénéficier des apports d'ingénieures pédagogiques et d'une chargée d'ingénierie pédagogique, afin d'affiner sa sélection d'activités, choisir les outils numériques à faire utiliser par les étudiants et réaliser la structuration temporelle de la séance. La séance de trois heures s'est déroulée les années scolaires 2022-2023 (12 étudiants) et 2023-2024 (11 étudiants) dans la « salle projet » du nouveau Campus Agro Paris-Saclay. La première année, deux observateurs étaient présents. L'accompagnement pour la préparation de la séance a permis d'obtenir un déroulé très satisfaisant dès la première année ; les observations ont conduit à faire quelques ajustements pour la deuxième année. Les deux années, les étudiants se sont déclarés surpris, mais très satisfaits par cette séance et ont massivement jugé qu'elle avait constitué un apport substantiel pour leurs révisions.

Cette communication détaillera le contenu et l'organisation de la séance, ainsi que les retours des étudiants et observateurs. Elle illustrera comment l'accompagnement par des ingénieures pédagogiques a permis de concevoir rapidement une séance efficace dès la première fois qu'elle a été mise en œuvre.

REMERCIEMENTS : Nicole CORSYN, Astrid ROSSO, Cnam

MOTS-CLÉS LIBRES

Pédagogie, révisions, accompagnement pédagogique, classe translatée.

1. CONTEXTE

Depuis 2021-2022, l'enseignante était en charge du cours « Réacteurs et modélisation » (10 séances de 3h) en M1 Procédés de la Mention du Master Génie des Procédés et Bioprocédés de l'Université Paris-Saclay (formation opérée par AgroParisTech, CentraleSupélec et l'UFR des Sciences d'Orsay). Pour cet enseignement, elle avait adopté une forme de classe inversée correspondant à la catégorie classe « translatée » décrite par Lebrun en 2016, que l'on peut également relier à la « méthode SCHWARTZ » (du nom du directeur de l'École des Mines de Nancy de 1957 à 1966 et dont certains écrits étaient rappelés par Haeuw en 2017). Cette classe translatée s'organise par un glissement spatio-temporel des activités : la « théorie » (partie très transmissive) et les exercices d'application directe avant la classe (mise à disposition d'un module d'auto-formation interactif et d'un programme de travail précis) ; la « pratique » en classe (exercices et problèmes plus complexes ; activités de restitution de productions et recherches réalisées en autonomie). Ce format a été conservé pour l'enseignement d'extraction liquide/liquide à partir de 2022-2023 (10 séances de 3h).

2. CONCEPTION DE LA SÉANCE DE RÉVISION

En écho à une citation du professeur FEYNMAN (prix Nobel de physique en 1965, mais aussi grand pédagogue) « The best way to learn is to teach. », l'idée de l'enseignante pour cette dernière séance avant l'examen était de faire travailler les étudiants en groupes, chaque groupe préparant une activité différente, puis faisant faire sa production par les autres groupes comme le ferait un enseignant. Les activités prévues étaient :

1. groupe 1 : concevoir un quiz, avec *feedback*, sur l'ensemble du cours d'extraction liquide/liquide ;
2. groupe 2 : préparer une carte mentale résumant la méthode de dimensionnement d'une colonne garnie fonctionnant à contre-courant en régime permanent ;
3. groupe 3 : créer un exercice d'examen faisable en 20 min, à propos d'un extracteur à courants croisés.

L'enseignante a tout d'abord eu un échange sur WhatsApp avec deux anciennes collègues, ingénieures pédagogiques au Cnam, pour consolider/affiner les trois idées d'activités. Puis une séance de travail d'1h30 a été organisée avec une chargée d'ingénierie pédagogique du département Sciences et Ingénierie Agronomiques, Forestières de l'Eau et de l'Environnement (SIAFEE) d'AgroParisTech. Cette séance était initialement prévue avec plusieurs membres du groupe informel « accompagnement pédagogique » d'AgroParisTech, mais finalement une seule personne a pu y participer. Cet échange a permis de caler le découpage temporel de la séance (l'enseignante avait de fortes inquiétudes sur ce point) et de choisir les outils pour réaliser les différentes activités (avec comme préoccupation de choisir des logiciels faciles à prendre en main et pouvant fonctionner sans connexion Internet, car sur le nouveau Campus, le wifi était alors instable). Pour contrôler l'organisation détaillée et en garder une trace, l'enseignante a formalisé le scénario de la séance et l'a fait relire par la chargée d'ingénierie pédagogique qui l'avait aidée à concevoir la séance, ainsi que par le chargé de mission innovation pédagogique de la Direction de la formation.

3. DÉROULÉ DE LA SÉANCE DE RÉVISION

L'objectif principal est évidemment de faire réviser l'ensemble du programme en vue de l'examen écrit ; un objectif secondaire est de faire découvrir aux étudiants des outils pouvant être utiles pour d'autres usages.

Dans la continuité de la classe translatée, cette séance doit être préparée en amont par les étudiants (temps de préparation estimé à 1/2h) à l'aide de liens et consignes disponibles dans la plateforme pédagogique. Les étudiants d'un groupe ne voient pas ce que les autres groupes doivent préparer et ils ont pour consigne de ne pas en parler avec les étudiants des autres groupes. Ces préparations permettent de prendre en main les outils qui seront utilisés pendant la séance : Logiquiz pour le groupe 1 (permet de générer une activité H5P de type quiz, facilement importable sur Moodle) ; FreeMind pour le groupe 2 (outil rudimentaire, mais facile à prendre en main) ; Overleaf pour le groupe 3 (outil en ligne pour la création de document LaTeX, avec tutoriel de prise en main). Pour le troisième outil, la solution de repli en cas de problème de wifi le jour J est d'utiliser MiKTeX. Pendant la première partie de la séance (1h30), chaque groupe travaille sur sa production (avec pour chaque groupe, une fiche de consignes précisant les attendus). La salle étant grande, il est possible d'éloigner les groupes, afin qu'ils ne sachent pas ce que font les autres. L'enseignante passe d'un groupe à l'autre pour conseiller les étudiants, répondre à leurs questions et s'assurer que le découpage temporel est respecté.

Après une pause de 10 min, pendant la deuxième partie de la séance (1h10), chaque groupe fait successivement réaliser son activité par les autres groupes. Pendant la pause, le quiz (format H5P) produit par le groupe 1 est importé dans Moodle et les autres groupes le réalisent en direct. Le groupe 2 présente sa carte en la dépliant et l'expliquant progressivement aux autres groupes ; ceux-ci doivent ensuite identifier les éventuelles erreurs et proposer des compléments. Enfin les étudiants du groupe 3 se transforment en assistants de TD, pour faire réaliser leur exercice par les étudiants des autres groupes.

Les dix dernières minutes de la séance sont consacrées à un débriefe à chaud avec les étudiants.

4. RÉSULTATS

La première année, l'enseignante a été surprise que la séance se soit si bien déroulée. C'est très certainement l'apport des ingénieures pédagogiques et de la chargée d'ingénierie pédagogique qui a permis ce résultat.

Deux observateurs étaient présents pour la première mise en œuvre de cette séance (une professeure en chimie analytique et sécurité sanitaire et le chargé de mission innovation pédagogique de la Direction de la formation) : ils ont partagé oralement avec l'enseignante leurs impressions après la séance, puis leurs notes prises pendant la séance. À partir de ses propres observations, des retours des étudiants (débriefes à chaud, à froid et questionnaire d'évaluation anonyme) et des commentaires/suggestions des observateurs, l'enseignante a apporté quelques ajustements pour la deuxième année (sur l'accompagnement pendant la séance).

Les étudiants ont beaucoup apprécié cette séance. Ils étaient surpris de faire ces activités, mais ont massivement déclaré qu'elles étaient efficaces pour les faire réviser, encore davantage en les concevant, qu'en les réalisant.

RÉFÉRENCES

Haeuw, F., 2017, Un p'tit coup d'œil dans le rétro et ça repart..., *Le blog de Frédéric Haeuw : Innovation et usage du numérique dans la formation des adultes*, <http://www.haeuw.com/2017/09/un-p-tit-coup-d-oeil-dans-le-retro-et-ca-repart.html>

Lebrun, M., 2016, Essai de modélisation et de systématisation du concept de Classes inversées, *Blog de M@rcel : Un blog sur la pédagogie, la technologie et aussi sur un peu de tout*, <http://lebrunremy.be/WordPress/?p=740>

Lebrun, M., Lecoq, J., 2016, Classes inversées : enseigner et apprendre à l'endroit !, *Canopé éditions*, 124 p.

INP'CLUSION : hybridation des enseignements pour la réussite des nouveaux bacheliers

Corinne PARVÉRY¹, Nicolas RÉGNIER¹

¹Bordeaux INP, France

Corinne.parvery@bordeaux-inp.fr

RESUME

Le projet a pour objectif de développer une plateforme pédagogique commune aux 8 sites des Prépa des INP (classes préparatoires mutualisées en France métropolitaine et départements d'Outre-Mer), afin d'y partager des ressources pédagogiques numériques entre les 146 enseignants et de les mettre à disposition des étudiants au bénéfice d'une inclusion réussie des nouveaux bacheliers dans les écoles du Groupe INP.

Cette plateforme a aussi permis de mutualiser la présentation des 37 écoles publiques d'ingénieurs du groupe INP, des métiers d'ingénieurs et des thématiques spécifiques telles que le génie des procédés, disponibles pour tous les élèves.

La finalité est l'hybridation des parcours de formation et l'équipement de salles pour l'enseignement hybride. Au-delà d'un projet innovant sur les plans technique et pédagogique, il s'agit d'un projet améliorant l'égalité de traitement de chacun, offrant la liberté totale du choix d'enseignement, quelque soit le lieu d'études.

La méthode de gestion de projet est primordiale et nécessite de nombreux groupes de travail sur des thématiques autres que pédagogiques (Fig. 1). Ce projet fait émerger des communautés de pratiques nationales pour une multitude d'acteurs de l'écosystème de l'enseignement supérieur (Délégué à la Protection des Données, Direction des Systèmes d'Information, Ingénieurs Pédagogiques, stagiaires, personnel de la scolarité, direction... Fig.2). Environ 150 acteurs ont participé à ce projet.

L'acculturation d'une partie des enseignants sur la formation à distance et l'hybridation, la question des droits d'auteurs, sont des constats initiaux auxquels il faut répondre par le développement de formations.

Un socle commun de ressources de révisions d'été pour les futurs élèves des prépas des INP permet ainsi une homogénéisation des attentes des niveaux académiques des bacheliers et la collaboration d'enseignants de prépa et de lycées. Ce socle commun est à disposition de tous les nouveaux sites de prépa du groupe INP. Nous avons analysé la pertinence de ces révisions par questionnaire afin d'améliorer les contenus. Des perspectives d'analyse ultérieure sont envisageables pour mesurer la pertinence de ces révisions et la réussite des élèves en prépa.

Une trentaine de cours fondamentaux de mathématiques, physique, chimie et biologie est actuellement disponible sur la plateforme. Au-delà de la collaboration entre enseignants et ingénieurs pédagogiques pour la conception et la médiatisation de ces ressources, l'analyse de l'appropriation reste à faire.

Nous discuterons des attentes, des atouts, des aléas positifs et négatifs du projet.

MOTS-CLES DU THEME

Engagement, formation, innovation

MOTS-CLES LIBRES

Mutualisation, collaboration, hybridation, inclusion.

FIGURES

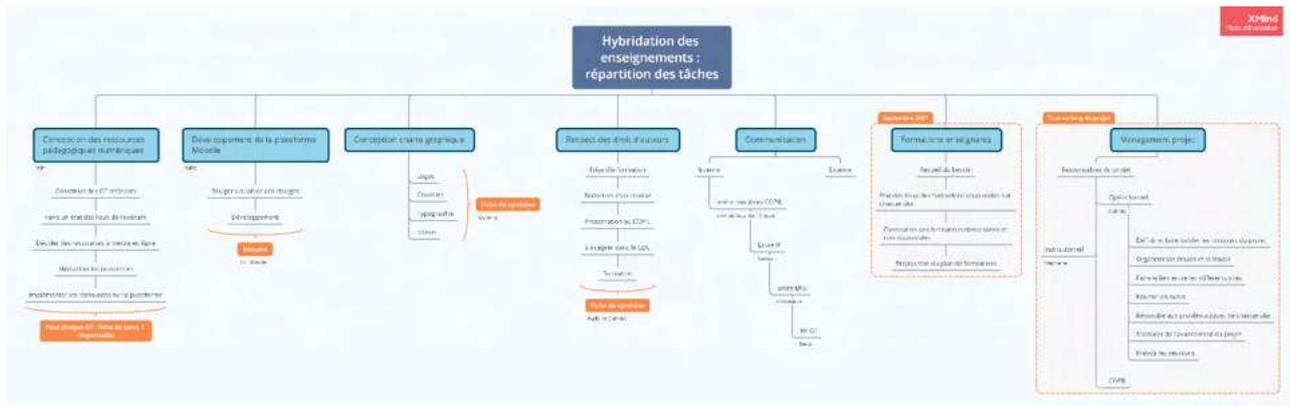


Fig. 1. Constitution des groupes de travail

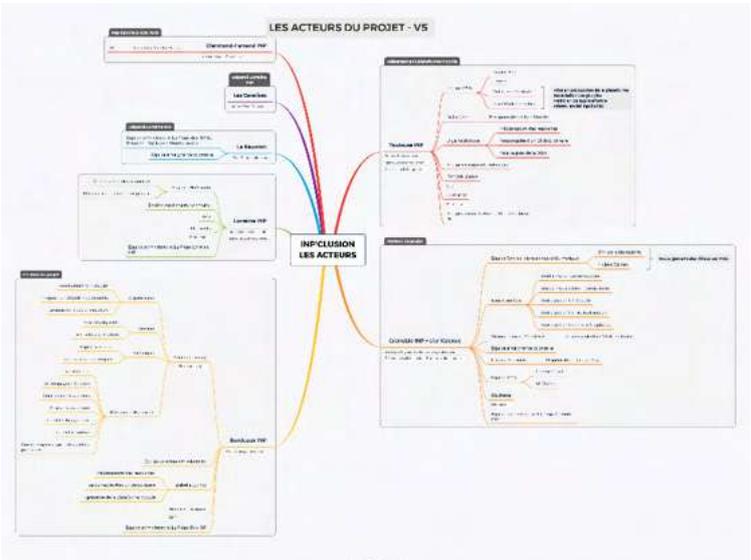


Fig. 2. Cartographie des acteurs

Tableaux.

Tableau 1. Chiffrage des indicateurs.

Indicateurs	
Nombre ECTS hybridés	70
Nombre étudiants concernés	2875
Nombre d'enseignants investis	40
Nombre de salles équipées pour l'enseignement hybride	14

Améliorer l'apprentissage sur les piles à combustible hydrogène grâce à un scénario de réalité virtuelle

María GONZALEZ MARTINEZ¹, Josué MOREL², David PANZOLI³, Valérie BOUDIER²,
et Pierre LAGARRIGUE⁴

¹ Université de Toulouse, IMT Mines Albi, CNRS UMR 5302, Centre RAPSODEE, Albi, France

² Université de Toulouse, INU Champollion, SGRL, Albi, France

³ Université de Toulouse, INU Champollion, IRIT UMR CNRS 5505 – SGRL, Albi, France

⁴ Université de Toulouse, INU Champollion, Institut Clément ADER UMR CNRS 5312 – SGRL, Albi, France

maria.gonzalez-martinez@mines-albi.fr

RESUME

Pour être compétitives sur un marché mondial, les entreprises doivent être innovantes et flexibles. Pour ceci, elles doivent donc pouvoir compter sur un personnel compétent, réactif et capable de s'adapter aux différents postes de travail. La formation initiale et continue du personnel constitue donc aujourd'hui un besoin crucial, comme le montrent Patel et al. 2020. L'arrivée sur le marché des technologies AR (Réalité Augmentée) et VR (Réalité Virtuelle) permet d'imaginer de nouveaux modèles de formation, selon Gruber, 2021. Ceci est particulièrement pertinent lorsqu'il s'agit d'énergies renouvelables, comme l'hydrogène, qui sont appelées à jouer un rôle crucial dans la transition énergétique actuelle.

Le travail réalisé dans cette étude consiste à proposer aux utilisateurs novices un ensemble de scénarios pédagogiques et un dispositif de réalité virtuelle (RV) pour la prise en main d'un banc didactique de test de pile à combustible hydrogène (PAC). Dans un premier scénario, les élèves reconstruisent un stack de pile à combustible en assemblant correctement les différents composants et auxiliaires nécessaires au fonctionnement de la PAC. Un deuxième scénario leur fait tracer la courbe de polarisation et étudie l'influence des conditions de fonctionnement de la gestion de la PAC, à savoir la température et le pilotage en courant ou en tension de la PAC (Fig. 1). Un essai préliminaire a été réalisé sur un groupe d'étudiants et doctorants non spécialisés dans le domaine, ce qui a permis de tester l'autonomie des utilisateurs avec ce nouveau dispositif. Une deuxième expérimentation menée auprès d'étudiants de première année d'école d'ingénieur et d'étudiants en Master non spécialisés dans le domaine a permis de quantifier l'utilisabilité à l'aide d'un questionnaire SUS standardisé. Un dernier essai d'utilisabilité a été réalisé auprès d'enseignants non spécialisés dans le domaine à l'Université de Leiria (Portugal). Les résultats obtenus pour les différentes populations ont été comparés, tant en temps de placement des différents éléments de la PAC (Fig. 2) comme d'acquis d'apprentissage. Finalement, le nouveau dispositif a été testé en situation réelle dans le cadre d'un cours sur l'hydrogène et la PAC en dernière année d'ingénieur généraliste spécialisé en énergies renouvelables à IMT Mines Albi.

Les résultats montrent que le niveau d'utilisabilité varie de bon à excellent, que l'utilisateur ait ou non déjà utilisé un casque de réalité virtuelle. Les élèves valident la transmission des compétences techniques depuis les niveaux d'apprentissage post-bac (Licence Pro et BTS) jusqu'au niveau Master. Pour obtenir ce résultat, le critère observé est l'assemblage efficace du système de pile à combustible, l'évaluation des risques sécuritaires associés à l'hydrogène et le pilotage d'un système de pile à combustible de manière autonome. Les conclusions des résultats démontrent une bonne utilisabilité de l'application, une légère charge mentale, une faible sollicitation physique, ainsi qu'une rétention adéquate des informations clé. Pour renforcer l'efficacité de l'application, un protocole pour l'utilisation optimale de ce nouveau dispositif a été proposée à la suite des tests préliminaires et a été mis en place lors des premiers tests dans une situation réelle de classe. Les travaux globaux en cours visent à ajouter des éléments techniques à cette application, notamment en lien avec la courbe de polarisation et la description du fonctionnement électrochimique pour la formation et

l'utilisation autour des PAC hydrogène, ainsi que la gestion et utilisation des produits générés par la PAC (électricité, eau, chaleur) dans un petit circuit de course automobile virtuel.

MOTS-CLES LIBRES

Scénario d'apprentissage, Réalité virtuelle, Pile à Combustible, Hydrogène.

FIGURES



Fig. 1. Scénario de traçage de la courbe de polarisation de la PAC

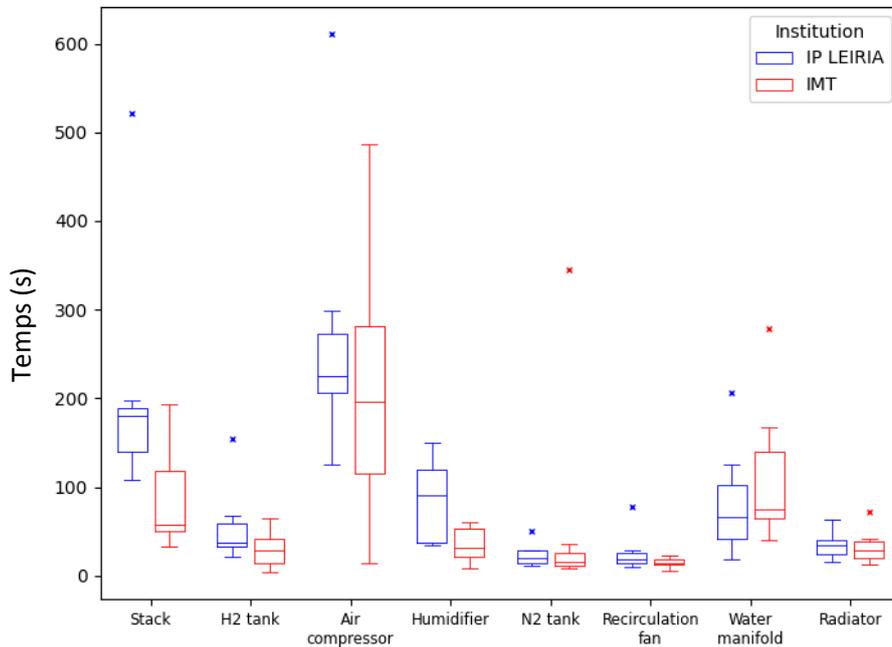


Fig. 2. Temps de placement par l'utilisateur des différents éléments de la PAC.

RÉFÉRENCES

Patel, S.; Panchotiya, B.; Ribadiya, S. A., *Survey: Virtual, Augmented and Mixed Reality in Education, IJERT*, 2020, volume 098, issue 05, p. 1067-1072

Gruber, A., *Employing innovative technologies to foster foreign language speaking practice*, 2021. Academia Letters. 10.20935/AL178.

Les Situations d'Apprentissages et d'Évaluations du BUT Génie Chimique- Génie des Procédés : comment développer une collaboration avec des professionnels

Gaëlle DELIGEY¹, Adeline CAYLET^{1,2}

¹Département Génie Chimique-Génie des Procédés, IUT Lorient-Pontivy, France

²IRDL-Institut de recherche Dupuy De Lôme, UMR CNRS 6027-FRE3744, Pontivy, France

adeline.caylet@univ-ubs.fr

RESUME

Suite à la réforme du D.U.T. (Diplôme Universitaire de Technologie) en B.U.T. (Bachelor Universitaire de Technologie), il est apparu dans le programme national des mises en situation réelle de travail des étudiants. Cette approche permet de modifier les systèmes d'évaluations en délaissant les évaluations académiques au profit d'une approche par compétence.

Chaque compétence comporte différents niveaux d'apprentissages correspondants en général à une année d'étude. On trouve également un certain nombre de compétences essentielles et d'apprentissages critiques à acquérir tout au long de la formation (cf. Fig.1). Les apprentissages critiques et les composantes essentielles s'acquièrent au travers de ressources : ensemble de savoirs, savoir-faire et savoir être d'une part et de mises en situations professionnelles appelées SAÉ : situations d'apprentissage et d'évaluation d'autre part.

Dans l'objectif d'atteindre une posture de technicien ou d'assistant ingénieur, à partir de la deuxième année de formation, la situation d'apprentissage et d'évaluation fait appel à plusieurs compétences. Afin de répondre à cette problématique, il a été développé une SAÉ sous forme de « jeu de rôle » en créant une micro-entreprise éphémère. Les sujets et la structuration de cette « micro-entreprise » sont construits en collaboration avec des professionnels suivant des thématiques scientifiques et leurs besoins.

STRUCTURATION DE LA SAÉ MULTI COMPETENCE AVEC LES PROFESSIONNELS

Afin d'atteindre ces objectifs, il a été imaginé que cette SAÉ serait structurée comme une micro-entreprise. Chaque groupe d'étudiants est composé de 2 à 3 personnes correspondant à un service ou pôle de travail sur une thématique. En se basant sur le principe d'un jeu de rôle, la thématique scientifique va être étudiée par les groupes d'étudiants selon différentes approches pour répondre aux besoins des professionnels. L'objectif de l'apprentissage et de cette démarche, est de mettre en concurrence et de faire de l'interactivité entre les équipes d'étudiants indépendantes les unes des autres.

Comme le montre la figure 2 (cf. Fig. 2), la SAÉ comporte plusieurs services qui peuvent être composés de plusieurs équipes. La communication entre les équipes se fait régulièrement de façon hebdomadaire avec les industriels par les chefs de service pour présenter l'évolution de leurs travaux. Sur la période d'étude, des points de restitution sont réalisés afin de maintenir un suivi régulier (rapport, micro-restitution). Cela permet aussi d'évaluer leur démarche en gestion de projet et l'investissement de chaque étudiant au niveau des travaux à réaliser. Les enseignants jouent le rôle de conseillers scientifiques et d'évaluateurs (examineurs et rapporteurs) lors de la restitution finale des travaux.

ATOUTS ET FLAIBLESSES, ET POINTS D'AMELIORATION.

Le développement de cette approche permet au niveau des étudiants de développer un changement dans leurs savoir-être et savoir-agir. Cela se rapproche plus de la réalité professionnelle. La mise en place de travaux en autonomie doit être très cadré : les étudiants sont obligés de faire des retours réguliers sur leurs avancées dans leurs travaux. La difficulté reste cependant la recherche des professionnels qui peuvent consacrer un peu de temps pour collaborer à ce type de démarche. Au niveau des étudiants, l'évolution de savoir-être pour se rapprocher au plus près d'une posture professionnelle peut-être améliorer pour répondre aux besoins.

MOTS-CLES DU THEME

Approche par compétences, méthodes pédagogiques, retours d'expérience

MOTS-CLES LIBRES

Multi-compétences, collaboration professionnelle, Situation d'apprentissage et d'évaluation

FIGURES



Fig. 1 L'approche par compétence par Georges F. et Poumay M. (2020)

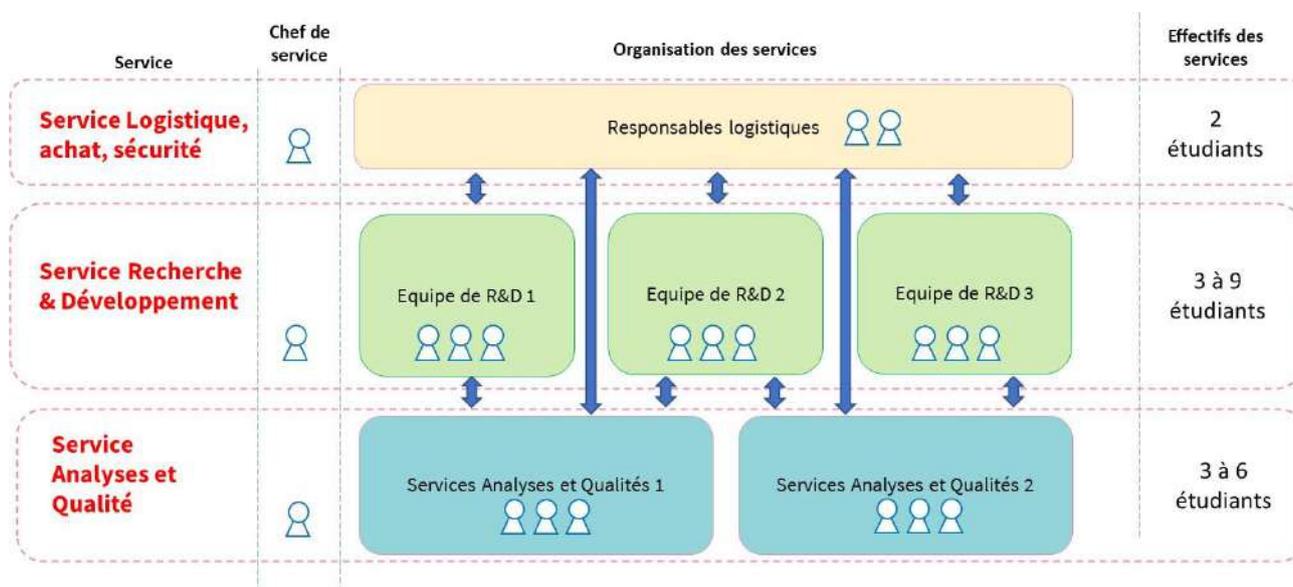


Fig. 2 Exemple de schéma d'organisation de la SAE

RÉFÉRENCES

Georges, F., Poumay, M., 2020, *Rédiger le référentiel de compétences du Bachelor Universitaire de Technologie* – Guide d'accompagnement à la rédaction du référentiel de compétences du B.U.T. en contexte d'APC. Eprint/Working paper retrieved from <http://orbi.ulg.ac.be/handle/2268/252906>

Matériel scientifique et artistique pour l'éducation au changement climatique

Arnaud DELEBARRE¹, Charles XELOT², Jean-François PIETROPAOLI³ et Natalia RODIONOVA⁴

¹Mines Paris, PSL University, Centre for Energy Environment Processes (CEEP), Fontainebleau, France

²Photographe Indépendant, France

³Consultant Indépendant, France

⁴Directrice, Alliance Française de Nijni Novgorod, Fédération de Russie

arnaud.delebarre@minesparis.psl.eu

RESUME

MATERIEL SCIENTIFIQUE ET ARTISTIQUE POUR L'EDUCATION AU CHANGEMENT CLIMATIQUE

Les œuvres d'art montrent que les matériaux et les méthodes des artistes peuvent servir le message de l'impact du changement climatique ainsi que le message des individus locaux, sur le changement climatique et encourageraient à prendre en compte plus profondément leur utilisation de la terre, leur réflexions et connaissances sur l'expression et l'évaluation de nouvelles industries et de leurs impacts.

L'art peut être un moyen convaincant d'exprimer le sentiment, la perception ou la connaissance de la société d'individus ou de groupes d'individus sur leur vécu du changement climatique. En particulier, les œuvres d'art alliées à des méthodes spécifiques peuvent renforcer la conscience et l'acuité des membres de la société sur l'impact du changement climatique, sur leur vie et leur environnement de vie. Depuis 2021, l'Alliance Française de Nijni Novgorod organise chaque année « La Semaine Verte » ainsi que des expositions témoignant de la cohabitation des habitants avec les industries, par la peinture et la science portée dans des conférences.

Les scientifiques des instituts de climatologie tels que les Centres nationaux d'information environnementale (NCEI) de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) des États-Unis ou le Service fédéral russe d'hydrométéorologie et de surveillance de l'environnement (ROSHYDROMET) informent ou transmettent souvent leurs connaissances à des collègues, des spécialistes ou des individus ordinaires par des graphiques ou des tableaux montrant par exemple l'évolution de la température parfois loin de la perception de la population. D'autres, comme Ville Sepala, ont inventé des images intelligentes ou même des animations de résultats et de données scientifiques, économiques, démographiques, qui gagnent en efficacité dans la transmission des messages mais n'intègrent pas la perception de la société. Ils restent souvent dans le rôle de transmetteurs d'informations, essayant par des moyens attractifs de renforcer leurs messages, dans une transmission enseignant-élève, et non dans une relation de bijection d'échange de connaissances.

Charles Xelot, par ses photographies, raconte une histoire de l'extrémité nord du continent eurasiatique. Dans la langue locale Nenets, Yamal signifie « bout du monde », et cette frontière géographique pose des questions sur les tensions entre la nature, les limites et le développement de la société humaine et son industrie. Les clichés du photographe transmettent par la qualité des matériaux représentés, les différents aspects de la transformation du paysage par la production humaine de gaz naturel ainsi que le changement vécu par les autochtones.

Jean-François Pietropaoli a quant à lui utilisé une approche picturale utilisant des points uniques inspirés de Pollock et des aborigènes australiens pour exprimer l'essentiel de la perception saisonnière d'habitants de Nijni-Novogorod en Russie au confluent des rivières Volga et Oka. Sa technique pointe l'importance des ressources fluviales et leur impact sur le rythme de vie selon les saisons et l'impact du changement climatique sur les habitudes des habitants de la ville. Les œuvres de Charles Belot et Jean-François Pietropaoli montrent que les matériaux et les méthodes des artistes servent le message de l'impact du changement climatique ainsi que le message des individus locaux, sur le changement climatique et encourageraient à prendre en compte plus profondément leur utilisation de la terre, leur réflexions et connaissances sur l'expression et l'évaluation de nouvelles industries et de leurs impacts.

MOTS-CLES DU THEME

Formation, Enseignement

MOTS-CLES LIBRES

Art ; Matériel scientifique ; Changement climatique ; Conditions de vie ; Autochtones

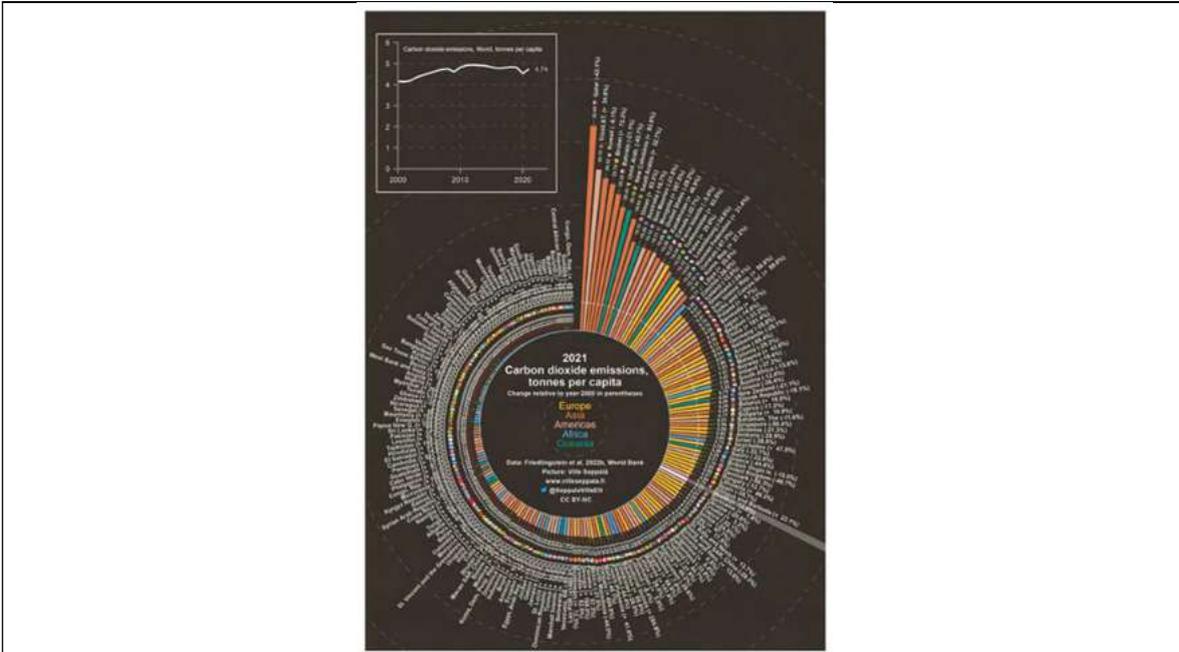


Fig.1. Carbon dioxide emission per capita in 2021 by Ville Sepala



Fig. 2. Charles Xelot, During the drilling, gas is burnt at ground level until the pressure stabilizes.



Fig. 3. Jean-François Pietropaoli, Strelka, Summer, Alliance Française, 16-21 ISBN 978-5-94620-118-6, p 94

Digit'HALLE : un projet fédérateur pour la création de ressources pédagogiques réutilisables en Génie des Procédés Alimentaires

Giana ALMEIDA¹, Lylia ATBI¹, Benjamin BAATARD², Maxime CHYRIAÏEFF¹, Bastien CROUTS DE PAILLE², Raphaël D'AGOSTIN¹, Maud DARSONVAL³, **Marie DEBACQ**^{1,4}, Jérôme DELETTRE¹, Constance GLOAGUEN², Bertrand HEYD¹, Frédéric HULLIN², Sininth RASASEGARAM¹, Hedi ROMDHANA¹, Stéphanie ROUX¹, Ana-Karen SANCHEZ-CASTANEDA¹, Cédric VANHOOLANDT⁵
Noms des auteurs par ordre alphabétique.

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120 Palaiseau, France

²Université Paris-Saclay, AgroParisTech, Direction de la formation, 91120 Palaiseau, France

³Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, Micalis Institute, 78350, Jouy-en-Josas, France

⁴Cnam, 2 rue Conté, 75003 Paris, France

⁵Université Paris-Saclay, Chaire de recherche-action sur l'innovation pédagogique, Institut Villebon-Georges Charpak, 91400 Orsay, France

marie.debacq@agroparistech.fr

RÉSUMÉ

Le projet Digit'HALLE consiste à produire un MOOC autour des procédés de transformation des aliments, qui sera joué sur la plateforme FUN au premier semestre 2025. Cet objectif concret s'accompagne d'un calendrier de réalisation et d'un budget, qui fédèrent les participants autour d'un objectif plus grand et général : la création de ressources pédagogiques réutilisables en lien avec les équipements (pilotes et fermenteurs) et la zone alimentaire de la halle technologique SayFood (AgroParisTech - Inrae - Université Paris-Saclay).

MOTS-CLÉS LIBRES

MOOC, accompagnement pédagogique, vidéo pédagogique, réalité virtuelle, pilote.

1. CONTEXTE

Le projet Digit'HALLE consiste à créer un MOOC de sept semaines concernant le Génie des Procédés Alimentaires, qui sera déployé au premier semestre 2025 sur FUN. Outre le format classique des MOOC (capsules vidéos et ressources pédagogiques, en français et en anglais ; quiz servant à l'établissement d'un certificat de réalisation ; forum de discussion entre apprenants et avec les formateurs ; visioconférences), des liens vers des expériences immersives seront proposés pour découvrir les équipements et locaux d'une halle technologique. Ce MOOC permettra à un public large de découvrir la discipline et de comprendre les principales problématiques en lien avec certains procédés de transformations alimentaires. Les ressources pédagogiques produites seront également utilisées dans le cadre de nos formations Master et Ingénieur ; ainsi que par les usagers de la halle (partenaires professionnels, chercheurs, doctorants, stagiaires, ...) ayant besoin d'acquérir les bases de la discipline, découvrir les équipements et s'imprégner des règles d'hygiène et de sécurité, avant de commencer les manipulations. Ce projet a reçu le soutien financier de l'Université Paris-Saclay dans le cadre de l'appel à projets pédagogiques « OSER » au printemps 2023.

2. L'ÉQUIPE PROJET

Pour la création des ressources pédagogiques du MOOC, le projet Digit'HALLE fédère : des enseignants d'AgroParisTech ; des personnels de la halle technologique SayFood (AgroParisTech - INRAE) ; plusieurs agents en charge de l'innovation pédagogique à la Direction de la formation d'AgroParisTech. Pour concevoir « scientifiquement » l'expérience pédagogique présentées dans la partie 5, nous avons pu bénéficier de l'accompagnement d'un chercheur en sciences de l'éducation de la [Chaire de recherche-action sur l'innovation pédagogique de l'Université Paris-Saclay](#). Grâce au financement de l'Université Paris-Saclay, nous bénéficions en outre de l'accompagnement de la société [Uptale](#) pour la conception et la réalisation des expériences immersives et d'un graphiste ([Johann HIERHOLZER](#)) pour la création du logo et des éléments graphiques donnant son identité visuelle au projet.

3. LES SEPT SEMAINES DU MOOC

Les thématiques abordées pendant le MOOC seront :

1. Semaine introductive : pourquoi transformer ? familles d'opérations utilisées en agroalimentaire
2. Séchage : pourquoi sécher ? bases scientifiques ; technologies ; problématique énergétique
3. Traitements thermiques : objectifs de ces traitements ; technologies ; transferts ; mise en œuvre
4. Fermentation : principes ; modes de conduite ; fermentation alcoolique
5. Distillation : principe ; colonnes industrielles ; bases scientifiques ; distillation du bioéthanol
6. Sécurité microbiologique de l'aliment : plan de maîtrise sanitaire ; analyse des dangers ; moyens de maîtrise
7. Semaine conclusive : produit fil-rouge et ouverture vers d'autres procédés de transformation alimentaire

Un accent particulier sera mis sur l'aspect technologique, en lien avec les équipements et locaux de la halle.

4. DES RESSOURCES RÉUTILISABLES

Dès leur conception, les ressources produites pour le MOOC sont pensées pour être réutilisables dans nos différents contextes de formation (Ingénieur et Master) et ont vocation à devenir des ressources éducatives libres après la première session du MOOC, dans une logique de science ouverte. Elles doivent donc être :

- granularisées : découpées en éléments autonomes, facilitant le réemploi partiel et la re-scénarisation ;
- décontextualisées : aucune mention de date ou de contexte de formation ; éviter au maximum les références entre les ressources elles-mêmes, les transitions étant faites sur la plateforme de diffusion ;
- indépendantes des plateformes de diffusion (Moodle ou FUN).

Un graphiste a été sollicité pour constituer une charte graphique et réaliser les habillages. Les enseignants rédigent le script pour les capsules vidéos en y intégrant des instructions pour le monteur vidéo, cela permet d'anticiper les incrustations au montage en préparant les éléments nécessaires (textes, icônes, puces, schémas, images...). Un workflow efficace qui lie les différentes étapes de production et permet un suivi du projet est primordial pour mettre en place un planning de tournage. Pour ce projet (et d'autres usages), un livret de recommandations pour le séquençage d'un cours et la conception de vidéos pédagogiques a été rédigé. Il propose une démarche pas-à-pas et fournit des conseils pratiques pour la préparation des tournages.

Pour la production de la première expérience immersive, nous avons bénéficié d'un accompagnement complet de la part d'Uptale : co-conception du scénario de l'expérience avec un auteur ; tournage par leur technicien ; implémentation réalisée par leurs soins ; tests et ajustements avec nous ; « demoday » avec de nos étudiants. Pour les prochaines expériences immersives, nous disposons donc désormais d'une méthodologie de développement et continuerons de bénéficier des conseils d'Uptale, avec un accompagnement à la carte.

Enfin, de la même manière que les données de la recherche doivent être accompagnées de métadonnées pour pouvoir être réutilisées (logique FAIR : *Findable, Accessible, Interoperable, Reusable*), les ressources pédagogiques rendues publiques doivent elles-aussi être : documentées (prérequis, niveau, durée apprenant, objectifs d'apprentissage, nomenclature, ...); déposées sur des plateformes ouvertes et pérennes, dans des formats intégrables sur d'autres plateformes ; référencées pour pouvoir être trouvées.

5. UNE PREMIÈRE RÉUTILISATION

La première expérience immersive produite (distillation) a fait l'objet d'un usage dans le cadre d'une unité d'enseignement (UE) de 2e année ingénieur AgroParisTech en février 2024. En suivant un protocole quasi-expérimental en sciences de l'éducation, les étudiant·es (N=20) inscrit·es à cette UE ont été réparti·es en deux groupes équivalents sur base de leurs réponses à un prétest (consistant en des questions générales de positionnement en distillation). Le groupe expérimental a réalisé la préparation du TP distillation continue au moyen de l'expérience immersive, dans le cadre du « demoday » organisé avec Uptale. Quant au groupe contrôle, il a préparé le TP au moyen d'un guide d'utilisation interactif du pilote, sous la supervision de l'enseignante en charge du TP. Pendant l'activité, les horaires correspondants aux étapes successives du déroulé du TP ont été relevés de manière systématique. Après le TP, les étudiant·es des deux groupes ont répondu à un même post-test (consistant en des questions générales complétées de questions en lien direct avec le TP). Enfin, après une semaine d'interruption des cours qui suivait cette UE, des entretiens semi-dirigés des étudiant·es participant·es ont été effectués visant un relevé de leurs perceptions. Les résultats de ces entretiens ont fait l'objet d'une analyse qualitative à visée exploratoire.

6. CONCLUSION

Au-delà de la production du MOOC lui-même, ce projet fédère des acteurs qui n'avaient pas forcément l'habitude de travailler ensemble : un premier résultat positif en soi !

Cette communication détaillera l'organisation du projet et les modes de production des ressources pédagogiques, ainsi que les résultats des premières réutilisations de ces ressources.

Master 2 Solid-State and Crystallization à l'université de Rouen : de l'expertise en recherche à la formation initiale et par alternance

Yohann CARTIGNY¹

¹*Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, SMS, UR 3233, France*

yohann.cartigny@univ-rouen.fr

RESUME

Dans un procédé industriel multi étape, la cristallisation est souvent une opération physico-chimique centrale permettant la séparation, la purification ou l'obtention de matériaux à propriétés contrôlées dans des domaines industriels variés tels que la chimie fine, l'industrie pharmaceutique, les céramiques, les semi-conducteurs, ou dans des domaines particuliers tels que la géologie ou le traitement et la valorisation des déchets minéraux.

Forte de son expérience développée dans des activités de recherche fondamentale et en partenariat avec le monde industriel depuis 30 ans dans le domaine, l'équipe pédagogique issue du laboratoire de Sciences et Méthodes Séparatives de l'Université de Rouen (<http://labsms.univ-rouen.fr>) a mis en place depuis la rentrée 2017 un parcours « Cristallisation » au cours de la deuxième année du Master Chimie de l'Université de Rouen. En 2022, le Master est délivré totalement en langue anglaise pour toucher un public international. En 2024, la formation est ouverte à l'alternance.

Ce parcours présente une originalité nationale qui repose sur les activités de recherche des laboratoires normands qui traitent des aspects fondamentaux et appliqués relatifs aux matériaux cristallins et aux solides moléculaires (laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (SMS, EA 3233-Université de Rouen Normandie), laboratoire Cristallographie et Sciences de Matériaux (CRISMAT, UMR 6508 – Univ. Caen Normandie et ENSICAen), certaines équipes du laboratoire Polymères Biopolymères Surface (PBS, UMR 6270 – URN) et Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS, UMR 6506 – Univ Caen Normandie et ENSICAen)).

Les enseignements délivrés au sein du M2 Solid-State and Crystallization proposent une approche théorique et pratique des phénomènes physico-chimiques liés au processus de cristallisation. On y aborde les fondamentaux sur l'état solide, les concepts théoriques de la nucléation-croissance, les aspects cinétiques, la thermodynamique des équilibres entre phases et des enseignements ciblés sur les solides métalliques, inorganiques et organiques (synthèse et caractérisation). La partie « industrielle » des procédés de cristallisation est traitée via l'intervention de professionnels académiques ou industriels européens et d'experts en génie des procédés.

Dans le parcours de formation initiale, le stage de 5 mois minimum au second semestre permet aux étudiants de confronter leurs connaissances au monde de la recherche dans un contexte universitaire ou industriel. Dans le parcours en alternance, l'apprentissage s'effectue en parallèle.

L'équipe pédagogique est ouverte à de nouveaux partenariats académiques et industriels pour améliorer la formation des étudiants choisissant ce parcours.

MOTS-CLES DU THEME

Formation et diffusion dans la société

MOTS-CLES LIBRES

Master 2 recherche, Cristallisation, formation, alternance

Près de 50 ans d'enseignement sur l'exploitation et le démantèlement d'installations sodium et métaux liquides

Leïla GICQUEL¹, Nicolas AURIAC¹, Sébastien LEFÈVRE¹, Virginie BENOIT¹ et Gwendal BLÉVIN¹

¹CEA, DES, IRESNE, DTN, Cadarache, F-13108, Saint-Paul-lez-Durance, France

leila.gicquel@cea.fr

RÉSUMÉ

L'Ecole du sodium et des métaux liquides (ESML) a été fondée il y a près de 50 ans au sein du CEA Cadarache pour répondre aux besoins en formation des industriels français de la filière des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na). Elle s'est par la suite ouverte aux partenaires et industriels étrangers et a étendu son champ de compétences à d'autres métaux liquides.

Elle a pour mission d'assurer la formation des personnels, tant CEA qu'externes, à la maîtrise du risque sodium et des autres métaux liquides, à la conduite et la maintenance des installations (technologie, instrumentation, lavage) et au démantèlement des dispositifs contenant du sodium (circuits, réservoirs, composants, stratégie de démantèlement...). Son objectif est d'assurer la transmission, le maintien et le renouvellement des compétences des personnels intervenant dans le domaine du sodium et des métaux liquides (Latgé *et al.*, 2011).

L'évolution de la filière des réacteurs du futur ces 50 dernières années a amené l'Ecole à se renouveler et à proposer des évolutions dans son organisation et ses programmes tout au long de son existence. Les partenariats académiques et industriels du CEA dans le domaine des RNR-Na ont permis de proposer des formations internationales dédiées à ces partenaires (Latgé *et al.*, 2013). L'Ecole s'est associée à des partenaires nationaux pour proposer des formations françaises et internationales, tels que l'INSTN depuis 1995 ou la Centrale Phénix, comme ce fut le cas en 2005 avec la FROSS (Fast Reactor Operation and Safety School).

L'ESML, est un élément indispensable du secteur pour transmettre les savoirs, savoir-faire et savoir-être liés à l'exploitation et au démantèlement d'installations sodium (Dufour *et al.*, 2013, Latgé *et al.*, 2018). Les animateurs et intervenants des formations étant des ingénieurs, chercheurs et techniciens travaillant sur les installations sodium, ils ont une grande connaissance et de grandes compétences théoriques et pratiques dans les thématiques enseignées. Ils connaissent notamment les retours d'expériences de l'exploitation des réacteurs français mais également internationaux ainsi que les retours d'expériences du démantèlement de réacteurs et installations en France et à l'international.

Les évolutions récentes des besoins des industriels ont permis de proposer ces dernières années des formations sur d'autres métaux liquides, tel le lithium. D'autres évolutions sont prévues à court terme sur le contenu et l'organisation de l'Ecole, pour permettre d'enseigner dans un premier temps sur l'exploitation puis dans un second temps sur le démantèlement d'installations utilisant des caloporteurs avancés tels les sels fondus.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Formation, enseignement, retour d'expérience.

MOTS-CLÉS LIBRES

Sodium et métaux liquides, technologie sodium, exploitation d'installations sodium, démantèlement d'installations sodium, transmission des savoirs.

RÉFÉRENCES

Latgé, C., Beauchamp, F., Gicquel, L., *Teaching Sodium Fast Reactors in CEA*, GIF Symposium, Paris, France, 2018.

Latgé, C., Rodriguez, G., Baqué, F., Leclerc, A., Martin, L., Vray, B., Romanetti, P., *Teaching sodium fast reactor technology and operation for the present and future generations of SFR users*, Journal of nuclear science and technology, Vol. 48, No. 4, p. 701–708, 2011.

Dufour, P., Latgé, C., Gicquel, L., *Knowledge passing on in France in the perspective of ASTRID realization*, International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13), Paris, France, 2013.

Latgé, C., Soucille, M., Grandy, C., MI, X., Garbil, R., Saibaba, M., Chellapandi, P., Kitabata, T., Kim, Y.-G., Monti, S., *Education and training in support of sodium cooled fast reactors around the world*, International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13), Paris, France, 2013.

Revisiter quatre ans de création de vidéos pédagogiques à la lumière des principes de MAYER

Marie DEBACQ^{1,2}

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120 Palaiseau, France

²Cnam, 2 rue Conté, 75003 Paris, France

marie.debacq@lecnam.net ; marie.debacq@agroparistech.fr

RÉSUMÉ

Auteure de 210 vidéos pédagogiques déposées sur la [chaîne YouTube « Génie Des Procédés CNAM »](#) entre 2016 et 2019 (et rendues publiques progressivement jusqu'en juillet 2022), l'auteure de cette communication n'a découvert que récemment les apports des sciences cognitives concernant la conception de ressources pédagogiques selon les principes de MAYER décrits par Castro-Alonso en 2021 et Mayer en 2020 (première édition en 2001), qui offrent des recommandations très concrètes et pratiques pour la production de ressources multimédia, avec un focus particulier sur les vidéos (Mayer en 2021).

Ces contributions apportent un éclairage scientifique : aux observations personnelles faites par l'auteure au fil des ans avec les apprenants ; aux recommandations reçues des ingénieures pédagogiques avec lesquelles elle avait eu le plaisir de travailler pendant de nombreuses années au Cnam ; aux données fournies par YouTube. Cette communication est associée à une autre : « Génie Des Procédés CNAM » : une chaîne YouTube au service de l'éducation ouverte (sfgp-2024:541015).

MOTS-CLÉS LIBRES

Pédagogie, ressources éducatives libres, vidéo pédagogique, sciences cognitives.

REMERCIEMENTS

Johanna BOULANGER-LAFORGE, Gilles BUISSON, Sarah LEMARCHAND, Racine ParisTech ; Nicole CORSYN, Astrid ROSSO, Cnam ; Bastien CROUTS DE PAILLE, AgroParisTech

1. PRINCIPES DE MAYER

Voir la définition de ces 15 principes dans le tableau 6 de la publication de Mayer en 2024.

2. VIDÉOS PUBLIÉES SUR LA CHAÎNE « Génie Des Procédés CNAM »

La grande majorité des vidéos de la chaîne ont été enregistrées dans le studio professionnel du Cnam (voir Fig. 1 de sfgp-2024:541015). Lors de la préparation de ces enregistrements, les ingénieures pédagogiques du Cnam avaient donné quelques recommandations pour réaliser des capsules efficaces :

- Cibler des durées de 5 à 10 min : Moins est trop court pour que les élèves « entrent » dans le sujet ; plus ne permet pas de capter l'attention de l'auditoire. L'auteure a constaté que dans le cas des corrections d'exercices, des vidéos plus longues sont acceptables, car les étudiants font beaucoup de pauses ; idéalement ces vidéos peuvent être chapitrées, ce qui rejoint la recommandation issue du travail de Biard en 2018.
- Un sujet pour une capsule vidéo : Ceci est important non seulement pour l'apprentissage des apprenants, mais aussi pour faciliter la réutilisation des vidéos dans des contextes différents.
- Le son doit être parfait : Tant qu'il est possible de lire les mots et les équations, la qualité de l'image n'a pas besoin d'être excellente ; mais un son bruyant est insupportable après quelques instants.
- Regarder la caméra « dans les yeux » : On comprend rapidement l'importance de ce conseil lorsque l'on remarque soi-même qu'il est très désagréable de regarder des vidéos où le locuteur regarde dans une autre direction ; ce conseil est confirmé par des publications récentes de Beege en 2017 et Kuang en 2023, également rapporté par Mayer en 2021.
- La dernière recommandation ne venait pas des ingénieures pédagogiques mais des apprenants : écrire les équations à la main et ne pas se contenter de les montrer, même en les faisant apparaître progressivement. Ce point est également mentionné dans la revue de Mayer en 2021.

Lorsqu'elles sont bien conçues, les vidéos pédagogiques peuvent répondre à plusieurs des principes de Mayer :

- Par essence, les capsules vidéo servent le principe **multimédia**.

- La division du contenu en capsules autonomes et le chapitrage des capsules plus longues (correction d'exercices) sont liés au principe de **segmentation**.
- Les diaporamas utilisés en cours par l'auteure ont toujours été minimalistes, avec un titre simple, un schéma ou une image, quelques mots clés ou puces, une équation. Ceci posait des problèmes aux collègues qui essayaient de les réutiliser, mais est bien aligné avec les principes de **cohérence** et de **redondance**. L'auteure a gardé cette habitude pour les supports utilisés pour enregistrer ses vidéos pédagogiques. Un lien peut également être fait avec le principe de **modalité** et la notion de double encodage pour passer de l'information à la mémoire à long terme (schématisé sur la figure 8 de Mayer en 2024). Les images et les sons, habilement combinés, peuvent soutenir l'apprentissage ; mais mal utilisés, ils peuvent conduire à une surcharge cognitive, ce qui est évidemment préjudiciable à l'acquisition des connaissances.
- En ce qui concerne le principe de **personnalisation**, il peut être rapproché de la recommandation du réalisateur du Cnam lors des séances en studio professionnel : Il disait qu'il valait mieux garder la première prise avec une erreur, corrigée avec un grand sourire (ou post-traitée avec une bulle de dessin animé), que de refaire la prise, qui est -avec des "acteurs" non professionnels- toujours moins naturelle que la première.
- Le principe d'**incarnation** peut être respecté grâce au système d'incrustation de l'enseignant sur la diapositive dans le studio professionnel (voir Fig. 1 de *sfgp-2024:541015*) : l'expression faciale, en plus de l'intonation (liée au principe de la **voix**), est perceptible ; occasionnellement, la saisie d'un objet (un mobile d'agitation par exemple) peut être opportune pour concrétiser une explication ; les gestes de la main pour expliquer un phénomène particulier (le mouvement du liquide autour du mobile d'agitation par exemple) peuvent ajouter de la clarté et de la variété.
- L'utilisation de la tablette graphique, non seulement pour écrire des démonstrations, des équations ou pour dessiner ou compléter un schéma, mais aussi pour entourer un mot-clé ou pour colorier une flèche sur un diagramme, en lien direct avec l'explication orale (principe de **contiguïté temporelle**), sert le principe de **signalisation**.

La durée moyenne globale des vidéos pédagogiques publiées sur la chaîne YouTube « Génie Des Procédés CNAM » est de 7:20 : 6:39 pour les capsules de cours ; 8:23 pour les corrections d'exercices ; 11:39 pour les vidéos de révision / remédiation ; 3:24 pour les animations. Le constat empirique selon lequel ces durées sont adaptées, est cohérent avec l'étude quantitative menée par Rodgers en 2017, qui montre les manières très différentes dont les étudiants utilisent ce qu'ils appellent les vidéos « concept » qui « devraient être aussi courtes et ciblées que possible pour aider à la compréhension des sujets difficiles », les vidéos de solution d'exercices qui « aident ceux qui veulent juste vérifier leurs réponses » et enfin les vidéos de résumé de chapitre qui « semblaient être utilisées par les étudiants comme des vidéos de concept clé plus longues avec un visionnage ciblé de la partie qu'ils ont trouvée la plus difficile ».

3. PERSPECTIVES

La connaissance des principes de MAYER sera précieuse pour la production des prochaines vidéos, notamment dans le cadre du projet Digit'HALLE (*objet d'une autre communication : sfgp-2024:541018*).

RÉFÉRENCES

- Beege, M., Schneider, S., Nebel, S., Rey, G.D., 2017, Look into my eyes! Exploring the effect of addressing in educational videos, *Learning and Instruction* 49:113-120, [10.1016/j.learninstruc.2017.01.004](https://doi.org/10.1016/j.learninstruc.2017.01.004)
- Biard, N., Cojean, S., Jamet, E., 2018, Effects of segmentation and pacing on procedural learning by video, *Computers in Human Behavior* 89:411-417, [10.1016/j.chb.2017.12.002](https://doi.org/10.1016/j.chb.2017.12.002)
- Castro-Alonso, J.C., De Koning, B.B., Fiorella, L., Paas, F., 2021, Five Strategies for Optimizing Instructional Materials: Instructor- and Learner-Managed Cognitive Load, *Educational Psychology Review* 33:1379-1407, [10.1007/s10648-021-09606-9](https://doi.org/10.1007/s10648-021-09606-9)
- Kuang, Z., Wang, F., Xie, H., Mayer, R.E., Hu, X., 2023, Effect of the Instructor's Eye Gaze on Student Learning from Video Lectures: Evidence from Two Three-Level Meta-Analyses, *Educational Psychology Review* 35:109, [10.1007/s10648-023-09820-7](https://doi.org/10.1007/s10648-023-09820-7)
- Mayer, R., 2020, Multimedia Learning, 3rd ed, *Cambridge University Press*, [10.1017/9781316941355](https://doi.org/10.1017/9781316941355)
- Mayer, R.E., 2021, Evidence-based principles for how to design effective instructional videos, *Journal of Applied Research in Memory and Cognition* 10:229-240, [10.1016/j.jarmac.2021.03.007](https://doi.org/10.1016/j.jarmac.2021.03.007)
- Mayer, R.E., 2024, The Past, Present, and Future of the Cognitive Theory of Multimedia Learning, *Educational Psychology Review* 36:8, [10.1007/s10648-023-09842-1](https://doi.org/10.1007/s10648-023-09842-1)
- Rodgers, T.L., Mabley, S., Garforth, A.A., 2017, Understanding student use of resources in "rich-media" courses, *Education for Chemical Engineers* 20:22-31, [10.1016/j.ece.2017.07.002](https://doi.org/10.1016/j.ece.2017.07.002)

Technologie immersive pour l'enseignement des travaux pratiques en génie des procédés : jumeau numérique d'extraction liquide/liquide

Kaoutar BERKALOU, Vincent CAQUERET, Jean-Louis HAVET, Wafa GUIGA, Marion POMMET, Guillaume MIQUELARD GARNIER, Nathalie LAGARDE, Sohayb KHAOULANI, Fanny HAUQUIER, Catherine GOMEZ, Matthieu GERVAIS, Rebeca GARCIA, Laure BERTRAND, Christian COUSQUER et Maité SYLLA-IYARRETA VEITIA

Conservatoire National des Arts et Métiers, France

vincent.caqueret@lecnam.net

RESUME

Les technologies immersives apparaissent comme un atout prometteur pour améliorer les expériences éducatives. Par conséquent, les pratiques pédagogiques subissent des transformations significatives, notamment dans la formation professionnelle continue et l'apprentissage des adultes. Dans ce contexte, le projet CAP'VR du Conservatoire national des arts et métiers de Paris travaille sur le développement de cours immersifs en réalité virtuelle (VR) dans les domaines de la chimie, de la pharmaceutique, des sciences de l'aliment et du génie des procédés, ciblant spécifiquement les travaux pratiques. Plusieurs réalisations ont déjà été exploitées avec les élèves. Elles ont fait l'objet de communications scientifiques dans des revues spécialisées (Sylla-Iyarreta *et al.*, 2023) ou dans des congrès internationaux (Cousquer *et al.*, 2022 ; Caqueret *et al.*, 2023). La première étape a consisté à créer un jumeau numérique immersif de l'un de nos laboratoires, couplé à un module de visite virtuelle. Dans une deuxième étape, plusieurs modules immersifs de sécurité ont été conçus pour familiariser les étudiants avec divers aspects sécuritaires au sein d'un laboratoire de recherche, notamment le bon usage des équipements de protection collective (EPC) et la compréhension des panneaux de sécurité du laboratoire (Fig. 1).

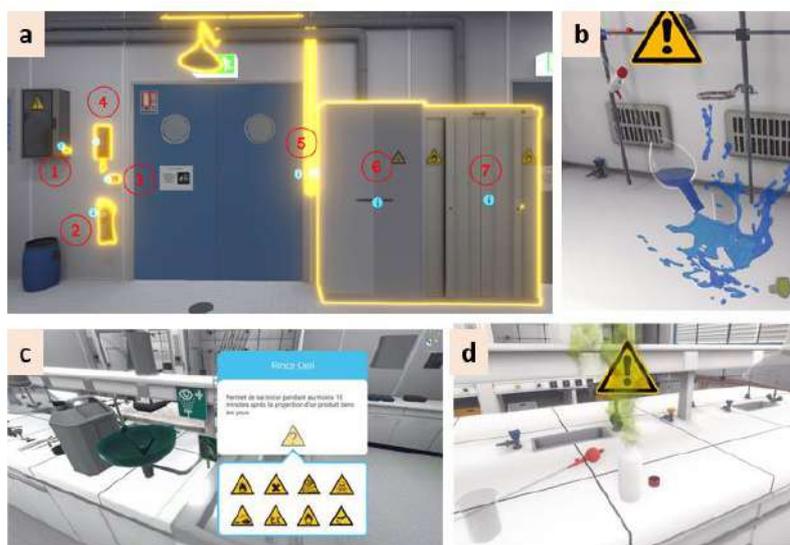


Fig. 1. Modules de sécurité immersifs développés dans le cadre du projet CAP'VR : a) identification des EPC, b) projection de liquide lors d'une extraction à l'ampoule à décanter, c) fenêtre pop-up descriptive du rince-œil, d) inhalation de vapeurs toxiques (Sylla-Iyarreta *et al.*, 2023)

Dans un troisième temps, des modules immersifs ont été conçus pour modéliser plusieurs opérations de routine réalisées lors de la synthèse d'un colorant alimentaire, la tartrazine. Nous avons mis en œuvre des modules reprenant les différentes étapes de cette synthèse : la pesée de réactifs sur une balance de précision, le montage au reflux, le traitement par extraction liquide-liquide dans une ampoule à décanter, l'évaporation sous vide des solvants dans un évaporateur rotatif et le contrôle de la pureté par CCM.

Actuellement, les efforts de l'équipe CAP'VR se portent sur le développement d'un nouveau jumeau numérique en génie des procédés, en particulier un extracteur liquide/liquide à courants croisés à plusieurs étages (Fig. 2). L'objectif est de virtualiser l'installation et de développer des expérimentations VR qui permettent aux élèves de se familiariser avec certaines manipulations délicates, préalablement aux séances réelles de travaux pratiques (démarrage de l'installation, réglage du niveau de l'interface à l'aide d'une garde hydraulique, vidange de la colonne, etc.). Par ailleurs, ce travail permettra la simulation de plusieurs conditions opératoires qui ne sont pas possibles dans les durées réelles allouées aux travaux pratiques. Il sera également possible d'étudier plus en détail l'influence des différents paramètres sur les performances du procédé. Au préalable, l'installation doit être modélisée et l'environnement de l'atelier virtuel doit être défini (module de pesée pour la préparation de la solution d'alimentation, poste de dosage acide base pour le suivi de la manipulation, mesure du débit par empotage, gestion des effluents en fin de manipulation, etc.). Par ailleurs, des captations 360° permettront aux élèves de découvrir l'installation sous tous ses angles.

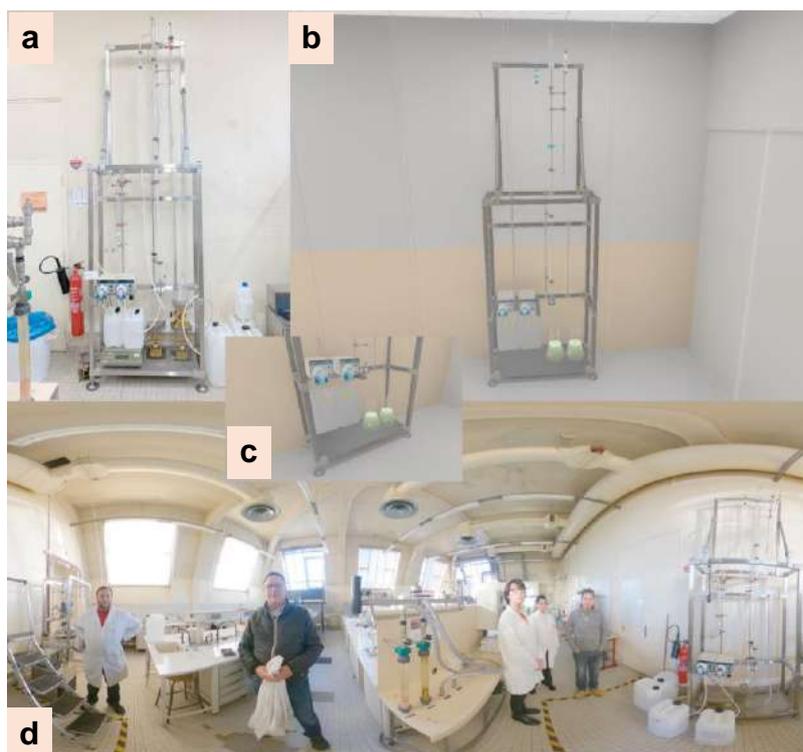


Fig. 2. Extracteur liquide/liquide à courants croisés : a) dispositif réel, b) vue d'ensemble de la modélisation, c) vue du bas de la colonne modélisée, d) Captation 360°

MOTS-CLES LIBRES

Jumeaux numériques, Réalité virtuelle, Extraction liquide/liquide, Travaux pratiques

RÉFÉRENCES

Caqueret, V., Havet, J.-L., Guiga, W., Haustant, C., Bertrand, L., Habay, N., Pommet, M., Miquelard Garnier, G., Lagarde, N., Khaoulani, S., Hauquier, F., Chapet, C., Gomez, C., Gervais, M., Garcia, R., Dewez, S., Cousquer, C. and Sylla-Iyarreta Veitia, M., Development of immersive modules of safety and pilot equipment for practical works in Process Engineering Education, *14th European Congress of Chemical Engineering and 7th European Congress of Applied Biotechnology*, September 2023, Berlin, Germany.

Cousquer C., Koscielniak T., Sylla-Iyarreta Veitia M, Feedbacks from teaching and learning with an Immersive Digital Twin of a Chemistry Lab, has been accepted for the EDUCAUSE Annual Conference 2022, October 25-28. Denver.

Sylla-Iyarreta Veitia, M., Pommet, M., Miquelard Garnier, G., Lagarde, N., Khaoulani, S., Hauquier, F., Havet, J.-L., Gomez, C., Guiga, W., Gervais, M., Garcia, R., Dewez, S. et Cousquer, C., CAP'VR, un projet collaboratif pour développer des travaux pratiques immersifs. *Actualité chimique*, n° 486, juillet-août 2023, p 37-45.

« Génie Des Procédés CNAM » : une chaîne YouTube au service de l'éducation ouverte

Marie DEBACQ^{1,2}

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120 Palaiseau, France

²Cnam, 2 rue Conté, 75003 Paris, France

marie.debacq@lecnam.net ; marie.debacq@agroparistech.fr

RÉSUMÉ

Initialement créée (en juin 2016) pour diffuser des vidéos présentant les formations proposées par le Cnam en génie des procédés, la [chaîne YouTube « Génie Des Procédés CNAM »](#) a ensuite été utilisée pour héberger les vidéos produites dans le cadre de projets pédagogiques collaboratifs financés par la [Fondation Unit](#). Constatant l'impact des vidéos publiées dans ce cadre, l'auteure a rendu publiques d'autres vidéos produites dans le cadre de ses enseignements pour la formation continue tout au long de la vie. Enfin pendant la période COVID, elle a massivement rendu publiques ses productions. Aujourd'hui (mars 2024) cette chaîne rassemble 264 vidéos et 24 528 abonnés ; les trois vidéos les plus consultées ont respectivement 135 172, 131 916 et 70 466 vues. Cette communication est associée à une autre : *Revisiter quatre ans de création de vidéos pédagogiques à la lumière des principes de Mayer (sfgp-2024:541072)*.

MOTS-CLÉS LIBRES

Pédagogie, ressources éducatives libres, science ouverte, vidéo pédagogique, YouTube.

REMERCIEMENTS

Nicole CORSYN, Christophe LE NOUAIL, Astrid ROSSO, Guillaume VATAN, Cnam

1. PRODUCTION DES VIDÉOS

La grande majorité des vidéos de la chaîne ont été enregistrées dans le studio professionnel du Cnam (Fig. 1).



Fig. 1. Studio professionnel pour la réalisation de capsules vidéo au Cnam : a) Enseignante filmée devant un écran vert, avec tablette graphique : Anne LE NOUVEL, MOOC "Droit des contrats de travail" (photographe : Isabelle GONON) ; b) Régie ; c) Rendu final avec l'enseignante incrustée dans la diapositive.

2. DIFFUSION DES VIDÉOS

Les vidéos produites dans le cadre du premier projet Unit ([HYDRAULIQUE pour le génie des procédés](#)) que l'auteure a piloté, étaient hébergées sur un serveur vidéo du Cnam. Face à sa disparition annoncée, il fallait trouver une solution de remplacement. N'étant pas assurés de la pérennité du nouveau serveur, à quoi s'ajoutait des difficultés techniques pour l'encapsulation les vidéos hébergées sur ce serveur dans les modules d'autoformation développés sous [Scenari](#), après en avoir discuté avec une ingénieure pédagogique, il a été décidé de republier ces vidéos sur la chaîne YouTube nouvellement créée pour l'équipe pédagogique génie des procédés et ingénierie pharmaceutique ([GPIP](#)). La pertinence de ce choix a été renforcée par les changements successifs de serveurs vidéo, tant au Cnam que chez le partenaire qui hébergeait certaines des vidéos produites pour le projet Unit HYDRAULIQUE. L'utilisation de YouTube pour partager des vidéos éducatives soulève d'évidentes questions en matière de protection des données personnelles, de souveraineté et de durabilité. Pourtant, cela semble être aujourd'hui le moyen le plus efficace pour d'une part diffuser du contenu au plus grand nombre dans le cadre d'une approche d'éducation ouverte et d'autre part obtenir des données pertinentes pour comprendre l'impact de ces vidéos et tenter d'améliorer leur production.

3. LA CHAÎNE EN CHIFFRES

La chaîne YouTube « [Génie Des Procédés CNAM](#) » a été créée le 2 juin 2016. Au 23 janvier 2024, elle comptait 264 vidéos publiques (la grande majorité en français), plus de 94 000 heures de visionnage, 2 065 997 vues et 24 082 abonnés. Ces chiffres sont nettement supérieurs au trafic correspondant aux apprenants inscrits au Cnam (environ 150 nouveaux apprenants par an en génie des procédés et ingénierie pharmaceutique). Divers témoignages sont parvenus sur l'utilisation des vidéos : par des enseignants d'autres établissements (pas seulement ceux qui ont contribué aux projets financés par la Fondation de l'Unit et dont les vidéos sont hébergées sur cette chaîne) ; par des étudiants de formations variées. À titre de comparaison, à la même date, les chaînes « [AICHE Academy](#) » et « [LearnChemE](#) » comptaient respectivement : 16,3k abonnés et 1 944 384 vues pour 175 vidéos ; 173k abonnés et 42 612 492 vues pour 2 071 vidéos. Les statistiques globales de la chaîne CnamGP se situent donc dans la moyenne de ces chaînes internationales de renom.

En un peu plus de sept ans d'existence, les vidéos de la chaîne CnamGP ont reçu 20 540 "J'aime", 471 "Je n'aime pas", trois messages désagréables, de nombreux remerciements et quelques questions et commentaires (en moyenne une question ou un commentaire par semaine). La chaîne n'est donc pas sujette aux trolls et ses spectateurs viennent principalement pour apprendre.

Au départ, l'essentiel du trafic provenait de France, mais au 23 janvier 2024, l'origine géographique des vues était la suivante : Algérie 26,5% ; France 23,8% ; Maroc 16,7% ; Tunisie 4,9% ; Belgique 1,8% ; Sénégal 1,5% ; Cameroun 1,2% ; Congo-Kinshasa, Canada et Côte d'Ivoire 0,8% chacun (évidemment uniquement des pays francophones ou à forte population francophone). Au total, 94,0% des visionnages ont été effectués sans sous-titres, 5,5% avec des sous-titres en français et 0,5% avec des sous-titres en anglais, ce qui confirme l'audience quasi exclusivement francophone. (Les sous-titres sont générés automatiquement par YouTube.)

Parmi les spectateurs identifiés par YouTube, 40% sont des femmes et 60% des hommes. Cette répartition est cohérente avec ce que nous savons des étudiants en formation initiale et des auditeurs en formation continue, en génie chimique / génie des procédés en France.

57,0% des spectateurs identifiés par YouTube ont entre 18 et 24 ans ; 27,0% entre 25 et 34 ; 9,1% entre 35 et 44 ; 5,1% entre 45 et 54 ; 1,6% entre 55 et 64 ; 0,3% ont plus de 65 ans. Cela signifie que le public est principalement en formation initiale, mais qu'un nombre significatif de spectateurs regardent les vidéos dans le cadre de la formation tout au long de la vie.

26,5% du trafic provient de recherches sur YouTube, 21,4% de suggestions de vidéos, 19,1% de listes de lecture et 17,1% de liens externes. Le reste provient d'autres fonctionnalités et de moteurs de recherche. Environ 84% des vues proviennent de personnes qui ne sont pas abonnées à la chaîne. Ces chiffres signifient que les vidéos sont bien référencées (malgré des descriptions pas toujours complétées avec le plus grand soin). 50,9% des visionnages se font sur ordinateur, 45,4% sur smartphone, 2,4% sur tablette et 1,2% sur télévision. Cette information est importante en ce qui concerne la résolution et le « poids » des vidéos : les équations et les diagrammes des vidéos doivent rester lisibles sur un écran de smartphone et la taille (en Mo) des vidéos doit rester raisonnable pour un accès *via* le réseau mobile.

244 vidéos pédagogiques sont accessibles publiquement sur cette chaîne (les autres sont des présentations des formations proposées par le Cnam en génie des procédés et ingénierie pharmaceutique, des séminaires, des interviews d'anciens élèves, etc.) : 148 capsules de cours ; 72 corrections d'exercices ; 13 vidéos de révision / remédiation ; 2 animations 3D et 4 animations 2D ; 2 vidéos sont en espagnol (corrections d'exercice) ; 1 vidéo de type « animation tableau blanc » est disponible en français, anglais et espagnol. L'auteure de cette communication est également l'auteure de 210 de ces 244 vidéos pédagogiques publiques.

La durée moyenne globale de ces vidéos pédagogiques est de 7:20 : 6:39 pour les capsules de cours ; 8:23 pour les corrections d'exercices ; 11:39 pour les vidéos de révision / remédiation ; 3:24 pour les animations.

4. PERSPECTIVES

Les données fournies par YouTube sont encore largement sous-exploitées. Il pourrait être intéressant de prendre contact avec des spécialistes en sciences de l'éducation, pour en évaluer le potentiel. Le cas échéant, elles pourraient être exploitées en reprenant par exemple l'approche et l'outil proposés par Giannakos en 2015.

RÉFÉRENCES

Giannakos, M.N., Chorianopoulos, K., Chrisochoides, N., 2015, Making sense of video analytics: Lessons learned from clickstream interactions, attitudes, and learning outcome in a video-assisted course, *The International Review of Research in Open and Distributed Learning* 16, [10.19173/irrodl.v16i1.1976](https://doi.org/10.19173/irrodl.v16i1.1976)

Vivre l'expérience du métier d'un « ingénieur conception » pour les élèves ingénieurs : Bureau d'Etudes pour des Procédés Ecoresponsables

Marin Gallego Mylène, Hétreux Raphaële, Billet Anne-Marie et Lesueur Hugo

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Centre National de la Recherche Scientifique, Institut National Polytechnique (Toulouse), Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5503, France

RESUME

Depuis quelques années, l'ENSIACET développe et expérimente un type d'exercice pédagogique innovant, l'Activité Scientifique Métier (ASM). Le principe consiste à placer l'étudiants dans les conditions les plus proches possibles de celles qu'ils connaîtront dans le cadre de leur métier et de leur donner une vision des facettes du métier d'ingénieur pour qu'ils nourrissent leur projet professionnel.

Ainsi, tout au long de leur 2^{ème} année, les étudiants de l'INP-ENSIACET du département Génie des Procédés sont immergés dans une expérience proche des conditions d'un bureau d'études industrielles dans le cadre d'une ASM « Bureau d'Etude pour des procédés EcoResponsables ». Dans le cadre de cet exercice essentiel pour former des ingénieurs capables de relever le défi des Transitions Environnementales et Sociétales (TES) (Lewin et al., 2024), les étudiants appliquent les connaissances techniques acquises à l'école dans différentes matières pour la conception d'un procédé de production chimique et découvrent un mode organisationnel totalement différent du classique « cours/TD ».

L'objectif principal d'apprentissage du bureau d'études est donc d'aider les étudiants à faire le lien entre les différentes matières enseignées en 1^{ère} année et 2^{ème} année, et de leur montrer que la conception d'un procédé est un tout qui nécessite des connaissances fondamentales telles que thermodynamique, mécanique des fluides, transferts de matière et transfert thermique..., et du savoir-faire technique pour la conception d'opérations unitaires telles que les réacteurs catalytiques et les procédés de séparation, pour l'analyse et l'amélioration des procédés (analyse énergétique, économique ou sécurité) et la maîtrise d'outils logiciels « métier » dédiés à la simulation des procédés, à la conception d'échangeurs thermiques notamment. Les compétences développées sont : savoir analyser un procédé, émettre des hypothèses, mener une recherche bibliographique, utiliser des logiciels métiers, appliquer des démarches techniques vues en cours, travailler en équipe, s'organiser, mener des réunions, rédiger des comptes rendus et des notes, présenter ses résultats devant un jury (en anglais) ...

Le déroulé est le suivant : en début de deuxième année, les étudiants du département GP constituent des groupes de 5 à 6 personnes et se voient attribuer un sujet : production d'anhydride phtalique, ou de styrène, par exemple. Durant le premier semestre une semaine complète est dédiée au projet de Bureau d'études. Les étudiants reçoivent un cahier des charges pour une première étude transversale de leur procédé et ont pour mission de définir le modèle thermodynamique décrivant les équilibres thermodynamiques du système étudié et d'établir les bilans matière et énergie à l'aide d'une version de simulation simplifiée. Une analyse énergétique préliminaire et une étude préliminaire de la sécurité du procédé sont aussi réalisées. Les étudiants travaillent en autonomie et sont accompagnés par un enseignant tuteur dont la mission est de les guider dans leur recherche bibliographique, leur compréhension du procédé et la formulation des hypothèses nécessaires pour leurs études. Des 'experts' des domaines techniques sont mobilisés : enseignants qui, à l'ENSIACET, animent les enseignements dans ces disciplines. Dans ce cadre, ils ont l'opportunité de mettre les étudiants en situation réelle et de leur permettre d'appliquer les concepts abordés en cours sur des cas concrets.

Au second semestre, les étudiants mènent une conception détaillée de leur procédé au travers, tout d'abord, d'une série d'ASM spécifiques dans des matières techniques centrales pour la conception de leur procédé (génie de la réaction chimique, génie thermique, Conception de Procédé Assistée par Ordinateur), ce qui leur donne l'opportunité d'appliquer les enseignements de ces matières à leur procédé. Il s'agit ici d'organiser, à l'emploi du temps, une temporalité de ces enseignements permettant à l'étudiant d'arriver avec toutes les clés dont il a besoin au démarrage de l'ASM finale du bureau d'études.

L'ASM Bureau d'études du second semestre s'achève alors sur deux semaines à temps plein. Les étudiants reçoivent un cahier des charges enrichi par rapport à celui du 1^{er} semestre, les guidant dans les étapes de la

conception détaillée de leur procédé. Le mode de fonctionnement est le même que pendant l'ASM de novembre. Les problématiques scientifiques abordées sont plus nombreuses : réacteur, séparation, simulation de procédés, analyse énergétique, sécurité, contrôle, échangeur, et évaluation économique. Un espace numérique partagé entre les étudiants et les enseignants a été créé par les coordinatrices du Bureau d'études, pour que les étudiants puissent prendre rendez-vous avec les enseignants tuteurs et experts. Le principe est que les enseignants renseignent leurs disponibilités en amont de l'ASM, et les étudiants prennent rendez-vous en fonction de leurs besoins au cours de l'ASM. Là encore, l'objectif est de placer les étudiants dans des situations très proches de celles qu'ils connaîtront en entreprise avec une disponibilité limitée de leurs collègues experts. Ils apprennent ainsi à planifier leur travail en fonction des contraintes organisationnelles extérieures.

L'équipe de coordination du Bureau d'études se réunit régulièrement pour effectuer un bilan du déroulement du projet et apporte des modifications dans un souci d'amélioration continue de leurs pratiques pédagogiques, en prenant en compte les retours des étudiants et des enseignants impliqués. Au cours de l'année écoulée, de nouveaux sujets pour ce bureau d'étude ont été mis à l'étude, afin de mieux illustrer les défis posés par les transitions énergétiques et environnementales : méthanation catalytique du CO₂ issu de biogaz, synthèse d'ammoniac pour le stockage d'énergie, capture de CO₂ par combustion en boucle chimique. A terme enfin, il est envisagé d'adresser dans le cadre de cet exercice d'autres concepts tels que l'Analyse de Cycle de Vie ou la décarbonation des procédés (Tuzun 2020).

MOTS-CLES LIBRES

projet étudiant, bureau d'étude, immersion en métier ingénieur, transversalité, génie des procédés durables

FIGURES

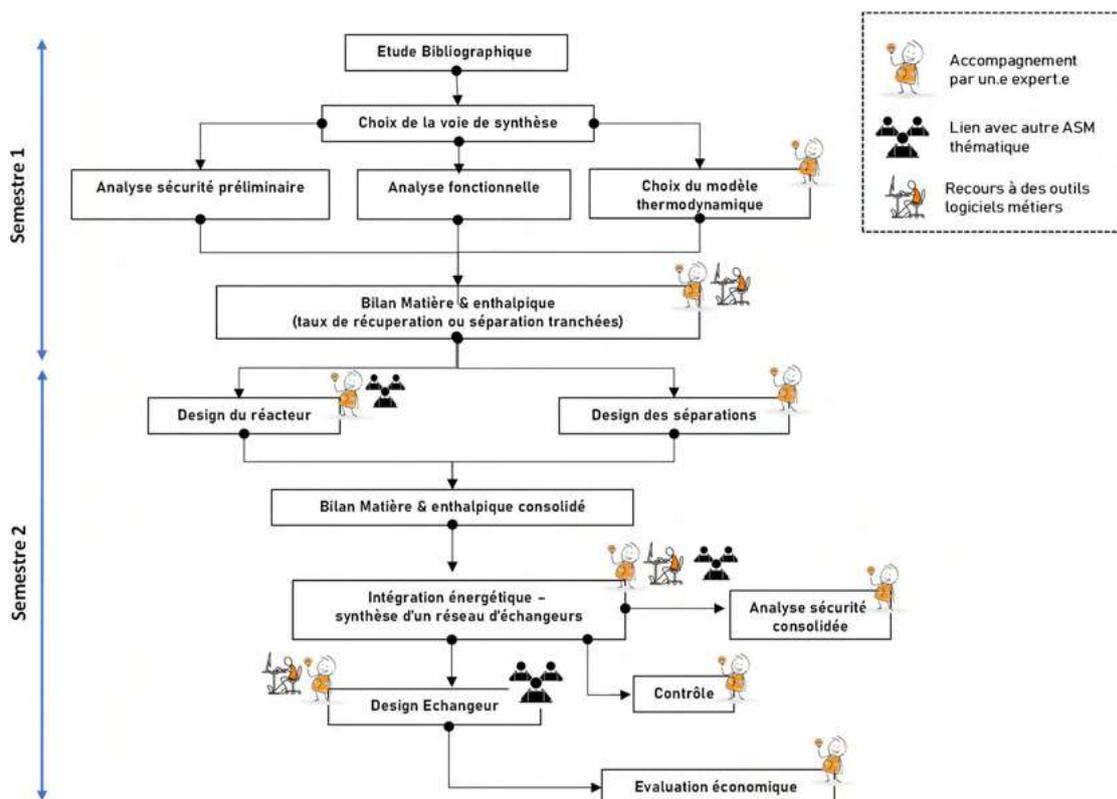


Fig. 1. Lien entre les différentes spécialités de l'ASM Bureau d'études au premier semestre

REFERENCES

- Lewin D.R., Adams T.A., Bongartz D., Léonard G., Mansouri S.S., Martins F.G., Majtaba I.I., Zondervan E., 2024, Teaching Process Design – Quo Vadis ?, Computer Aided Chemical Engineering, 53, 3505-3510
- Tuzun U., 2020, Introduction to Systems engineering and sustainability part II : interactive teaching of sustainability modeling by systems integration design for chemical and biological engineers, Education for Chemical engineer, 31, 94-104



THÈME 4 :
MAÎTRISE DE
LA RESSOURCE EN EAU



Optimisation de l'eau dans les IAA : Contributions et futurs défis du projet MINIMEAU

Hedi ROMDHANA¹, Pierre BARRUCAND², Yvan DELOCHE³, Claire FARGUES¹, Wafa GUIGA¹, Marie Pierre LABAU⁴

¹UMR SayFood, Université Paris-Saclay – INRAE – AgroParisTech, France

²ACTALIA Produits laitiers, France

³CRITT Agroalimentaire SUD, France

⁴CTCPA Pôle Sud Ouest, France

hedi.romdhana@agroparistech.fr

CONTEXTE ET SYNTHÈSE DES TRAVAUX MENÉS DANS LE PROJET MINIMEAU

Une grande partie de l'eau utilisée dans les IAA se transforme en effluents, à l'exception de celle utilisée comme ingrédient. Ces effluents peuvent inclure l'eau provenant des matières premières agricoles. La gestion et le traitement de ces effluents sont souvent un fardeau pour les industriels. De nombreux secteurs de l'industrie agroalimentaire ont déjà adopté des politiques visant des économies d'eau pouvant atteindre jusqu'à 20% grâce à la mise en œuvre de bonnes pratiques et de mesures simples (réduire les fuites, mieux planifier la production, mesurer les volumes d'eau prélevés). Cependant, il est crucial d'aller plus loin en optimisant les réseaux d'eau et en envisageant le recyclage des eaux peu chargées ou des effluents après une purification appropriée. En France, la gestion de l'eau dans les IAA présente plusieurs défis, tant au niveau réglementaire qu'au niveau opérationnel. Un nouveau décret (n° 2024-33 du 24 janvier 2024) est publié suite au plan eau de mars 2023. Ce décret facilite désormais l'utilisation des eaux non conventionnelles dans les IAA.

En 2016, la question des économies d'eau dans les IAA a été abordée au sein du Réseau Mixte Technologique (RMT) Français ECOFLUIDES¹. Ce réseau vise à développer des approches globales pour la gestion de l'énergie et de l'eau. En 2017, l'idée de proposer un projet collaboratif axé sur l'intégration des procédés par l'analyse Pinch-eau, en lien avec les enjeux de l'eau dans les IAA a été concrétisée grâce au soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche et du pôle de compétitivité HYDREOS. Ce projet, nommé MINIMEAU (minimeau.fr) et d'une durée de 4 ans, visait à minimiser l'utilisation de l'eau dans les IAA en développant une approche intégrée combinant l'analyse Pinch-eau et l'empreinte eau. Ce projet a réuni 2 partenaires académiques -les UMR SayFood (AgroParisTech) et ITAP (chaire ELSA-PACT - INRAE)-, 5 centres techniques -ACTALIA, Critt-PACA, CTCPA, IFV, ITERG- et un développeur de logiciels de génie chimique, Prosim.

Le projet MINIMEAU a donc vu la mise en place d'outils d'analyse Pinch-eau à partir d'une analogie eau-énergie, qui ont constitué une première base pour réaliser des économies d'eau. Plusieurs logiciels ont été développés et compilés dans le package Python WaterOptim[®]. Ce package offre des outils pour des évaluations rapides destinées aux industriels, ainsi que des fonctionnalités d'optimisation plus avancées (Nemati-Amirkolai et al. 2019, 2021). Une version commerciale du logiciel a aussi été développée et intégrée dans l'outil de simulation Prosim (Simulis-Pinch[®]).

Dans le cadre du projet MINIMEAU, des analyses ont été réalisées sur 10 sites industriels représentatifs de 4 branches de l'industrie agroalimentaire, à savoir le secteur laitier, les conserveries de fruits et légumes, la filière vitivinicole et les corps gras. Les économies estimées varient entre 30-60% pour le secteur laitier, 20-40% pour les conserveries, 25-30% pour la filière vitivinicole et 10% pour les raffineries d'huiles alimentaires (Romdhana et al. 2020). Ces économies ne tiennent pas compte du traitement des effluents. Ce dernier peut générer des économies supplémentaires d'au moins 10%, en fonction du taux d'abattement de la pollution et du volume d'effluents.

Dans le cas de la filière des corps gras, le potentiel d'amélioration est relativement modeste par rapport aux autres filières, notamment en raison de l'incompatibilité de la réutilisation de l'eau pour certains ateliers où les exigences de qualité sont élevées. Cependant, compte tenu du régime de fonctionnement de certains sites, notamment dans la transformation des huiles alimentaires, qui fonctionnent presque 24h/24 et quasiment tous les jours de l'année, les économies générées se traduisent par des volumes d'eau économisés significatifs, pouvant atteindre jusqu'à 11 000 m³/an (Nemati-Amirkolai 2021).

¹ <https://www.actia-asso.eu/projets/ecofluides-2020/>

SOLUTIONS TECHNIQUES POUR L'OPTIMISATION DE LA GESTION DE L'EAU

Sur le plan technique, l'optimisation de la gestion de l'eau nécessite des outils avancés pour intégrer les contraintes de qualité et de volumes d'eau et définir les réutilisations les plus pertinentes entre les procédés utilisateurs (ou consommateurs) d'eaux et les sources d'eaux non conventionnelles disponibles sur le site. Ces outils avancés permettent selon les objectifs fixés, de minimiser le besoin en eau propre.

Pour illustrer les solutions développées dans le projet MINIMEAU, un cas fil rouge a été utilisé, appliqué à un site laitier. Ce cas permet de démontrer progressivement les différentes stratégies de gestion de l'eau, en partant d'un fonctionnement continu simple. L'optimisation est ensuite complexifiée en intégrant la temporalité des procédés, l'utilisation ou non de stockage d'eau, et enfin le traitement des effluents.

PERSPECTIVES DE RECHERCHE ET DEFIS FUTURS

Le projet MINIMEAU a apporté une contribution significative à l'amélioration de la gestion de l'eau dans les IAA, grâce au développement d'une approche globale applicable à l'échelle d'un site industriel et à la création d'outils logiciels pour faciliter la minimisation et la conception des réseaux d'eau. Toutefois, de nouveaux défis ont été identifiés, ouvrant la voie à de nouvelles perspectives de recherche. Ces défis concernent la collecte des données d'inventaire nécessaires à la mise en œuvre des modèles d'optimisation, la gestion des risques et l'élargissement de l'analyse Pinch-eau au-delà du site industriel pour inclure la chaîne de valeur et l'échelle macro-régionale. La gestion simultanée de l'eau et de l'énergie (nexus eau-énergie) est également cruciale, car la conception et l'exploitation de l'une de ces utilités influencent significativement l'autre.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, réutilisation, procédés économes en eau

MOTS-CLES LIBRES

Eau, effluents, recyclage, réutilisation, stockage, optimisation

REFERENCES

- K. Nemati-Amirkolai, H. Romdhana, and M. L. Lameloise. Pinch methods for efficient use of water in food industry: A survey review. *Sustainability*, 11(16): 4492, Aug. 2019.
- K. Nemati-Amirkolai, H. Romdhana, and M.-L. Lameloise. A novel user-friendly tool for minimizing water use in processing industry. *Cleaner Engineering and Technology*, 4:100260, 2021.
- K. Nemati-Amirkolai. Optimization of industrial water networks. Development of generic design tools and application in a real industrial site, 8 2021. URL <https://www.theses.fr/2021UPASB036>.
- H. Romdhana, Y. Delauche, and M. P. Labau. Exemple de stratégie de réduction de l'eau par l'analyse du pincement dans la conservation des légumes. *Revue IAA, Industries alimentaires et agricoles*, 20200910-29-33, 2020.

Caractérisation de l'oxyde de titane sous-stœchiométrique (TiOx) utilisé en tant que membrane électro-réactive pour l'élimination des polluants bio-réfractaires

Brian VILLANUEVA MARTINEZ ^{1,2}, Hubert ODIER ², Clémence COETSIER ¹ et Karine GROENEN SERRANO ¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

²LMS water, France

brian-obed.villanueva-martinez@univ-tlse3.fr

RÉSUMÉ

Face aux enjeux environnementaux tels que le stress hydrique, il est capital de développer des technologies rentables pour le traitement et la préservation de ressources en eau. À cet égard, le traitement des eaux usées et des lixiviats de décharge est une question scientifique et industrielle d'intérêt. En fait, ces effluents sont fortement chargés de matière organique et contiennent des polluants bio-réfractaires toxiques, dont l'élimination est difficile par des traitements physico-chimiques ou biologiques conventionnels.

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA) sont des options prometteuses pour l'abattement de ces polluants. Afin de parvenir à une minéralisation complète, il est nécessaire d'oxyder ces espèces à des potentiels très élevés, ce qui requiert des anodes à forte surtension d'oxygène (η_{OEP}). Parmi les matériaux disponibles, ceux à base de TiO₂ sous-stœchiométrique (TiOx) comme le Ti₄O₇, sont particulièrement intéressants en raison de sa conductivité électronique élevée ainsi que sa capacité à générer des oxydants en surface très puissants tels que les radicaux \cdot OH. La forte réactivité de cet oxydant lui confère une demi-vie de 10 ns. Cette caractéristique est également la principale limitation de ce procédé d'oxydation avancée, par conséquent, l'électro-oxydation ne peut se faire qu'au voisinage de l'électrode. En parallèle, les procédés de filtration membranaire (PFM) sont capables de traiter une grande variété d'effluents avec des hautes performances. Cependant, ces procédés sont principalement limités par les problématiques de colmatage. Dans le but de surmonter ces limitations, il est avantageux de passer d'un couplage séquentiel à un procédé hybride qui tire parti des PEOA et des PFM. Ainsi, les membranes électro-réactives (REM) représentent une rupture technologique dans le domaine du traitement de l'eau. Grâce à la grande surface d'échange fournie par la structure poreuse de la membrane, les REM offrent la possibilité de traiter des solutions en contact étroit avec les \cdot OH en mode filtration ^[1,2].

Cette étude vise à caractériser un matériau développé à bas coût consistant en une enduction TiOx sur une membrane céramique commerciale afin de l'utiliser en tant que REM. L'étude est menée à l'échelle pilote en utilisant la TiOx-REM, qui comprend l'anode TiOx au centre et deux cathodes de chaque côté. La configuration du module permet une filtration frontale. La réactivité électrochimique de la TiOx-REM est évaluée au moyen de solutions synthétiques contenant des composés modèles : l'acide oxalique (AO) et les acides salicyliques (AS). L'oxydation de l'AO ne se produit que par transfert électronique direct (TED) et l'oxydation de l'AS met en évidence l'électro-génération des radicaux \cdot OH. Initialement, l'AO et l'AS ont été électrolysés séparément pour prouver l'électroxydation par TED et *via* les \cdot OH, respectivement. Par la suite, l'effet de compétition a été étudié à l'aide d'une solution contenant les deux composés pour déterminer le mécanisme électrocatalytique prédominant du matériau conçu (Fig. 1).

Le taux de dégradation de l'AO et de l'AS était de 67% et 86%, ce qui correspond à un taux de minéralisation de 67% et 42% respectivement. Ces résultats montrent que la dégradation atteinte de l'AO correspond à sa minéralisation complète, alors que des composés intermédiaires ont été produits lors de l'oxydation de l'AS. La consommation énergétique a été inférieure à 0,1 kWh/g_{TOC}. Par conséquent, cette technologie peut être considérée efficace sur le plan énergétique et donc économiquement rentable par rapport aux PEOA alternatifs ^[2].

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, procédés économes en eau, valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

Membrane électro-réactive, Oxyde de titane sous-stœchiométrique, Electroxydation, polluants bio-réfractaires, filtration.

FIGURES

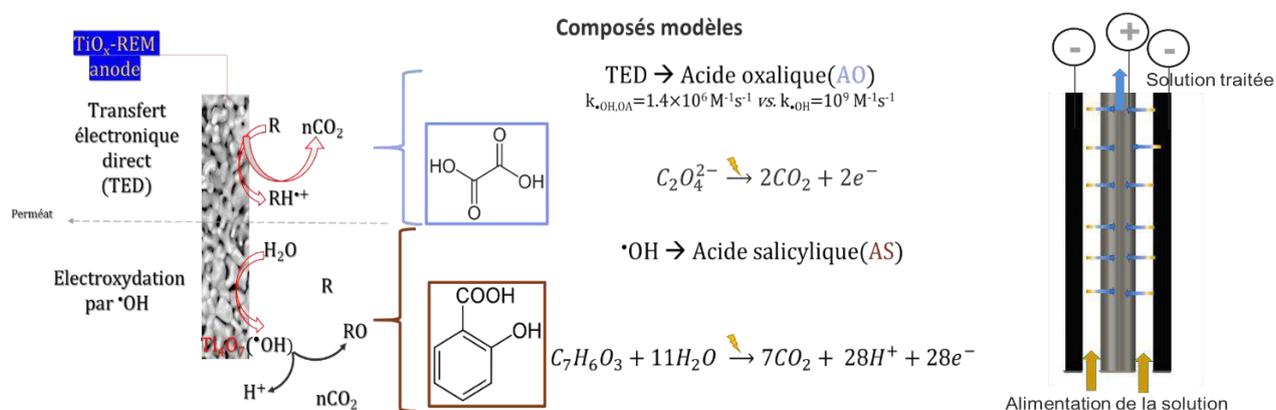


Fig. 1. Principales voies électrocatalytiques pour l'élimination de la matière organique (R) avec TiOx-REM.

RÉFÉRENCES

- (1) Trellu, C.; Coetsier, C.; Rouch, J.-C.; Esmilaire, R.; Rivallin, M.; Cretin, M.; Causserand, C. Mineralization of Organic Pollutants by Anodic Oxidation Using Reactive Electrochemical Membrane Synthesized from Carbothermal Reduction of TiO₂. *Water Res.* **2018**, *131*, 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.070>.
- (2) Villanueva Martinez, B.; Odier, H.; Coetsier, C.; Groenen Serrano, K. Recent Advances in Sub-Stoichiometric TiO₂ as Reactive Electrochemical Membranes (REM) for Bio-Refractory Pollutants Removal: A Critical Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11* (3), 110203. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110203>.

Désinfection de l'eau par un procédé photocatalytique avec TiO₂ sous UV-LED à 365 nm

Arnaud DUCAMP¹, Caroline ANDRIANTSIFERANA^{1*}, Sandra BEAUFORT¹, Claire TENDERO² et Thibaut TRIQUET¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INP, Toulouse, France

²CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INP, Toulouse, France

*caroline.andriantsiferana@iut-tlse3.fr

Introduction

En raison du réchauffement climatique, l'approvisionnement en eau douce est de plus en plus menacé. En période de sécheresse, les réserves naturelles en eau se tarissent et l'utilisation de l'eau potable à des usages autres que la consommation humaine fait l'objet de restrictions de plus en plus drastiques. Dans ce contexte, suite aux assises de l'eau en 2020, le gouvernement français a fixé comme objectif de tripler la production d'eau propre à partir d'eaux non conventionnelles d'ici 2025 (eaux de pluie, eaux de sortie de station d'épuration, eaux grises ...). Cette volonté va s'accompagner d'une évolution de la réglementation qui devrait permettre d'exploiter ces ressources pour de nouveaux usages (nettoisement, arrosage d'espaces verts ...). Des traitements plus poussés devront donc être mis en place afin de produire une eau de qualité adaptée à l'utilisation visée, cette eau devra au minima être exempte de microorganismes pathogènes.

La désinfection de l'eau est une étape essentielle du traitement de l'eau, les techniques les plus classiques sont la chloration et l'ozonation et/ou la filtration membranaire. Parmi les techniques émergentes, la photocatalyse est une alternative écologique et efficace à ces méthodes traditionnelles car elle ne nécessite pas l'apport de produits chimiques et consomme peu d'énergie. Le principe repose sur l'activation d'un catalyseur par une source d'énergie (irradiation lumineuse ou solaire) induisant la génération de radicaux oxydants puissants tels que les radicaux hydroxyle OH[°]. Les radicaux formés peuvent alors dégrader la membrane externe des microorganismes et entraîner leur élimination par lyse cellulaire : l'utilisation de la photocatalyse présente donc un potentiel considérable pour la désinfection (De Pasquale *et al.*, 2020).

Objectifs et résultats

L'objectif de cette étude est de démontrer la faisabilité d'un procédé photocatalytique avec du dioxyde de titane (TiO₂) pour la désinfection de l'eau. Deux catalyseurs ont été comparés : du TiO₂ en poudre commerciale (P25, Degussa) et un revêtement de TiO₂ déposé sur une plaque en inox par MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) (Maury and Duminica, 2010). La fig. 1(a) représente le dispositif expérimental fonctionnant en batch : l'eau à traiter est stockée dans un réservoir (80mL), envoyée par une pompe péristaltique dans le réacteur photocatalytique en inox (14 mL), puis retourne dans le réservoir. La partie supérieure du réacteur (Fig. 1(b)) est une fenêtre en verre irradiée par un panneau de LED à 365 nm (Irradiance = 17 mW/cm²). Le microorganisme modèle choisi pour cette étude est la levure *Saccharomyces cerevisiae* QA23. La concentration est de 10⁶ cellules.mL⁻¹ représentant une forte contamination de l'eau. Le suivi de la mortalité des levures a été effectué par la méthode de comptage par microscope sur cellule de Thoma après ajout de bleu de méthylène, la viabilité est exprimée en %. La concentration en TiO₂ est de 0,1 g.L⁻¹.

Pour le TiO₂ commercial en poudre (fig. 2), les essais réalisés ont montré que sans irradiation, avec ou sans catalyseur moins de 10% des levures sont éliminées au bout de 8H. L'impact de l'irradiation seule a également été testé et seulement 33% des cellules ont été endommagées par le traitement. En présence de catalyseur et sous irradiation, 82% des levures ont été dégradées. Un nouveau cycle d'irradiation a été effectué après 16H dans le noir (simulation cycle jour/nuit). Pendant la phase sans UV, la viabilité a augmenté jusqu'à 36% puis, suite au second cycle d'irradiation, la mortalité a atteint 100%. Le contact direct et permanent (fortes interaction cellule/TiO₂) entre les particules de catalyseur et les microorganismes expliquent les très bonnes performances du traitement lorsque le catalyseur est en poudre. Les espèces réactives radicalaires formées ayant une durée de vie très courte (10⁻⁶ seconde), le contact direct entre le catalyseur et le microorganisme favorise les conditions de dégradation. Des essais similaires ont été effectués avec le revêtement de TiO₂ sur plaque inox. Même si la quantité de catalyseur est proche, la mortalité observée est bien plus faible. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le catalyseur déposé n'est pas en

permanence en contact avec les microorganismes contrairement au cas du catalyseur en poudre. Dans ces conditions, le temps de contact microorganismes/catalyseur dépend de l'écoulement généré à l'intérieur du réacteur. Ces résultats restent encourageants et montrent les perspectives pour la suite de cette étude. Dans la suite de ces travaux, l'hydrodynamique devra être optimisée pour assurer le transfert des microorganismes vers le revêtement de catalyseur, le catalyseur pourrait être déposé sur des modules aux géométries plus complexes afin d'assurer ce contact.

MOTS-CLES DU THEME : LA MAITRISE DE LA RESSOURCE EN EAU

Traitement – réutilisation

MOTS-CLES LIBRES

Photocatalyse, TiO_2 , microorganismes, désinfection, MOCVD

FIGURES

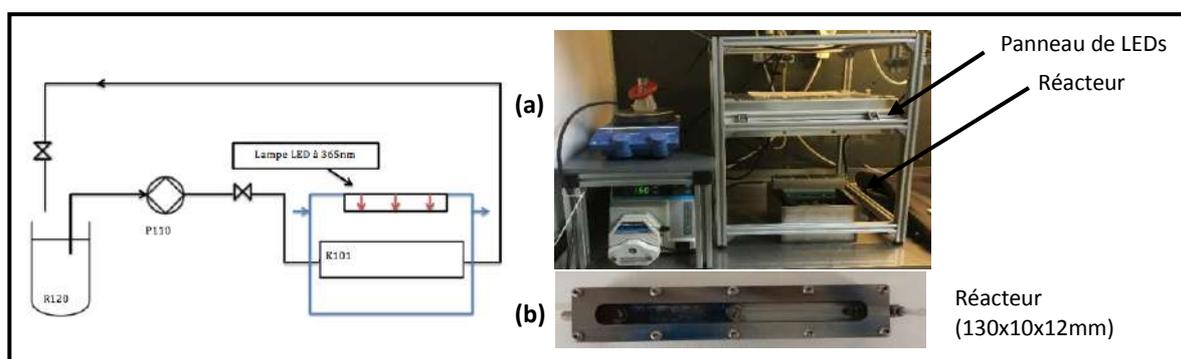


Fig. 1. (a) Dispositif expérimental (schéma et photo) et (b) Réacteur photocatalytique

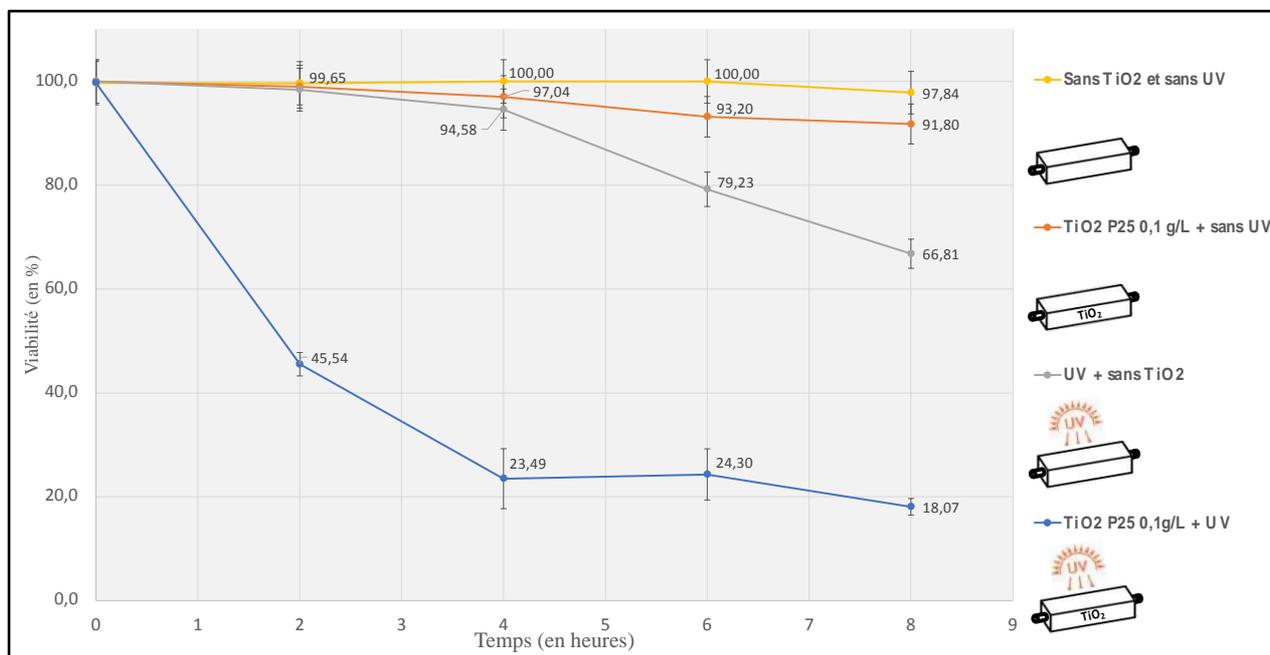


Fig. 2. Influence du traitement sur la viabilité de *S.cerevisiae* QA23

RÉFÉRENCES

De Pasquale, I., Lo Porto, C., Dell'Edera, M., Petronella, F., Agostiano, A., Curri, M.L., and Comparelli, R. (2020) Photocatalytic TiO_2 -Based Nanostructured Materials for Microbial Inactivation. *Catalysts* **10**: 1382.

Maury, F., and Duminica, F.-D. (2010) TiO_xNy coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* **205**: 1287–1293.

Optimisation de l'Électrocoagulation pour l'Élimination Simultanée de Fluorure, Silicate et Dureté dans les Eaux Souterraines Saumâtres : Approche Expérimentale, Surface de réponse et Mécanismes d'élimination

Assia AIT EL MAHJOUB^{1,2}, Sanaa KOUZBOUR¹, Fabrice AUDONNET², Christophe VIAL², Mohamed CHAKER NECIBI³ et Bouchaib GOURICH^{1,3}

¹ *Laboratoire de génie des procédés et de l'environnement, École supérieure de technologie, Université Hassan II de Casablanca, Maroc*

² *Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP. Institut Pascal. F-60000, Clermont-Ferrand, France*

³ *Institut international de recherche sur l'eau (IWRI), Université polytechnique Mohammed VI, BenGuerir, Maroc*

assiaaitelmahjoub123@gmail.com

RESUME

La contamination des eaux souterraines par des éléments inorganiques tels que les fluorures, la dureté, les silicates et la salinité représente un défi majeur pour la qualité de l'eau potable dans de nombreuses régions du monde (Tahaikt et al. 2006). La présence de ces éléments peut avoir des implications graves sur la santé publique, nécessitant des technologies de traitement efficaces. L'électrocoagulation se positionne comme une méthode prometteuse pour éliminer ces contaminants, offrant une solution technologique innovante et durable. Cette étude porte sur l'application de l'électrocoagulation comme technologie alternative pour réduire les concentrations de fluorures et de silice, la dureté et de salinité dans les eaux souterraines saumâtres, en examinant l'influence des paramètres opérationnels pour optimiser l'efficacité du traitement. Dans cette perspective, une étude approfondie a été entreprise sur un réacteur électrochimique utilisant des électrodes en aluminium (Al – EC), pour traiter une eau souterraine saumâtre réelle. L'objectif principal de cette étude est de diminuer les concentrations de fluorure, de silicate et de dureté totale présents dans les eaux souterraines saumâtres. Ce processus vise à réduire les risques d'entartrage des conduites de distribution, causés par la présence de silice et de dureté, tout en abaissant la concentration de fluorure, facteur de risque pour la santé humaine.

L'étude a exploré les effets individuels et combinés des paramètres opératoires, tels que la densité de courant (3-10 mA/cm²), le pH (6,5-8,5), la salinité (2-10 g/L), les fluorures (3-10 mg/L) et la silice hydratée (20-100 mg/L) sur l'efficacité du traitement des eaux souterraines saumâtres. Un plan d'expériences composite centré (CCD) à cinq facteurs, avec un temps d'électrolyse de 40 minutes, a été déployé pour évaluer les effets sur l'élimination des fluorures, de la silice hydratée et de la dureté totale, ainsi que pour la consommation d'énergie et le coût.

L'augmentation de la salinité a un effet négatif sur l'efficacité d'élimination de la dureté, passant de 52 à 33 % respectivement pour des concentrations de 2 à 10 g/L tout en réduisant également la consommation d'énergie électrique de l'EC, grâce à l'augmentation de la conductivité des eaux souterraines et donc à la réduction des coûts d'exploitation. Les paramètres optimaux prédits par le CCD ont été déterminés comme étant une densité de courant de 10 mA/cm², un pH de 8, une salinité de 10 g/L, une concentration de fluorure de 6,5 mg/L et une concentration de silice hydratée de 60 mg/L. Ces conditions ont abouti à une efficacité d'élimination maximale des polluants inorganiques avec une consommation d'énergie minimale. Les résultats expérimentaux ont confirmé ces prédictions, atteignant une élimination de 84 % pour le fluorure, 99 % pour la silice hydratée, 33 % pour la dureté totale. La consommation d'énergie est de 0,665 kWh/m³, et le coût total d'exploitation est d'environ 0,48 €/m³, tout en respectant les normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et les réglementations marocaines pour le fluorure (1,5 mg/L), et en maintenant la concentration de silicate inférieur à 20 mg/L.

La modélisation mathématique basée sur un modèle de régression quadratique et l'analyse de la surface de réponse ont permis de quantifier la relation entre les facteurs indépendants et les réponses observées. L'étude a également révélé que l'adsorption simultanée des fluorures et des silicates sur des hydroxydes d'aluminium générés électrochimiquement suit un modèle d'adsorption de pseudo-second ordre (Ben Grich et al. 2019), avec un coefficient de corrélation proche de 0,9 (Cf. Tableau 1). Ce mécanisme est confirmé par les analyses FTIR, SEM-EDX et XRD des floes (Cf. Figure 1). Par ailleurs, il a été démontré aussi que la dureté est éliminée

par un processus de coprécipitation (Liu et al. 2022), influencé par la présence d'ions bicarbonate dans le milieu.

En conclusion, l'électrocoagulation émerge comme une méthode de traitement économiquement viable et durable pour les eaux souterraines saumâtres, offrant des solutions efficaces aux problèmes de contamination inorganique.

MOTS-CLES DU THEME

Procédé d'électrocoagulation, Traitement, Eaux souterraines saumâtres.

MOTS-CLES LIBRES

Elimination des polluants inorganiques, Mécanisme d'élimination, Optimisation.

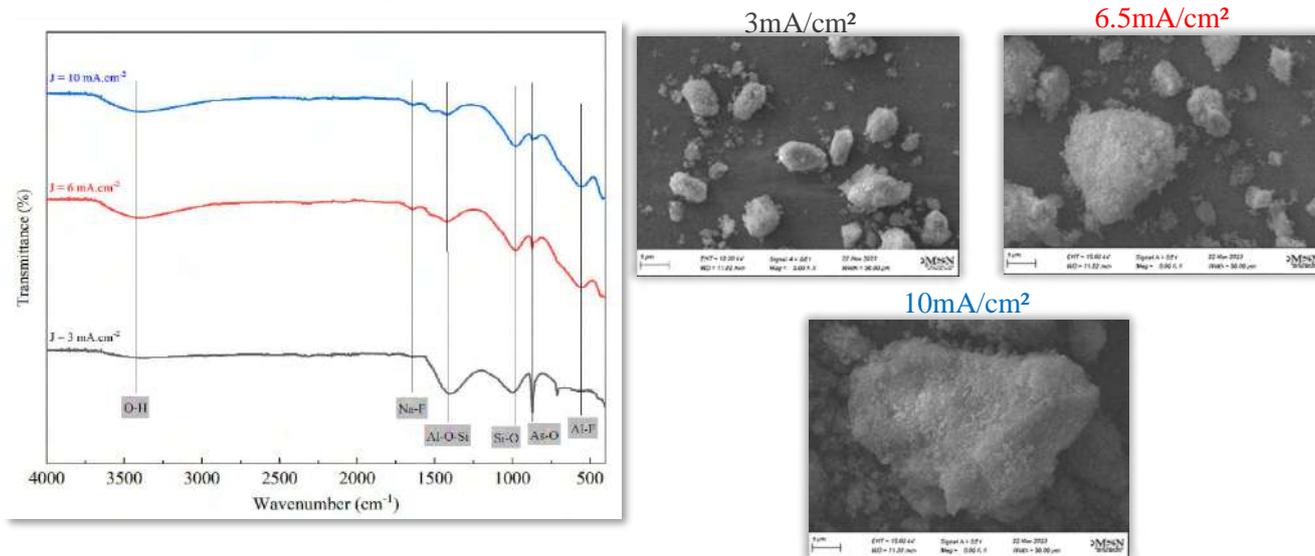


Fig. 1. Micrographies SEM (a) et spectres FTIR (b) de floccs obtenus à $j = 3, 6,5$ et 10 mA cm^{-2} .
Tableau 1. Les paramètres des modèles cinétique et d'adsorption pour les fluorures et les silicates.

Polluants	Densité de courant (mA.cm^{-2})	q_e (Exp)	Modèle premier ordre ($\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t$)				Modèle deuxième ordre ($t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e$)			
			q_e	K_1	R^2	χ^2	q_e	K_2	R^2	χ^2
F^-	3	80	51.264	0.047	0.869	16.107	81.30	0.0022	0.991	0.021
	6.5	42	29.411	0.053	0.948	5.387	43.478	0.0052	0.985	0.050
	10	32	13.859	0.048	0.937	23.742	33.898	0.0077	0.995	0.106
SiO_3^{2-}	3	990	662.49	0.040	0.727	161.91	1000	0.0002	0.9728	0.1
	6.5	455.2	889.71	0.142	0.799	212.21	476.19	0.0004	0.9833	0.925
	10	310	165.69	0.054	0.952	125.70	312.5	0.0009	0.9952	0.02

REFERENCES

- Ben Grich, Naila, Anis Attour, Marie Le Page Mostefa, Sirine Guesmi, Mohamed Tlili, and François Lapique. 2019. 'Fluoride Removal from Water by Electrocoagulation: Effect of the Type of Water and the Experimental Parameters'. *Electrochimica Acta* 316 (September): 257–65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.130>.
- Liu, Yu-Hsuan, Yousuf Z. Bootwala, Gyoung Gug Jang, Jong K. Keum, Chia Miang Khor, Eric M. V. Hoek, David Jassby, Costas Tsouris, Jim Mothersbaugh, and Marta C. Hatzell. 2022. 'Electroprecipitation Mechanism Enabling Silica and Hardness Removal through Aluminum-Based Electrocoagulation'. *ACS ES&T Engineering*, February. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00433>.
- Tahaikt, M., I. Achary, M.A. Menkouchi Sahli, Z. Amor, M. Taky, A. Alami, A. Boughriba, M. Hafsi, and A. Elmidaoui. 2006. 'Defluoridation of Moroccan Groundwater by Electrodialysis: Continuous Operation'. *Desalination* 189 (1–3): 215–20. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.027>.

Enhanced visible-light-responsive photodegradation of bisphenol A by Cu doped TiO₂ catalyst prepared via sol-gel method

Yassine JARI¹, Lidia FAVIER², Chaker NECIBI¹, Bouchaib GOURICH^{1,3}, Christophe VIAL⁴, Alaâeddine ELHALIL³, Veronique ALONZO², Azzeddine EL MIDAOU¹ et Nicolas ROCHE^{1,5}

¹International Water Research Institute (IWRI), Mohammed VI Polytechnic University, Morocco

²Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR – UMR6226, France

³Laboratory of Process and Environmental Engineering, Higher School of Technology, Hassan II University, Morocco

⁴Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Institut Pascal, France

⁵Aix-Marseille University, CNRS, IRD, INRAE, Coll France, CEREGE, CEDEX, France

Yassine.JARI@um6p.ma

ABSTRACT

Recently, water pollution has become a serious concern for the sustainability of ecosystems due to the release of increasing levels of hazardous molecular pollutants into the aquatic environment. Among them, emerging contaminants (ECs) are considered of utmost interest because of their lethal effects on human health and the ecosystem even at low concentrations (Favier *et al.*, 2023) and numerous studies showed that these molecules are not completely removed during the conventional wastewater treatment. To overcome this environmental problem, numerous treatment methods for organic wastewater pollution have been employed including adsorption, membrane separation, microbial degradation, ozonation, Fenton and photo-Fenton oxidation as well as heterogeneous photocatalytic oxidation to reduce water pollution (Jari *et al.*, 2022). Among such technologies, photocatalysis exhibits fascinating superiorities of remarkable degradation efficiency and eco-friendliness due to its ability to oxidize organic molecules to CO₂ and H₂O without producing secondary pollution while exploiting inexhaustible sunlight for catalyst irradiation.

Based on these considerations, innovative materials with enhanced catalytic activity through visible light irradiation are needed to help produce treated water from highly contaminated water sources. Some studies have reported that the addition of a dopant material could significantly enhance the photocatalytic activity of TiO₂ and its removal efficiency (Chiang and Doong, 2014; Doong and Liao, 2017). The present study reports on the elaboration of different titanium dioxide doped with copper (Cu) systems and the investigation of their photocatalytic activity for the removal of bisphenol A (BPA). For the elaboration of the catalyst titanium (IV) isopropoxide (TTIP) was used as a precursor and different copper proportions (1, 5 and 10% w/w) were considered. The obtained catalytic systems were defined as Cu (1%)-TiO₂, Cu (5%)-TiO₂ and Cu (10%)-TiO₂, respectively. To the best of our knowledge, only a few studies report on the photocatalytic degradation of BPA under visible light conditions.

Experimental tests were carried out in aqueous suspension, in batch mode, at ambient temperature, and under visible light irradiation. For these tests, a magnetically stirred reactor (working volume of 250 mL) equipped with a visible light lamp placed in a quartz tube was used. Samples were taken from the reaction media at different reaction times, filtered to separate the catalyst, and analyzed by HPLC to determine the residual concentration of the target pollutant. The extent of mineralization was measured by using a TOC analyzer. The effect of several key process parameters on pollutant removal and its mineralization was thoroughly investigated to improve the pollutant elimination efficiency.

Experiments to control photolysis and adsorption were conducted to assess their contribution to BPA removal, and the results demonstrated that the removal yield obtained during these processes was extremely low (Fig. 1). Also, it is clear that the degradation of BPA was improved in the presence of TiO₂ doped catalysts compared to the undoped material. According to Fig. 1, the Cu-doped TiO₂ and visible lights exhibited excellent photocatalytic activity for the degradation of BPA. Based on the collected data the best photocatalytic activity was achieved with the Cu (5%)-doped TiO₂ system with a removal efficiency of 80% after 6 hours of visible light irradiation. It is also interesting to note that in this case, a high removal of total organic carbon (around 74%) was found, demonstrating the ability of copper-doped titanium dioxide in the mineralization of the target molecule. These findings are very promising for the elimination of this ECs from

polluted water considering the endocrine-disrupting effects of bisphenol A. Work is in progress to evaluate the effect of our process analysis, in order to improve the photodegradation of the target molecule.

KEYWORDS

Water pollution, emerging contaminant, photocatalysis.

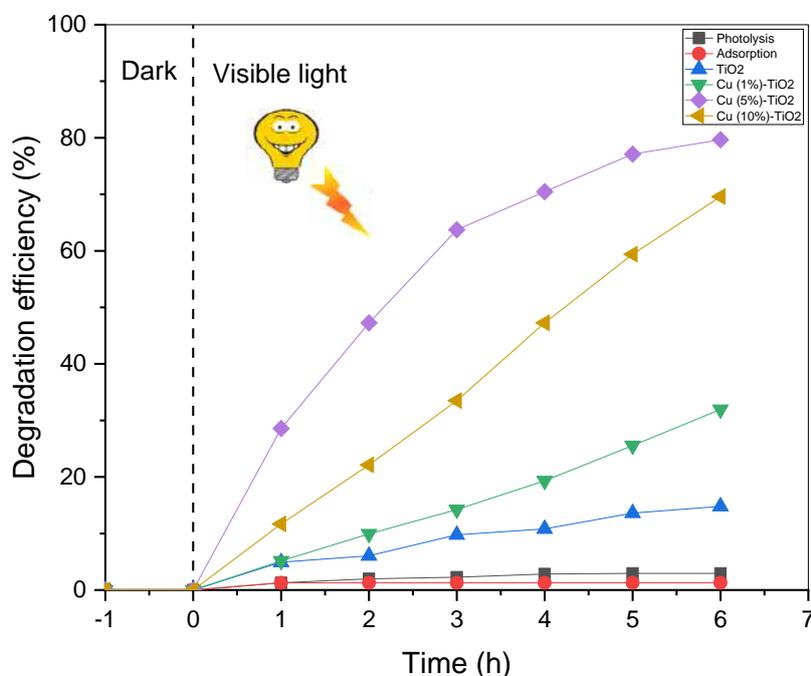


Fig. 1. Bisphenol A degradation efficiency during photolysis, adsorption and photocatalysis (BPA concentration of 5 mg/L, 600 mg/L catalyst load, natural solution pH, room temperature)

REFERENCES

- Chiang, L.F. and Doong, R., 2014, Cu-TiO₂ nanorods with enhanced ultraviolet- and visible-light photoactivity for bisphenol A degradation, *Journal of Hazardous Materials* 277:84–92, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.047
- Doong, R. and Liao, C. Y., 2017, Enhanced visible-light-responsive photodegradation of bisphenol A by Cu, N-codoped titanate nanotubes prepared by microwave-assisted hydrothermal method, *Journal of Hazardous Materials* 322, pp. 254–262, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.065
- Favier, L., Simion, A.I., Hlihor, R.M., Fekete-Kertész, I., Molnar. M., Harja, M. and Vial, C., 2023, Intensification of the photodegradation efficiency of an emergent water pollutant through process conditions optimization by means of response surface methodology, *Journal of Environmental Management*, 328, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116928
- Jari, Y., Roche, N., Necibi, M.C., EL Hajaji, S., Dhiba, D. and Chehbouni, A., 2022, Emerging Pollutants in Moroccan Wastewater: Occurrence, Impact, and Removal Technologies, *Journal of Chemistry*, 2022, doi: 10.1155/2022/9727857

Étude cinétique de la destruction de l'hydrazine par oxydation catalytique homogène dans les effluents industriels

F. MOYANO¹, N. JOURDAN¹ et T. NEVEUX¹

¹EDF Lab Chatou, EDF R&D, France

florian.moyano@edf.fr

Dans certaines installations industrielles des substances chimiques sont utilisées pour conditionner les fluides et ainsi protéger et traiter les matériaux et matériels des circuits. Ces substances sont choisies pour leur efficacité à assurer leur fonction, le respect de la santé des travailleurs et leur moindre impact sur la santé du public et sur l'environnement. Les rejets de ces substances sont réglementés et suivis dans le cadre de programme de contrôle des effluents et de surveillance de l'environnement mis en œuvre sur chaque site. La maîtrise et l'optimisation des rejets impliquent notamment la recherche et la mise en œuvre des meilleurs procédés de traitement des effluents avant rejet.

L'hydrazine est un réducteur d'oxygène utilisé pour le conditionnement chimique dans les circuits d'eau des installations nucléaires. Elle permet de maintenir un milieu réducteur dans les circuits fonctionnant aux conditions de moindre corrosion.

Une des voies possibles pour réduire les rejets est de détruire l'hydrazine par oxydation homogène catalysée par un ajout de sulfate de cuivre CuSO_4 . Cette opération se fait en présence d'oxygène dissous (O_2), qui joue le rôle d'oxydant, dans un réservoir d'entreposage mis en brassage. L'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), oxydant plus fort que l'oxygène peut également être utilisé. Cette solution par oxydation homogène est mise en place sur le parc nucléaire par certaines centrales au niveau des réservoirs d'entreposage des effluents liquides, avant leur décharge dans l'ouvrage de rejet principal. Afin de maximiser les efficacités de traitement, il convient de maîtriser l'ensemble des phénomènes physico-chimiques et trouver les conditions de dimensionnement et d'exploitation les plus adéquats.

Cette étude présente une première approche de modélisation d'un traitement chimique par oxydation homogène couplant les effets chimiques et hydrodynamiques afin de pouvoir évaluer les conditions de meilleures efficacités. Cette approche est développée en trois étapes : une caractérisation expérimentale et une compréhension des cinétiques de décroissance de l'hydrazine par oxydation homogène (connaissances chimiques) ; une caractérisation numérique de l'homogénéité de la zone de mélange des réservoirs (connaissances hydrodynamiques) et la compilation des données chimiques et hydrodynamiques pour aboutir au modèle couplé.

Pour construire le modèle cinétique, une étude bibliographique a permis d'identifier les 7 systèmes élémentaires permettant de décrire la cinétique globale (e.g. système $\text{N}_2\text{H}_4\text{-O}_2$, $\text{N}_2\text{H}_4\text{-Cu-O}_2$, $\text{N}_2\text{H}_4\text{-Cu-H}_2\text{O}_2$) (Wellman et al., 1976 ; Buxton et Stuart, 1997 ; Ishida et al., 2006). L'étude bibliographique a ensuite été complétée par une phase d'essais expérimentaux en laboratoire dans des conditions opératoires d'oxydation catalytique homogène représentatives du fonctionnement des centrales et dans des conditions de mélange homogène. 97 essais issus de deux études dédiées ont été utilisés (dont certains réalisés par UL Propuls) pour obtenir, par régression, les paramètres cinétiques (ordre, constante de vitesse) pour chacune des équations cinétiques des systèmes élémentaires identifiés. Le modèle cinétique global est donné par un bilan matière des vitesses de réactions élémentaires des équations cinétiques sélectionnées sur chacun des constituants de l'oxydation catalytique homogène (Hydrazine, oxygène, peroxyde d'hydrogène...).

L'étude hydrodynamique a permis de simuler les écoulements diphasiques liquide/gaz dans un réservoir type dans lequel est mis en place le traitement de l'hydrazine avec bullage d'air (Fig.1). Les résultats ont permis de diviser le réservoir en trois zones côté liquide en fonction des paramètres hydrodynamiques (zone agitée aérée, zone agitée non aérée et zone stagnante) et de déterminer les caractéristiques de chaque zone (e.g. volume, mélange, débits échangés, transfert gaz-liquide). Les résultats ont montré que plus la taille de bulle est petite, meilleur est le mélange (augmentation des

volumes agité et agité-aéré) en accord les corrélations de la littérature (Yoshida et al., 1974).

Les équations cinétiques obtenues dans l'étude cinétique ont ensuite été résolues dans chaque zone afin d'obtenir un modèle couplé représentatif de l'effet du mélange. Les résultats montrent un effet important du mélange : près de 99,9% de la quantité d'hydrazine est détruite en 27 heures pour des bulles de 0,1 mm de diamètre, en 110 h pour 1 mm et 184 h pour 10h dans les conditions cinétiques les plus favorables (concentration en catalyseur cuivre de 0,3 ppm et présence d'eau oxygénées) (Fig. 1). Les équations du modèle cinétique calées sur les points expérimentaux donnent moins d'une heure en mélange idéal (Fig. 1). Les résultats confirment aussi l'efficacité accrue en présence de catalyseur cuivre et d'eau oxygénée même si le mélange reste le paramètre principal. La zone stagnante représente le verrou le plus important pour la destruction totale de l'hydrazine, le seuil de 99,9% de destruction de l'hydrazine n'étant pas atteint par le modèle dans les cas de mauvais mélange sans eau oxygénée, malgré la présence de cuivre.

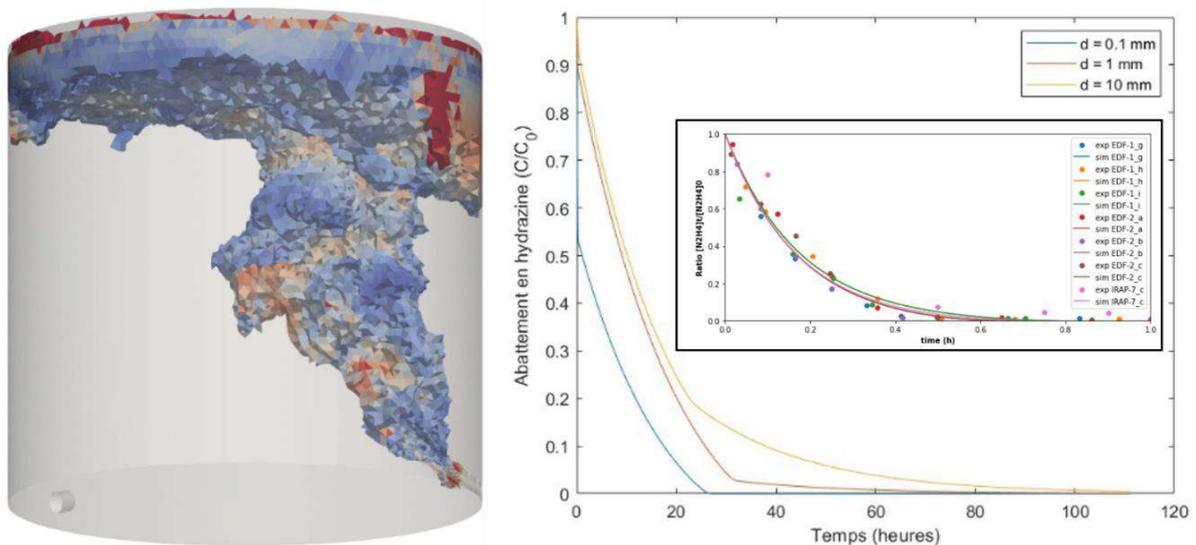


Figure 1 : Simulation numérique du bullage d'air dans la cuve (gauche) et évolution de la concentration en hydrazine au cours du temps : modèle couplé chimie-hydrodynamique pour différentes tailles de bulles et modèle cinétique en mélange idéal obtenu avec les points expérimentaux (droite)

Cette étude a montré l'importance de l'hydrodynamique du système sur l'efficacité de traitement de l'hydrazine par oxydation homogène. Les effets de mauvais mélange sont limitants à la fois sur le temps de dégradation de l'hydrazine et sur les effets de la concentration en catalyseur. L'effort principal, pour optimiser le procédé d'oxydation homogène, consisterait à assurer un bon mélange dans l'ensemble de la bache afin de minimiser voire supprimer la zone morte et de favoriser les réactions chimiques dans la totalité du réservoir. Concernant l'approche de modélisation, des travaux supplémentaires sont à prévoir sur la simulation du transfert d'O₂ vers la phase liquide. Le procédé de destruction de l'hydrazine par catalyse hétérogène (lit fixe) est aussi à l'étude comme solution complémentaire potentielle.

Références bibliographiques

Buxton G.V. et Stuart C.R., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction* 93: 1535-1538, 1997.

Ishida, K. et al., *Journal of Nuclear Science and Technology* 43(1): 65-76, 2006.

Wellman C.R. et al., *Journal of the American Society* 98(7): 1683-1694, 1975.

Yoshida, K. A., *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 13(1): 84-91, 1974.

Intensification du procédé d'oxydation anodique par un couplage avec l'ozonation en milieu monophasique

Hélios YASMINE¹, Fares ZOUAOUI¹, Florence FOURCADE¹ et Pierre-François BIARD¹

¹Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut des Sciences

Chimiques de Rennes (ISCR) – UMR6226, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP),

helios.yasmine@enscr-rennes.fr

RESUME

Dans le cadre de cette étude prospective, un procédé hybride combinant l'ozonation et l'oxydation anodique (OA/O₃) a été mis en œuvre pour traiter une solution modèle d'alachlore à 30 ppm. L'ozonation est un procédé mature, largement utilisé dans le traitement de l'eau potable et de plus en plus étudié pour le traitement des eaux usées. Il est considéré comme une méthode d'oxydation avancée dans le traitement des eaux usées, notamment en milieu basique, en raison de la décomposition rapide de l'ozone dans ces conditions, entraînant la formation de radicaux hydroxyles (HO[•]) très réactifs et peu sélectifs (Von Sonntag, C, Von Gunten. U en 2012). D'autre part, l'oxydation anodique (OA) est également reconnue comme une méthode d'oxydation avancée efficace, simple, respectueuse de l'environnement et économique pour décomposer et minéraliser les composés organiques réfractaires. L'OA se fait soit par oxydation directe, impliquant l'échange direct d'électrons entre les polluants et la surface de l'anode, soit par oxydation indirecte, où les polluants réagissent avec des oxydants générés in situ tels que les radicaux hydroxyles. (Jiang. Y et al en 2021). La combinaison de ces deux procédés pourrait favoriser l'efficacité du traitement de la pollution, en facilitant notamment la décomposition de l'ozone par les radicaux hydroxyles formés électrochimiquement à l'anode et par réduction de l'ozone à la cathode même dans un milieu acide, tout en réduisant le temps de traitement, ce qui permettra de diminuer la consommation énergétique et le coût du traitement.

A cette fin, des électrolyses ont été menées dans une configuration innovante monophasique avec injection d'une eau pré-ozonée pour traiter une solution modèle d'alachlore à 30 ppm à pH acide. Contrairement à une configuration classique avec injection de bulles de gaz enrichies en ozone, la configuration monophasique permet de maximiser la diffusion de l'ozone dissous vers les électrodes.

A pH 5, la dégradation de l'alachlore par ozonation n'est pas totale (50 à 60% en 35 min) en raison de la faible concentration d'ozone introduite dans le réacteur (de 1,9 à 2,3 moles d'ozone par mole d'alachlore) et la minéralisation de l'alachlore n'a pas été observée. Par la suite, le traitement de l'alachlore a été examiné par oxydation anodique avec des électrodes en diamant dopée au bore (BDD) sans ozone introduit. Sa dégradation est quasi-totale en 150 minutes, quelle que soit la densité du courant appliquée (6.1, 15.2 et 24.2 mA cm⁻²). L'efficacité de la minéralisation variait de 50 % à 6.1 mA cm⁻² à 80 % à 24.2 mA cm⁻² après 120 minutes de traitement. L'ajout d'ozone durant les électrolyses a permis de réduire le temps de demi-vie de l'ozone de 2,7 fois. La consommation plus rapide d'ozone s'accompagnait d'une augmentation du taux de dégradation de l'alachlore, avec un temps de demi-vie environ deux fois plus court par rapport à l'oxydation anodique seule. Cependant, en raison de la faible dose d'ozone utilisée et de la courte durée de vie de l'ozone en solution (environ 25 à 30 minutes), des efficacités de minéralisation similaires ont été observées pour les processus OA/O₃ et OA seule.

Ainsi, l'application de réinjections de solution mère d'ozone toutes les 20 minutes pour prolonger l'exposition à l'ozone a été envisagée pour surmonter cette limitation. L'effet sur le taux de minéralisation est cependant faible, même s'il a permis d'améliorer encore davantage le taux de dégradation de la molécule mère d'alachlore.

La faible influence du processus hybride sur le taux de minéralisation a été attribuée à la production de sous-produits du type acides gras aliphatiques peu réactifs avec les radicaux hydroxyles, dont la dégradation par l'OA constitue l'étape limitante. Ceci-dit, ces composés étant facilement biodégradables, leur minéralisation par voie chimique n'est pas requise. Ainsi, le bénéfice du couplage étudié se situe dans sa capacité à

augmenter les cinétiques de dégradation de la molécule mère et des premiers sous-produits aromatiques vers la formation de sous-produits facilement biodégradables, de façon à réduire le temps de réaction nécessaire en oxydation anodique.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement d'eau, Procédé d'oxydation avancée, Procédé hybride.

MOTS-CLES LIBRES

Oxydation anodique, Ozonation, Radicaux hydroxyle, Alachlore.

FIGURES

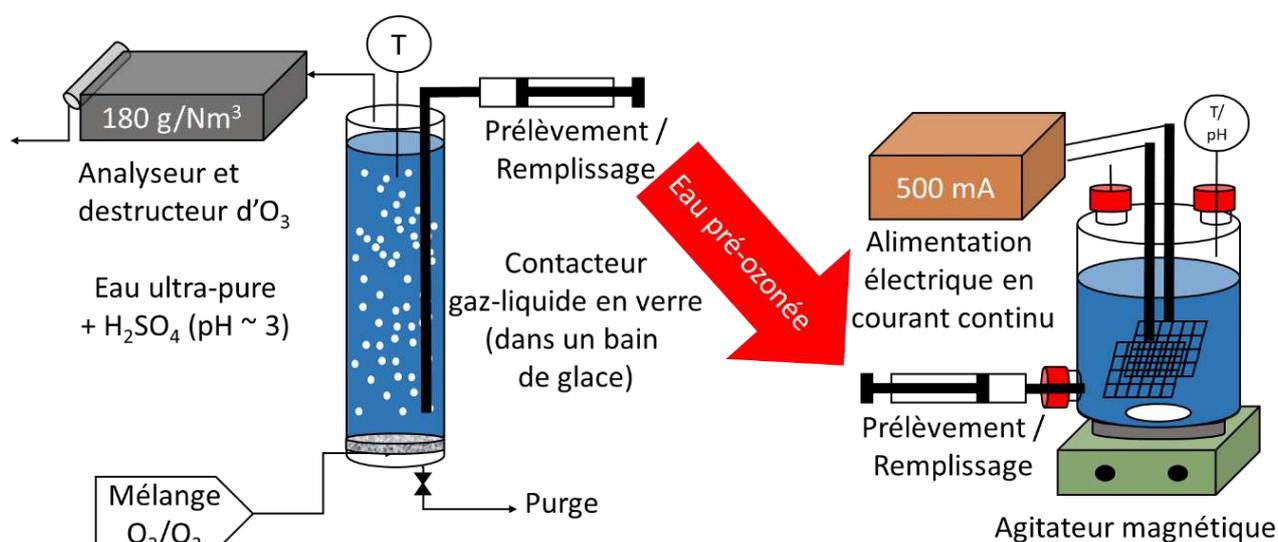


Fig. 1. Schémas de la procédure expérimentale

RÉFÉRENCES

Jiang. Y, Zhao. H, Liang. J, Yue. L, Li. T, Luo. Y, Liu. Q, Lu. S., Asiri. A.M, Gong. Z, Sun. X, Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review, *Electrochem. Commun.* 123 (2021) 106912. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>.

Von Sonntag. C, Von Gunten. U, *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: From basic principles to applications*, IWA Publishing, 2012.

Élimination de polluants pharmaceutiques par adsorption sur charbons actifs : étude de l'efficacité de différents charbons actifs commerciaux

Maëllia DUBOURG, Henrietta WHYTE, Valérie HEQUET, Claire GERENTE et Yves ANDRES

IMT Atlantique, GEPEA UMR CNRS 6144, France

maellia.dubourg@imt-atlantique.fr

RESUME

Ce travail s'inscrit dans le projet européen NINFA^a dont l'objectif est de prévenir et d'atténuer la pollution des eaux souterraines. Dans ce projet, l'une des mesures consiste à éliminer divers contaminants tels que des produits pharmaceutiques, des microplastiques et des bactéries porteuses de gènes d'antibiorésistance présents dans les effluents secondaires de stations d'épuration. L'objectif principal est de protéger la ressource en eau et/ou de permettre une réutilisation notamment pour la recharge des aquifères, l'irrigation ou le nettoyage urbain. Ce travail se concentre particulièrement sur l'étude de l'élimination de deux contaminants d'origine pharmaceutique à savoir la carbamazépine (CBZ) et le sulfaméthoxazole (SFX) par adsorption sur charbon actif (CA). Quatre charbons actifs commerciaux (DCNC, DCBO, CHBO, CHHB) sont étudiés pour l'adsorption de ces deux molécules. Ces CA sont d'abord caractérisés par une analyse élémentaire et une analyse morphologique (Tableau 1). Puis des expériences d'adsorptions en réacteurs fermés ont été réalisées afin de choisir les CA les plus efficaces. Les cinétiques d'adsorption ont montré que la vitesse d'adsorption est supérieure avec le charbon CHHB (Fig.1). Les isothermes d'adsorption ont permis d'identifier que CHHB est le CA présentant la meilleure capacité d'adsorption pour la CBZ et DCBO a la plus grande capacité d'adsorption pour le SFX (Fig.2, Tableau 2). Cette capacité d'adsorption diminue de 19 et 40% respectivement en eau synthétique réaliste (représentative d'une eau destinée à la consommation humaine) par rapport à l'eau déionisée. Des études dynamiques seront effectuées avec la réalisation d'adsorption en colonne et des études en mélange de charbon avec des solutions bi-composantes sont envisagées.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, Réutilisation.

MOTS-CLES LIBRES

Résidus pharmaceutiques, Charbon actif, Adsorption, Eaux usées.

FIGURES

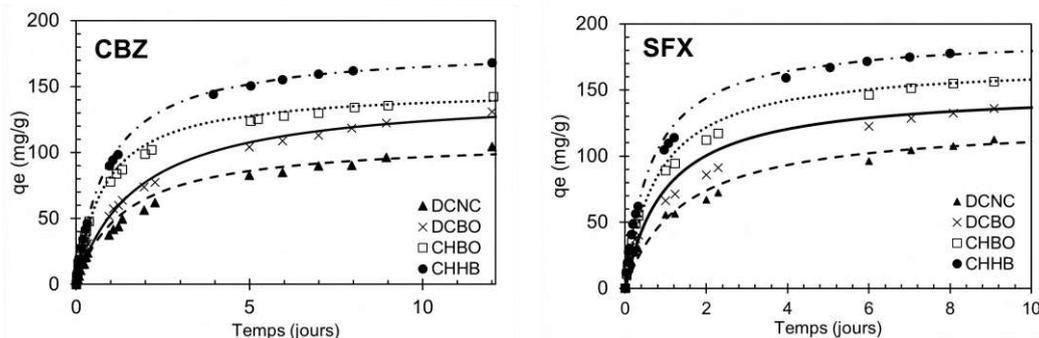


Fig. 1. Cinétiques d'adsorption de la CBZ et du SFX par les 4 CA, modélisation du pseudo second ordre.
CBZ : V = 2L, mCA = 100mg, [CBZ] = 9,5 mg.L-1. SFX : mCA = 200mg, [SFX] = 20mg.L-1, eau déionisée.

^a « TakiNg actIoN to prevent and mitigate pollution oF groundwAter bodies | NINFA Project | Fact Sheet | HORIZON », CORDIS | European Commission. Consulté le: 16 janvier 2024. [En ligne].
Disponible sur: <https://cordis.europa.eu/project/id/101081865>

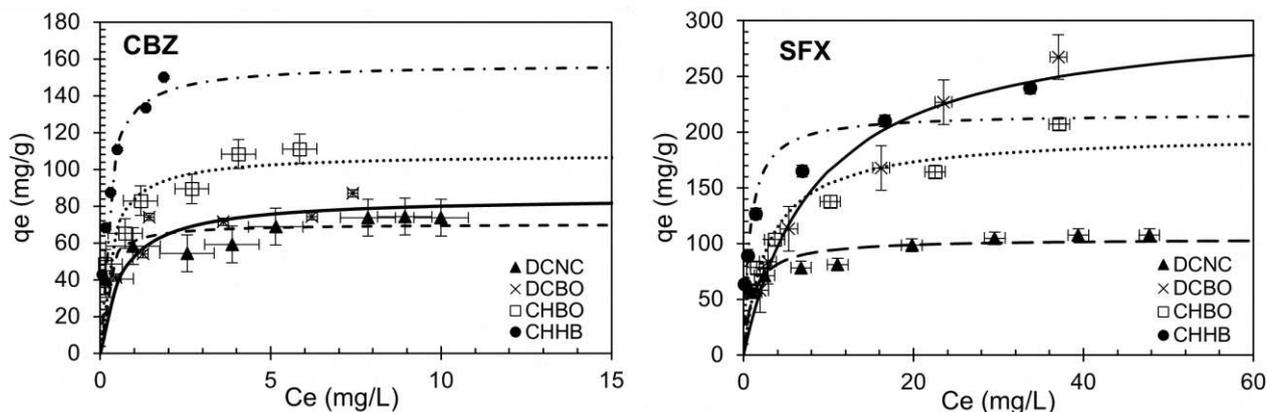


Fig. 2. Isothermes d'adsorption de la CBZ et du SFX à $t=72h$. Données expérimentales et modélisations réalisées selon le modèle de Langmuir. (CBZ : $V = 1L$, $mCA = 80mg$, $[CBZ] = 4-16mg.L^{-1}$, pH initial : 6,0-6,2, $T^{\circ} = 20^{\circ}C$; SFX : $V = 1L$, $mCA = 100mg$, $[SFX] : 7-60 mg.L^{-1}$, pH initial : 5,0-5,5, $T^{\circ} = 20^{\circ}C$, eau déionisée). $n = 2$.

TABLEAUX

Tableau 1. Caractérisation des CA par analyse BET et analyse élémentaire ($n = 3$), LQ (limite de quantification = 0,2%).

	DCNC	DCBO	CHBO	CHHB
$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	960 ± 60	890 ± 30	850 ± 30	900 ± 20
$V_{micro} (cm^3.g^{-1})$	$0,42 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$
$V_{meso} (cm^3.g^{-1})$	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$
$D_{moy} (nm)$	$1,85 \pm 0,01$	$1,96 \pm 0,01$	$2,37 \pm 0,05$	$2,30 \pm 0,04$
%N	<LQ	$0,41 \pm 0,02$	<LQ	$0,37 \pm 0,02$
%C	$93,7 \pm 0,5$	$87,7 \pm 0,5$	91 ± 2	$83,6 \pm 0,2$
%H	$0,4 \pm 0,1$	$0,49 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$
%S	<LQ	<LQ	<LQ	$0,53 \pm 0,04$
%O	$1,7 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
% Cendres	$0,6 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$

Tableau 2. Paramètres du modèle de Langmuir.

	CBZ				SFX			
	DCNC	DCBO	CHBO	CHHB	DCNC	DCBO	CHBO	CHHB
$q_m (mg.g^{-1})$	70	85	108	157	104	308	199	217
$b (L.mg^{-1})$	6,42	1,63	3,36	4,83	0,90	0,12	0,34	1,34
R^2	0,574	0,911	0,826	0,975	0,801	0,954	0,922	0,893

Le projet NINFA a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon Europe 2022 de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention n° 101081865.

Combinaison d'un bioréacteur à membrane anaérobie et de l'osmose inverse pour la réutilisation de l'eau : analyses du colmatage et de l'efficacité d'élimination des micropolluants

Aldo BETANCOURT¹, Johanne TEYCHENE¹, Stéphanie LABORIE-MANTON¹, Christelle GUIGUI¹

¹Equipe SOPHYE, Toulouse Biotechnology Institute, CNRS, INRAE, INSA, France
betancou@insa-toulouse.fr

RESUME

Les bioréacteurs anaérobies à membranes (AnMBR) constituent une technologie émergente pour la réutilisation des eaux usées et la préservation de la qualité des eaux de surface. Un élément fondamental pour une réutilisation potentielle des eaux usées à l'aide de cette technologie est le développement d'une méthode de traitement tertiaire pour réduire et contrôler les niveaux de nutriments et de contaminants récalcitrants afin d'améliorer l'irrigation et le champ d'application des rejets. Dans ce contexte, cette étude vise à évaluer l'impact des conditions de fonctionnement des AnMBR sur le colmatage et la rétention des micropolluants des membranes de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI).

La caractérisation des effluents provenant de différents systèmes de gestion de l'eau a été effectuée sur la base de paramètres globaux et de caractéristiques spécifiques telles que le poids moléculaire (HPLC-SEC) et la nature biochimique (Fluorescence d'excitation-émission 3D). Des tests standardisés de filtration par lots à l'échelle laboratoire ont été réalisés avec différentes membranes commerciales de NF et d'OI. Le but a été de déterminer l'effet des contaminants organiques et de la concentration en nutriments, qui dépendent des conditions opératoires des AnMBR, sur la dynamique de colmatage des membranes. Sur la base de cette première sélection, certaines membranes ont été choisies pour des études plus approfondies sur l'élimination des contaminants en dopant les effluents avec un total de 10 micropolluants ciblés (principalement des produits pharmaceutiques et des pesticides). L'étape suivante a consisté à sélectionner une membrane pour des tests de filtration en continu, en utilisant un pilote de filtration tangentielle à l'échelle laboratoire, pour traiter un effluent AnMBR avec une composition spécifique choisie par tous les partenaires de recherche.

Les résultats fournis par le travail de Jacob et al. 2010 ont montré que l'utilisation de membranes OI pour traiter des effluents provenant de différents bioréacteurs à membrane aérobie (AeMBR) entraînait une variation différente du flux de perméat en fonction du facteur de rétention volumétrique (VRF). Le colmatage a été attribué à l'augmentation de la pression osmotique et aux interactions électrostatiques, qui dépendent du VRF. D'autre part, les membranes NF dépendaient de la pression étant donné que l'augmentation de la pression transmembranaire accélérât le déclin du flux et augmentait le colmatage irréversible. En ce qui concerne la rétention des molécules, la membrane OI a retenu plus de 90 % du carbone organique total (COT) et des molécules détectées à l'UV 210 nm, tandis que les membranes NF ont montré une rétention similaire du COT mais une rétention plus faible des molécules à l'UV 210 nm (80 - 50 %). La composition de l'effluent secondaire, ou perméat traversant la membrane de l'AnMBR, a eu un impact particulier sur les performances de rétention des membranes NF utilisées pour le traitement tertiaire. Par exemple, les effluents secondaires avec une forte présence de substances organiques à faible masse molaire et sans anneaux aromatiques, se traduisent par une rétention plus faible des molécules UV210 nm. Les membranes OI étaient plus robustes et n'ont pas montré de changements significatifs dans les performances lors du traitement de différents perméats de MBR.

En ce qui concerne les micropolluants, la matrice dans laquelle ils sont contenus joue un rôle important dans leur rétention. En effet, les taux de rétention lors de la filtration des perméats réels de MBR par OI étaient plus élevés pour une large gamme de contaminants testés (antibiotiques et pesticides principalement) que ceux obtenus avec la matrice d'eau ultrapure. Les interactions entre ces molécules et la matrice du perméat du MBR, et en particulier leur adsorption sur la matière organique de l'effluent réel, permettraient donc des rétentions plus élevées. Par ailleurs, la présence d'antibiotiques dans les eaux usées entraîne des taux plus élevés de résistance aux antibiotiques par le biais de la dissémination des gènes de résistance aux antibiotiques (ARG). Les ARG trouvés dans les effluents d'AnMBR ont un profil différent de ceux présents dans la biomasse et le biofilm formés sur la membrane du réacteur. Une étude a montré que l'abondance des gènes *sul1* et *int11*, suivis de *sul2*, *tetO*, *tetW*, *oxa-1*, *ermF*, *ermB* et *ampC* était significativement plus

importante dans l'effluent par rapport à la biomasse selon Harb & Hong en 2017, d'où l'importance de les surveiller tout au long du traitement primaire, secondaire et tertiaire (Fig. 1.)

Il existe quelques différences entre la composition de l'effluent de l'AeMBR et de l'AnMBR qui peuvent potentiellement modifier le comportement de la filtration. La dégradation anaérobie étant un processus lent, l'AnMBR a une efficacité d'élimination des contaminants et un débit volumique inférieurs à ceux de l'AeMBR, ce qui se traduit par un effluent légèrement plus chargé en matière organique. En outre, les espèces azotées restant dans l'AeMBR sont en grande partie sous forme de nitrate, alors que dans l'AnMBR, elles sont sous forme d'ammoniaque. L'effluent anaérobie contiendra également des acides gras volatiles ainsi qu'un peu de méthane dissous. En ce qui concerne les micropolluants, certaines études ont montré que les AnMBR sont très efficaces pour éliminer les contaminants organiques hydrophobes à l'état de traces qui ont un groupe donneur d'électrons puissant. Cependant, les AeMBR ont une efficacité d'élimination plus élevée pour une large gamme de polluants. Néanmoins, dans les deux cas, des contaminants persistants tels que la carbamazépine, l'atrazine et le diclofénac ne sont pas efficacement éliminés, d'où l'importance du traitement tertiaire.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, Valorisation, Réutilisation.

MOTS-CLES LIBRES

Reuse, Traitement tertiaire, Micropolluants, Colmatage

FIGURES

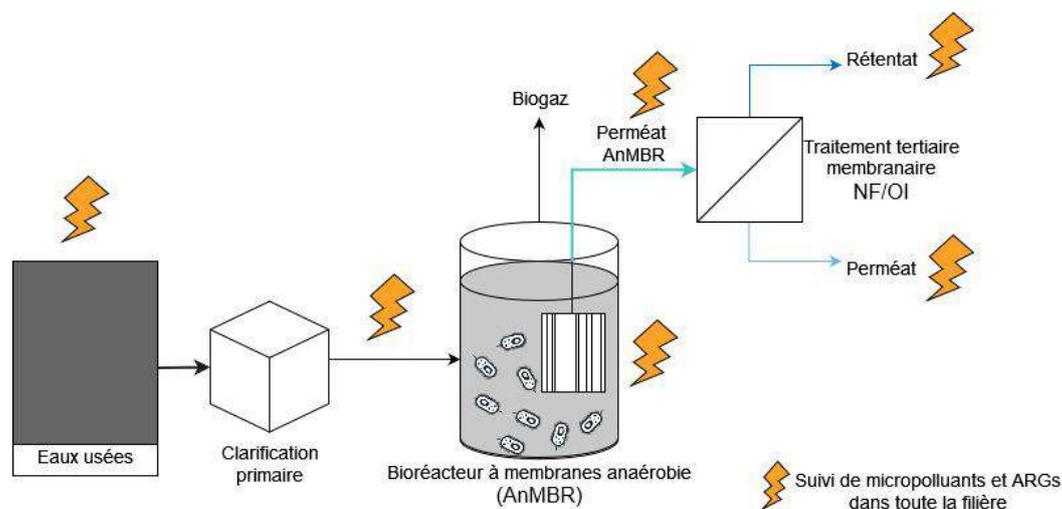


Fig. 1. Schéma de la filière de traitement des eaux usées en utilisant de bioréacteurs à membranes anaérobies suivi d'un traitement tertiaire membranaire.

REFERENCES

Harb, M., Hong, P.-Y. 2017. Anaerobic Membrane Bioreactor Effluent Reuse: A Review of Microbial Safety Concerns. *Fermentation*, 3(3), 39.

Jacob, M., Guigui, C., Cabassud, C., Darras, H., Lavison, G., & Moulin, L. 2010. Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: Tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor. *Desalination*, 250(2), 833-839.

Couplage de la floculation, de la presse à vis à disques et de la nanofiltration dynamique pour le traitement des digestats

Aldo BETANCOURT^{1,2}, Gaetano ZUCCARO², Guillaume NOURRIT², Emmanuel TROUVE², Mathieu SPERANDIO¹ et Christelle GUIGUI¹

¹Equipe SOPHYE, Toulouse Biotechnology Institute, CNRS, INRAE, INSA, France

²Département R&D, Nereus, France

betancou@insa-toulouse.fr

RESUME

Actuellement, les sites de méthanisation produisent de grands volumes de digestat qui doivent être stockés ou transportés pour être épandus sur des zones pauvres en nutriments. Cela entraîne des risques pour l'environnement et la santé. La pratique actuelle la plus courante pour le post-traitement du digestat est la séparation solide-liquide par presse à disques ou centrifugation. La fraction liquide obtenue est généralement recirculée dans le méthaniseur. Cependant, cette fraction est très chargée en eau et, par conséquent, un grand nombre de ses éléments nutritifs sont dilués. Les technologies de filtration membranaire offrent une solution capable de redistribuer la concentration déséquilibrée en nutriments et de récupérer de l'eau. À cet égard, le développement de la filtration dynamique avec des disques céramiques rotatifs a démontré une efficacité élevée en termes de concentration des nutriments, mais la capacité pour extraire de l'eau doit être encore améliorée selon Adam et al. en 2018. L'objectif de ce travail était d'améliorer les performances hydrauliques et la rétention des nutriments d'une installation de nanofiltration dynamique (NF) en prétraitant du digestat liquide par l'ajout de floculants et une presse à vis à disques (PVD) afin d'augmenter la teneur totale en solides totaux (ST) de la fraction solide sortante de la PVD et de réduire la teneur entrant dans la NF.

La fraction liquide d'un digestat (LD) issu de biodéchets provenant d'un site industriel en France a été utilisée pour réaliser les expériences. Deux floculants différents à base de polyacrylamide ont été testés : Le floculant A (FlocA) avec une charge cationique modérée (30%), un poids moléculaire élevé et une structure ramifiée et le floculant B (FlocB) avec une charge cationique élevée de 80%, un poids moléculaire élevé et une structure linéaire. Différents dosages de produit commerciaux ont été appliqués, allant de 1.2 à 46 gFlocA/kg ST LD pour le FlocA et de 2.2 à 36 gFlocB/kg ST LD pour le FlocB. Une presse à vis à disque (PVD) à échelle pilote (mod : Volute AMCON ES131, 10 kgST.h⁻¹) a été utilisé pour réaliser le mélange entre le floculant et le digestat et faire une séparation solide/liquide. La fraction liquide sortant « Filtrat PVD » a alimenté un pilote de nanofiltration dynamique avec des membranes à disques céramiques rotatifs et une surface totale de 6m² a été utilisé. Les membranes avaient une taille de pore de 5 nm et ils tournaient à une vitesse de 300 tr/min.

La teneur des ST dans la fraction solide sortant de la PVD, avec l'ajout de FlocA, a augmenté avec une tendance logarithmique (Fig. 1, a). La teneur a varié de 6 à 21%, en augmentant le dosage de 1.2 à 28 gFlocA/kg ST LD, atteignant jusqu'à 24 % au dosage maximum. Le FlocB a montré des valeurs de ST plus faibles, atteignant un maximum de 20 % pour le dosage maximum de 36 gFlocB/kg ST LD. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les polymères ramifiés sont plus résistants à des contraintes mécaniques élevées. La teneur en ST du Filtrat PVD a diminué de 4% à 1.6% en augmentant le dosage de 1.2 à 8 gFlocA/kg ST LD. Pour le filtrat obtenu avec le FlocB, la teneur en ST a atteint une valeur de 2% et est restée relativement constant en augmentant la concentration jusqu'à atteindre 1.1% avec le dosage le plus élevé.

En suivant l'évolution de la perméabilité relative (Lp/Lp0) pour le filtrat PVD obtenu avec le FlocA à des dosages faibles et élevés (Fig. 2a), on peut observer qu'à faible dosage il y a une diminution plus lente de la perméabilité au début de l'essai. Cela a été attribué à l'effet positif de la floculation sur la déstabilisation de la matière organique, qui a ensuite été invalidé par l'accumulation progressive sur la membrane, ce qui a entraîné une valeur finale plus faible (11 %) que celle trouvée pour le LD non traité (35 %). Une concentration élevée de FlocA, en revanche, n'a pas montré de différence significative par rapport au LD non traité. Cela pourrait probablement être dû à la présence d'une charge organique soluble plus homogène, le filtrat étant moins chargé en solides totaux. Le FlocB a montré que les deux dosages choisis ont entraîné une amélioration de la performance hydraulique (Fig. 2b) dans la première partie du test, qui ne semble pas être liée à la concentration du floculant. À la fin, les valeurs Lp/Lp0 ont été inférieures à celles de l'essai LD.

Les solides volatiles (SV), le carbone organique total (COT), l'azote organique (Norg) et la demande chimique en oxygène (DCO) ont été retenus de 69-76% par la PVD lors de l'utilisation de 28 gFlocA/kg ST LD. La NF a retenu entre 80-90% de ces composés contenus dans le Filtrat PVD. La rétention de la DCO soluble n'était que de 4% par le PVD et 61 % par la NF ce qui pourrait s'expliquer par un manque de capture/action par le floculant ; les molécules capturées ayant un poids moléculaire supérieur au seuil de coupure des membranes. Les ions monovalents n'ont pas été affectés. En revanche, une réduction significative de la concentration en ions multivalents, notamment en calcium et en phosphate, de 83% et 90%, respectivement, a été observée.

En conclusion, l'utilisation du floculant ramifié (FlocA) a donné des valeurs supérieures (>20%) de ST dans la fraction solide que celles du FlocB pour un dosage similaire. Cela a permis une meilleure manipulation et un meilleur traitement de cette fraction par le site industriel. Il y a eu une amélioration remarquable de la rétention de Ca^{2+} et PO_4^{3-} et de la matière organique. Les performances hydrauliques du procédé n'ont pas été améliorées par le prétraitement. Le colmatage pourrait être attribué à des composés organiques solubles qui n'ont pas été capturés par la floculation + PVD. Le fait qu'une partie importante des agrégats ait été éliminée par le PVD peut avoir laissé les membranes plus exposées à ces molécules.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, Valorisation, Réutilisation.

MOTS-CLES LIBRES

Nanofiltration dynamique, Prétraitement, Floculation, Nutriments.

FIGURES

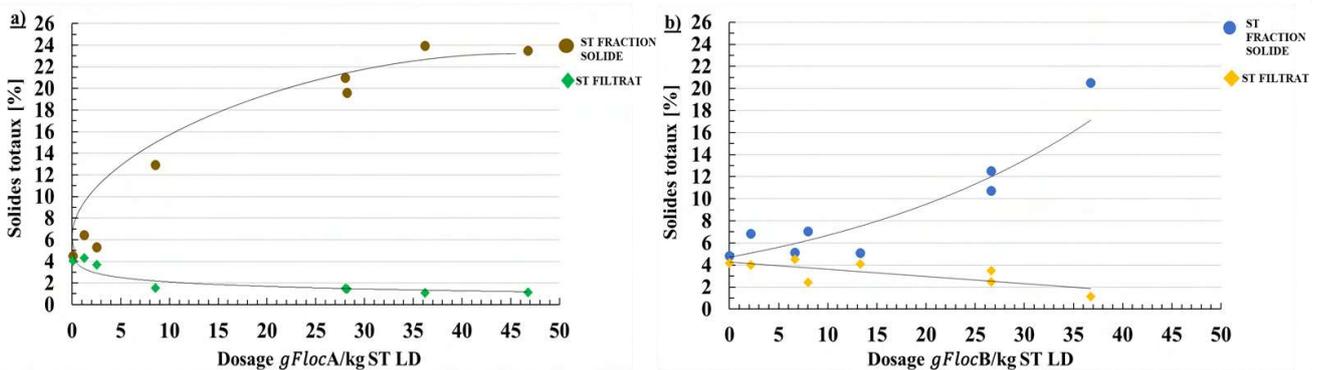


Fig. 1. Bilan de la presse à vis à disques + floculation. Valeurs des solides totaux (ST) exprimées en % pour la fraction solide et le filtrat de la PVD du a) Floculant A et du b) Floculant B.

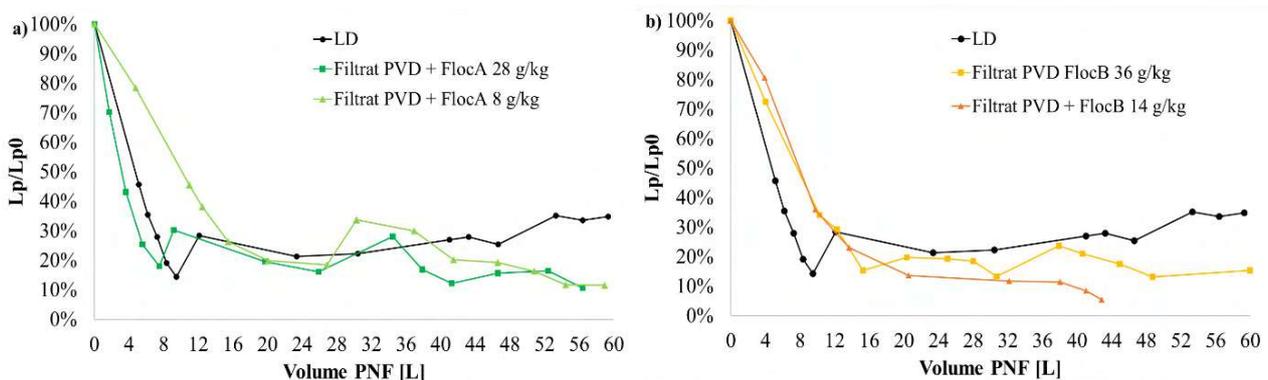


Fig. 2. Comparaison entre l'évolution de la perméabilité relative moyenne (L_p/L_{p0}) au cours des tests de filtration pour les filtrats LD et PVD obtenus avec a) FlocA et b) FlocB à des dosages faibles et élevés.

REFERENCES

Adam, G., Mottet, A., Lemaigre, S., Tsachidou, B., Trouvé, E., & Delfosse, P. 2018. Fractionation of anaerobic digestates by dynamic nanofiltration and reverse osmosis: An industrial pilot case evaluation for nutrient recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6723-6732.

Extraction et Fractionnement des Nanoplastiques présents dans les Eaux par Filtration Membranaire en vue d'une étude toxicologique

Marie ARNOULD¹, Magali ALBIGNAC², Patrice BACCHIN¹, Alexandra TER-HALLE² et Christel CAUSSERAND¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

²Laboratoire Softmat, Université de Toulouse, Université Toulouse III Paul Sabatier, UMR CNRS 5623, France

marie.arnould@univ-tlse3.fr

RÉSUMÉ

Depuis les années 1950, la production de plastique n'a cessé de croître, générant par conséquent des milliers de tonnes de déchets plastiques, qui sont souvent rejetés dans les eaux de rivière et charriés vers les mers et océans (Eriksen et al., 2014). Par le biais de plusieurs processus de dégradation, ces macrodéchets relarguent des particules plastiques de taille micro- et nanométrique (Gigault et al., 2016). Suspectés de pouvoir traverser les barrières physiologiques des mammifères, la toxicité de nanoplastiques est une question à laquelle les chercheurs tentent de répondre depuis peu, mais toutes les études menées à ce jour se sont concentrées sur des particules modèles, parfaitement sphériques, en polystyrène (Singh et al., 2022). Les nanoplastiques réels présentent une complexité bien plus importante par la variété des polymères que l'on retrouve dans les eaux, par leur polydispersité en termes de tailles et de formes, enfin du fait de leur agrégation avec les colloïdes naturels et autres polluants présents dans les eaux réelles. Dans ces travaux, notre objectif est triple :

- Démontrer la présence de nanoplastiques en concentrations importantes sur le Rhône, à l'aide d'une méthode analytique novatrice, la pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse en tandem (Py-GC-MS/MS) ;
- Elaborer un système de filtration novateur permettant d'extraire les nanoplastiques présents dans les eaux sous forme de fractions liquides concentrées, séparées par gammes de taille ([0 ; 50], [50 ; 500] et [500 ; 5000] nm). Pour ce faire le travail passera par le développement d'un système millifluidique couplé à de la DLS et du SERS en ligne pour valider le choix de membranes et vérifier la sélectivité du système (cf. Fig. 1).
- Réaliser des études d'écotoxicité sur les fractions collectées en plus des analyses quantitatives (DLS, NTA, TEM).

Au terme des analyses sur les prélèvements du Rhône, nous avons mis en évidence des concentrations de nanoplastiques allant jusqu'à 15 µg/L (cf. Fig. 2), donc au moins aussi élevées que celles de microplastiques habituellement retrouvées en rivière (Weiss et al., 2021). Cela justifie le besoin d'investiguer leur comportement et leur dangerosité, au moyen de fractions liquides. Nous avons donc sélectionné une cascade de membranes permettant de séparer ces nanoplastiques par taille et de les concentrer, en filtrant des suspensions de complexité croissante : des nano-sphères de polystyrène marquées par des fluorochromes, puis des nanoparticules de polystyrène produites via divers processus de broyage et d'érosion pour reproduire les conditions de production réelles de nanoplastiques (cf. Fig. 3), et, enfin, des eaux réelles du Rhône. Le screening de membranes a permis de conclure qu'une combinaison d'une grille inox 5 µm, une membrane PVDF 0,45 µm et une membrane PES 500 kDa permettait de ségréguer chaque gamme de taille et de les concentrer 10 fois avec des taux de récupération de 70 à 90 % (cf. Fig. 4). La filtration des fragments de polystyrène générés en laboratoire a permis de confirmer ce choix. Malgré le choix satisfaisant des membranes, nous avons été confrontés à des problèmes de colmatage dès lors que nous augmentions le facteur de concentration ou la complexité de la matrice. Diverses méthodes de décolmatage ont alors été investiguées : utilisation d'un flux tangentiel et de vibrations, qui ont permis d'améliorer les performances de filtration. Nous avons croisé diverses techniques analytiques pour obtenir des informations sur la nature des membranes (MEB, porosimétrie mercure, AFM, potentiel d'écoulement de surface) et des nanoplastiques étudiés (spectrofluorimétrie pour les modèles, MET, NTA, DLS, SAXS, Py-GC-MS pour les particules réelles).

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, Potabilisation, Réutilisation.

MOTS-CLES LIBRES

Nanoplastiques, Filtration, Colloïdes, Fractionnement, Polluants.

FIGURES

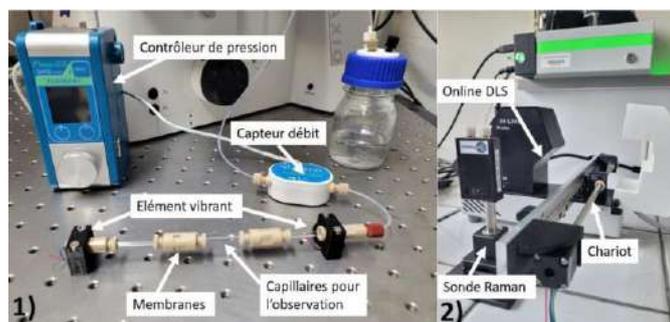


Fig. 1 Montage du système millifluidique de fractionnement et détection en ligne

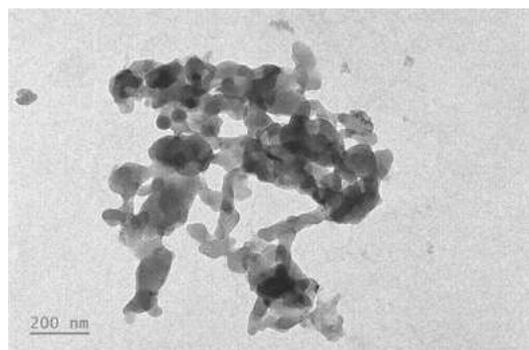


Fig. 3 Image MET de nanomodèles de polystyrène, synthétisés en laboratoire

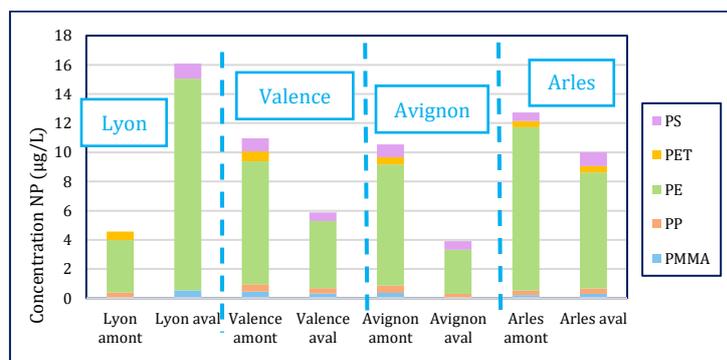


Fig. 2 Concentrations en nanoplastiques déterminées en amont et aval des agglomérations sur le Rhône en Py-GC-MS/MS

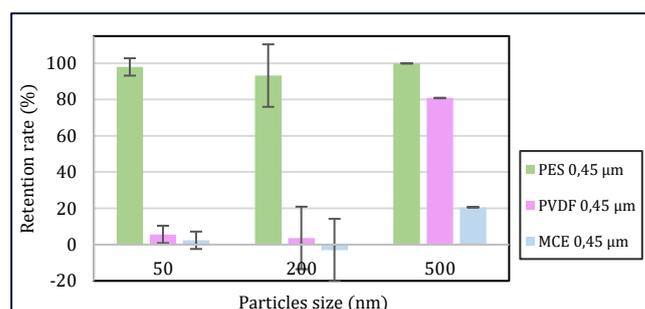


Fig. 4 Taux de rétention des trois membranes testées pour le premier étage de filtration : la membrane PVDF de taille de pores 0,45 µm présente la sélectivité souhaitée

REFERENCES

Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G., Reisser, J., 2014. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. PLoS ONE 9, e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>

Gigault, J., Pedrono, B., Maxit, B., Halle, A.T., 2016. Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction. Environ. Sci.: Nano 3, 346–350. <https://doi.org/10.1039/C6EN00008H>

Singh, S., Kumar Naik, T.S.S., Anil, A.G., Dhiman, J., Kumar, V., Dhanjal, D.S., Aguilar-Marcelino, L., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022. Micro (nano) plastics in wastewater: A critical review on toxicity risk assessment, behaviour, environmental impact and challenges. Chemosphere 290, 133169. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133169>

Weiss, L., Ludwig, W., Heussner, S., Canals, M., Ghiglione, J.-F., Estournel, C., Constant, M., Kerhervé, P., 2021. The missing ocean plastic sink: Gone with the rivers. Science 373, 107–111. <https://doi.org/10.1126/science.abe0290>

Membrane d'osmose inverse biomimétique pour le dessalement de l'eau salée : Almeria, le désert en Europe

Juan AREVALO VILCHES¹, Lyvia MENDES¹, Estefanía BAUTISTA SALINAS¹
Jan BENECKE², Khung HANH LE², Victor MONSALVO GARCÍA¹, Esteban SERRANO LEÓN¹ et
Frank ROGALLA¹

¹R&D - Éco-efficience, FCC Aqualia, Espagne

²Aquaporin A/S, Danemark

Esteban.serrano.leon@aqualia.com

RESUME

Le dessalement de l'eau est devenu une solution technologiquement et économiquement viable pour répondre à la pénurie croissante d'eau dans de nombreuses régions du monde. Dans certaines régions de l'Europe, l'eau devient une ressource rare et la pression sur les sources d'eau est élevée, en particulier pendant les mois secs et ensoleillés. Cette rareté a rendu nécessaire la recherche de sources d'eau alternatives, comme l'eau dessalée. Une attention particulière a été portée à la production d'eau potable à partir d'eau à faible salinité (saumâtre) provenant de puits ou de rivières saumâtres.

La province d'Almería est la région la plus sèche d'Espagne et d'Europe. Les précipitations moyennes ne dépassent généralement pas 300 mm par an (Olcina, A., 2009). Ce manque de précipitations oblige à rechercher des sources telles que les eaux souterraines, ce qui peut présenter des inconvénients en termes de qualité ou de composition ionique.

Des composants en excès dans l'eau destinée à la consommation humaine, comme les fluorures, peuvent nuire à la santé humaine, raison pour laquelle sa concentration est limitée à 1,5 mg/l. La partie nord-ouest de la région est alimentée en eau potable par différents puits, parmi les études, avec une conductivité moyenne de 800 µS/cm et une concentration de fluorure proche de 1,5 mg/l ont été trouvées. La présence de fluorures très proches de leur limite légale peut à terme conduire à des restrictions sur leur consommation.

Une solution innovante a été proposée pour réduire les fluorures grâce à une usine pilote (Fig. 1) d'osmose inverse basée sur 3 membranes biomimétiques (Aquaporin, 2023). L'objectif principal est de comparer l'efficacité d'élimination du fluorure et les résultats opérationnels de la membrane en utilisant trois modèles différents de membranes biomimétiques. Ces membranes incorporent des protéines similaires à celles présentes dans les reins, permettant un passage favorable de l'eau à travers la membrane, fonctionnant à une pression inférieure à celle des systèmes d'osmose conventionnels, ce qui entraîne une réduction de la consommation d'énergie.

Les résultats obtenus indiquent que l'eau produite est d'excellente qualité pour la consommation humaine, avec des concentrations de fluor bien inférieures aux limites légales et des performances d'élimination du fluor supérieures à 98% (Fig.2), soit une conductivité et une concentration en fluor de 15 µS/cm et 0,03 mg/l respectivement.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, potabilisation, valorisation

MOTS-CLES LIBRES

Osmose inverse, fluorures, membranes biomimétiques

FIGURES

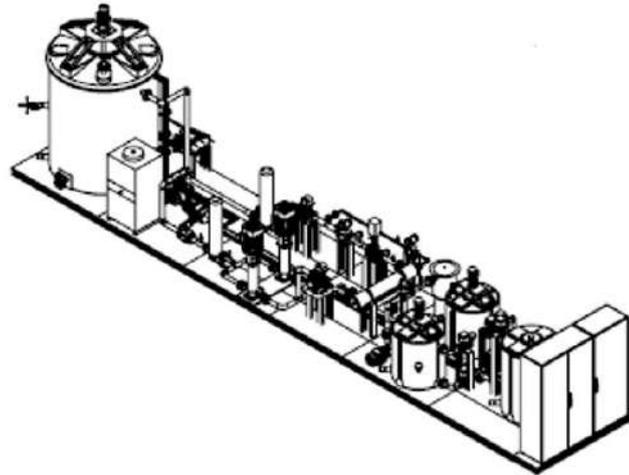


Fig. 2. Usine pilote



Fig. 1. Performance d'élimination des ions avec les trois membranes biomimétiques

REFERENCES

Aquaporin, 2023. <https://aquaporin.com/products/>

Olcina, Antonio. (2009). Clima e hipótesis de cambio climático en la región geográfica del sureste ibérico. Investigaciones Geográficas. 49. 10.14198/INGEO2009.49.01

Procédé hybride Nanofiltration et Ozonation catalytique pour l'élimination d'antibiotiques

Eliott JACQUEMIN, Martin DROBEK, Julie MENDRET, Eddy PETIT, Loubna ATFANE et Stéphan BROSILLON

Institut Européen des Membranes (IEM), Université Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

eliott.jacquemin@umontpellier.fr

RESUME

L'élimination des micropolluants et notamment des produits pharmaceutiques dans l'eau devient une préoccupation mondiale et représente un enjeu important pour une éventuelle réutilisation ou un rejet des effluents dans l'environnement. De nouveaux procédés de traitement doivent donc être développés pour éliminer ces substances persistantes.

L'ozonation est un procédé efficace d'oxydation des polluants organiques notamment des produits pharmaceutiques, mais elle peut parfois générer des sous-produits indésirables si l'opération est mal conduite. La nanofiltration est une technique de séparation membranaire avancée pouvant retenir efficacement les polluants et les sels dissous, mais sa performance est souvent limitée par le colmatage des membranes causé par l'accumulation de matières organiques, colloïdales et minérales. Afin d'améliorer l'élimination des composés organiques, une solution prometteuse repose sur le couplage de la filtration membranaire avec l'ozonation catalytique en présence d'un catalyseur. Ce couplage permet de combiner les avantages de l'ozonation catalytique (dégradation des molécules) avec le procédé de filtration membranaire (rejet possible des colloïdes, molécules et ions) tout en diminuant l'effet du colmatage et la concentration du rétentat.

Dans le cadre de ce travail, l'élimination de trois antibiotiques a été étudiée avec un système hybride combinant ozonation et nanofiltration via une membrane céramique fonctionnalisée. Ainsi, une membrane de nanofiltration (NF) commerciale, en TiO_2 avec un seuil de coupure de très faible poids moléculaire (200 Da) provenant d'IKTS Fraunhofer, a été fonctionnalisée avec un dépôt d'une couche mésoporeuse (80 nm d'épaisseur) constituée de nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), catalyseur choisi en se basant sur les résultats obtenus par Mansas, C et al en 2020.

Les nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été préparées par coprécipitation d'après le procédé établi par Bee, A et al 1995. La présence de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a été confirmée par la diffraction des rayons X à haute résolution ainsi que par la spectroscopie Raman (Fig. 1). La taille des nanoparticules évaluée par la microscopie électronique à balayage (MEB) était inférieure à 12 nm. Les résultats obtenus par l'analyse de la sorption d'azote ont révélé que la surface spécifique de particules est de $133 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ et la taille moyenne des pores est égale à environ un tiers de la taille des cristallites, c'est-à-dire $\sim 3,5 \text{ nm}$ (petits mésopores).

La performance de la membrane fonctionnalisée a été évaluée dans un pilote conçu à l'IEM couplant le procédé de filtration et d'ozonation. La concentration d'ozone gazeux envoyée dans la solution d'alimentation contenant 0,5 ppm d'antibiotiques sélectionnés (Tableau 1) a été fixée à 25 g Nm^{-3} . Les tests d'ozonation catalytique ont relevé une bonne dégradation des antibiotiques. L'influence de différents paramètres tel que pH et la pression transmembranaire a été évaluée ainsi que l'efficacité du couplage ozonation/filtration dans l'élimination d'antibiotiques et de leurs sous-produits. De plus la diminution de la toxicité a également été mise en évidence.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, Réutilisation, Valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

Ozonation catalytique, Membrane céramique de nanofiltration, Catalyseur, Procédé hybride, Élimination de micropolluants.

FIGURES

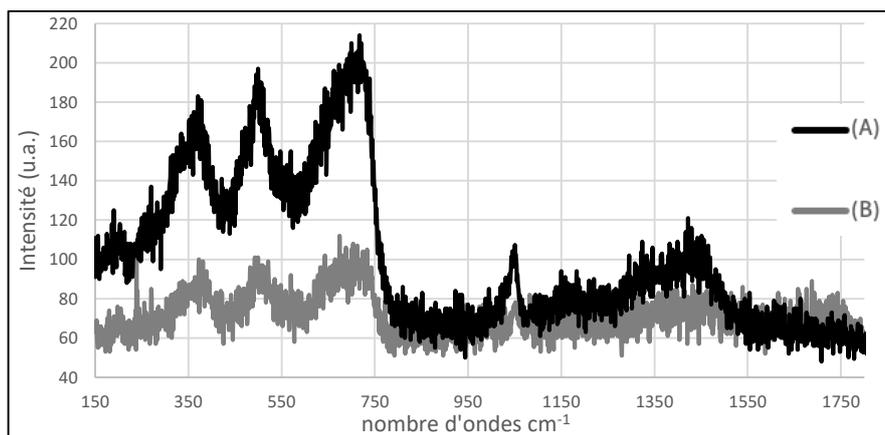


Fig. 1. Spectres Raman de nanoparticules de maghémite (A) séchées à 60 °C, puis chauffées à 300 °C pendant une heure avec une vitesse de chauffage de 1 °C min⁻¹, (B) simplement séchées à 60°C.

Tableaux

Tableau 1. Antibiotiques sélectionnés et leurs propriétés physico-chimiques

Antibiotique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Log P	Solubilité (mg L ⁻¹) @ 25°C	k _{O₃} ^a (M.s ⁻¹)	k _{OH} ^b (M.s ⁻¹)
Sulfaméthoxazole (SUL)	253	0,89	6,1 x 10 ²	25 x 10 ⁵	3,2 x 10 ⁹
Metronidazole (MNZ)	171,15	0,75	95 x 10 ²	<350	10 ⁹ <
Amoxiciline (AMX)	365	0,87	40 x 10 ²	2,7 x 10 ⁵	2,02 x 10 ⁹

^a Constante de réactivité à l'ozone

^b Constante de réactivité aux radicaux hydroxyles

RÉFÉRENCES

Mansas, C., Mendret, J., Brosillon, S., & Ayrat, A. (2020). Coupling catalytic ozonation and membrane separation : A review. *Separation And Purification Technology*, 236, 116221. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116221>.

Bee, A., Massart, R. and Neveu, S. (1995) Synthesis of Very Fine Maghemite Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149, 6-9. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00317-7](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(95)00317-7)

Synergie entre le Traitement Biologique et l'Électro-oxydation dans un Bioréacteur à Membrane pour une Approche Innovante et Intégrée du Traitement de micropolluants organiques d'Eaux Usées Urbaines

Olga EL KIK^{1,2}, Geoffroy LESAGE², François ZAVISKA², Andrés SAUVÊTRE¹, Marc HERAN² et François LESTREMAU¹

¹*Hydrosociences Montpellier, Univ Montpellier, IMT Mines Ales, IRD, CNRS, Ales, France*

²*IEM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France*

olga.el-kik@mines-ales.fr, olga.el-kik@umontpellier.fr

RESUME

La croissance démographique rapide et l'urbanisation ont augmenté la pression sur les ressources en eau, nécessitant des réglementations strictes et des solutions de traitement des eaux usées innovantes. Les amendements récents aux directives environnementales soulignent l'urgence d'améliorer le processus d'élimination des micropolluants et de l'efficacité énergétique dans les processus de traitement des eaux usées. Alors que les processus membranaires anaérobies ont montré un potentiel dans la dégradation des micropolluants à travers des membranes de microfiltration/ultrafiltration (MF/UF), les exigences opérationnelles en énergie pour le passage de l'eau restent prohibitivement élevées (par Aslam, et al en 2022). Cela souligne l'importance de la recherche, de l'innovation technologique et de l'application d'installations de traitement avancées garantissant l'élimination efficace des matières organiques et des micropolluants des eaux usées tout en minimisant la consommation d'énergie, convergeant ainsi vers l'objectif de neutralité énergétique et conduisant vers un avenir plus durable et résilient dans la gestion des eaux usées (par Sanchez, et al 2022). Dans ce contexte, cette étude présente une approche pour répondre aux réglementations environnementales en constante évolution, en se concentrant sur une configuration de Réacteur Biologique à Membrane Anaérobie (AnMBR) intégrant un traitement biologique et une électro-oxydation pour une élimination efficace des micropolluants organiques réfractaires combinée à une récupération d'énergie à partir des eaux usées urbaines.

La configuration expérimentale, construite à l'Institut Européen des Membranes de l'Université de Montpellier, comporte un réservoir en PVC transparent et étanche d'un volume liquide de 6,2 L, accompagné d'un espace de tête gazeux de 2,2 L, abritant un réacteur AnMBR. Ce dernier est doté d'une membrane d'ultrafiltration en polyéthersulfone (pore de taille 0,04 µm) et intègre deux systèmes électrochimiques : le système MEC externe vise à améliorer les performances de l'AnMBR, tandis que le système d'électro-oxydation interne cible spécifiquement la dégradation des micropolluants, utilisant une anode catalytique en diamant dopé au bore (ou en titane platiné) pour ses capacités oxydatives et sa stabilité. Inoculé avec des granules de boues anaérobies, le système traite une solution synthétique complexe (sCOD de 224 ± 65 mg/L), avec une concentration de 1 µg/L en diuron, carbamazépine et acide perfluorooctanesulfonique. Le système AnMBR-MEC fonctionne avec un temps de rétention hydraulique de 13 heures, un taux de charge organique de 0,5 kgCOD/m³.j, et une électro-oxydation variable de 1 à 5 heures à 0,5-0,8 V pour l'AnMBR-MEC et à 1,6 V pour l'électro-oxydation. Un suivi continu mesure la température, le pH, le potentiel d'oxydoréduction, les pressions atmosphériques, d'espace de tête et transmembranaires. L'évaluation des performances, comparée à un AnMBR témoin, comprend la production de biogaz, la dégradation des micropolluants, la toxicité, le colmatage des membranes et la microbiologie.

Le réacteur, illustré dans la Figure 1, est conçu pour un système découplé. Son évaluation exhaustive, présentée à travers des indicateurs clés dans la Figure 2, met en lumière les améliorations de performances potentielles de l'e-GAnMBR par rapport au contrôle AnMBR, tel que dérivé de la littérature. En abordant les principaux défis tels que le colmatage des membranes et la consommation d'énergie, cette approche offre une voie durable pour l'élimination efficace des micropolluants, contribuant ainsi à la conformité avec les réglementations environnementales en évolution.

MOTS-CLES DU THEME

Élimination des micropolluants ; Production de biogaz ; Demande énergétique.

MOTS-CLES LIBRES

Réacteur biologique à membrane anaérobie ; Électro-oxydation ; Colmatage des membranes.

FIGURES

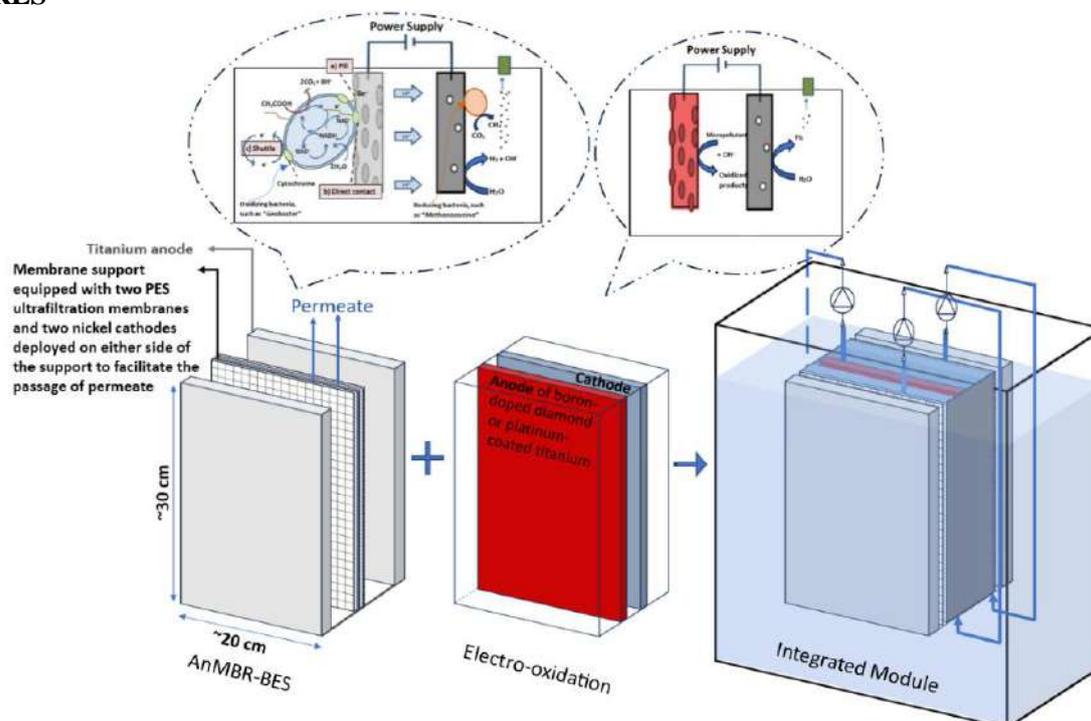


Fig. 1. Configuration du système e-GAnMBR : systèmes découplés à gauche, système couplé à droite dans le réacteur, mettant en avant les réactions électrochimiques microbiennes et l'électro-oxydation pour éliminer les micropolluants



Fig. 2. Indicateurs clés de performance de l'e-GAnMBR par rapport au réacteur de contrôle AnMBR (valeurs dérivées des études mentionnées dans Chen, et al 2023).

RÉFÉRENCES

- Aslam, A., Khan, S.J., Shahzad, H.M.A., 2022, Anaerobic membrane bioreactors (AnMBRs) for municipal wastewater treatment- potential benefits, constraints, and future perspectives: An updated review, *Science of The Total Environment* 802:149612, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149612>
- Chen, M., Li, Y., Sun, X., Dai, R., Zheng, J., Wang, X., Wang, Z., 2023, Recent advances in electrochemical processes integrated with anaerobic membrane bioreactor in wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 468:143822, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143822>
- Sanchez, L., Carrier, M., Cartier, J., Charmette, C., Heran, M., Steyer, J.-P., Lesage, G., 2022, Enhanced organic degradation and biogas production of domestic wastewater at psychrophilic temperature through submerged granular anaerobic membrane bioreactor for energy-positive treatment, *Bioresour Technol* 353:127145, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127145>

Approche multi-barrières pour la recharge d'aquifères par de l'eau usée traitée : Couplage de procédés intensifs et de solutions basées sur la nature

Téo FERREUX^{1,2,3}, Geoffroy DUPORTE², Elena GOMEZ², Sandra VAN EXTER³, Julie MENDRET¹,
Linda LUQUOT³ et Stéphan BROSILLON¹

¹Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, France

²Hydrosociences Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, IRD, France

³Géosciences Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, France

teo.ferreux@umontpellier.fr

RESUME

Les traitements tertiaires des eaux usées, tels que l'ozonation et la nanofiltration (NF), sont considérés comme efficaces pour l'élimination des micropolluants, qui constituent une menace pour la réutilisation des eaux usées (par Garcia-Ivars et al. en 2017; Bourgin et al. en 2018). Les barrières réactives (BR) basées sur des matériaux naturels peuvent également montrer des capacités significatives d'épuration de l'eau (par Valhondo et al. en 2023). L'objectif de cette étude était d'évaluer des stratégies de traitement à coûts modérés pour éliminer les micropolluants et la matière organique dans le contexte de la réutilisation des eaux usées à Clairà (Pyrénées orientales). Tout d'abord, nous avons caractérisé individuellement l'efficacité de l'ozonation, de la NF et de la BR, en conditions économiquement acceptables, en utilisant soit de faibles concentrations d'ozone, soit de la NF à basse pression, soit des matériaux naturels locaux. Ensuite, deux couplages de procédés ont été testés (ozonation + BR, NF + BR). Trois types d'expériences de BR en colonne ont donc été mises en œuvre : la première utilisait de l'effluent traité provenant directement de la station d'épuration (STEP) de Clairà, la deuxième suivait un traitement par ozonation, et la troisième suivait un traitement par NF. Nous avons étudié l'élimination de huit résidus pharmaceutiques et d'un pesticide (concentrations natives sans dopage) dans l'effluent de la station d'épuration pour les trois stratégies différentes et à chaque étape du traitement.

Les expériences d'ozonation ont été réalisées pendant 90 minutes dans un réacteur semi-batch agité en verre de 3 L. L'oxygène enrichi en ozone était immédiatement injecté dans le réacteur en verre. La dose spécifique maximale d'ozone transférée atteinte était de $3.72 \text{ mg}_{\text{O}_3}.\text{mg}_\text{C}^{-1}$.

Les expériences de NF ont été réalisées avec une l'unité pilote Mexplorer (NX Filtration) utilisant le dNF 40 (NX Filtration) à l'échelle laboratoire. Ce module membranaire à fibres creuses est très innovant, la plupart des travaux de recherche étant réalisés avec des membranes planes. L'eau usée d'alimentation était pré-filtrée à $100 \mu\text{m}$, le débit d'alimentation et la pression transmembranaire ont été fixés respectivement à 83 L.h^{-1} et 5 bars. Les échantillons ont été prélevés à des taux de conversion de 0, 50 et 80 %.

Les BR ont été constituées de matériaux collectés dans les environs de la STEP de Clairà, à savoir du sable alluvial, du compost végétal et de la sciure de platane. L'eau d'alimentation a été distribuée du haut vers le bas des colonnes à un débit de 1 L.j^{-1} pendant 30 jours.

Les micropolluants ont été analysés par Chromatographie Liquide à Haute Performance couplée à un Spectromètre de Masse à Haute Résolution (HPLC-HRMS). L'analyse de la qualité de l'eau a été réalisée sur plusieurs paramètres globaux, notamment le Carbone Organique Dissous (COD), l'absorption UV à 254 nm, la Demande Biologique en Oxygène en 5 jours (DBO_5), la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et les Matières En Suspension (MES).

L'ozonation a montré une capacité de dégradation importante des micropolluants, même à de faibles doses d'ozone ($< 1.5 \text{ mg}_{\text{O}_3}.\text{mg}_\text{C}^{-1}$). Ainsi, l'élimination était supérieure à 80 % pour sept composés sur neuf à une dose d'ozone de $1.26 \text{ mg}_{\text{O}_3}.\text{mg}_\text{C}^{-1}$ (correspondant à 20 minutes d'ozonation). Enfin, même les composés peu réactifs à l'ozone moléculaire ont été rapidement éliminés, tel que l'irbesartan ($k_{\text{O}_3}=23 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) dont la concentration est passée de $5587,4 \pm 41,6 \text{ ng.L}^{-1}$ à $540,4 \pm 92,8 \text{ ng.L}^{-1}$ en 20 minutes d'ozonation, ce qui laisse penser à un mécanisme radicalaire conjoint lors de la dégradation.

La nanofiltration a également été très efficace. La charge organique de l'Eau Usée Traitée (EUT) a nettement diminuée, la DCO passant de $19,23 \pm 0,42$ pour l'EUT à $1,87 \pm 0,64$ pour le perméat. De même, l'absorbance UV à 254 nm est passée de $0,17 \pm 0,0041$ pour l'EUT à $0,0078 \pm 0,0045$ pour le perméat. Le COD a également

été abattu à plus de 90 %, et la conductivité a diminué de plus de 30 % (Tableau 1). La rétention des micropolluants a été supérieure à 75 % pour chaque composé étudié, à l'exception de la carbamazépine. Chacun des micropolluants a une masse moléculaire inférieur ou proche du seuil de coupure de la membrane dNf 40 (400 g/mol), ce qui montre que leur rétention n'est pas seulement due à l'exclusion stérique, mais aussi à des interactions polaires, à l'adsorption et à la composition de l'eau d'alimentation. Le flux de perméat n'a pas montré de diminution significative, excluant l'influence d'un éventuel colmatage de la membrane sur le rejet des micropolluants.

L'efficacité de la RB a été variable et dépendante des caractéristiques physico-chimiques des micropolluants. La qualité de l'effluent d'alimentation est à prendre en compte lors de l'interprétation de ces résultats, car la saturation des sites d'adsorption est plus probable pour l'EUT, que pour le perméat de NF ou l'eau usée ozonée.

En fonctionnant en conditions économiquement acceptables, l'ozonation et la NF réduisent la charge organique de l'EUT et conduisent à une diminution conséquente des micropolluants. Cependant, certains micropolluants et produits de transformation restent présents dans les effluents de sorties de ces procédés intensifs, ce qui souligne la pertinence de la BR en tant qu'étape finale du traitement des eaux usées.

Avec le soutien financier du "défi clé WOC" Région Occitanie.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, réutilisation, valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

Ozonation, nanofiltration, filtres naturels, REUT.

FIGURES

Tableau 1. Abattement de paramètres globaux dans l'EUT par passage en dNf 40.

Pourcentage d'abattement (PTM = 5 bar, $V_t = 0,5 \text{ m.s}^{-1}$)				
	DCO	COD	$A_{254 \text{ nm}}$	Conductivité
Y = 0	90,4 ± 3,3	84,7 ± 2,5	97,3 ± 0,7	31,1 ± 0,8
Y = 50	91,0 ± 3,2	88,0 ± 2,3	97,9 ± 0,2	33,0 ± 0,7
Y = 80	90,4 ± 5,4	90,6 ± 5,2	97,4 ± 0,7	41,4 ± 0,6

RÉFÉRENCES

Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., and Mc Ardell, C. S.: Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products, *Water Research*, 129, 486–498, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>, 2018.

Garcia-Ivars, J., Martella, L., Massella, M., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda, M.-I., and Iborra-Clar, M.-I.: Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants, *Water Research*, 125, 360–373, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.070>, 2017.

Valhondo, C., Duporté, G., Cabaret, G., Rosain, D., Gomez, E., and Luquot, L.: Assessing the Feasibility of Sustainable Materials to Boost the Sorption of Pharmaceutical Active Compounds When Included in Reactive Barriers in Soil Aquifer Treatment for Water Reuse, *Water*, 15, 1393, <https://doi.org/10.3390/w15071393>, 2023.

Rôle et devenir du carbone et de l'oxygène dans un système de type high rate algal pond impliquant des microalgues et des bactéries en interaction pour le traitement des eaux

Solène JAHAN^{1,2}, Guillaume COGNE¹, Mariana TITICA¹, Howard FALLOWFIELD² et Jérémy PRUVOST¹

¹ Nantes Université, Oniris, GEPEA, UMR 6144, France

² Health and Environment Group, College of Science and Engineering, Flinders University, South Australia

solene.jahan@gmail.com

RESUME

Les systèmes de traitement des eaux usées à partir de microalgues, appelés High Rate Algal Ponds (HRAP), sont de plus en plus considérés comme des solutions alternatives aux systèmes classiques de boues activées. Dans ces bassins peu profonds (30 cm de profondeur) et mélangés par roue à aube, l'oxygénation du HRAP est assurée par les microalgues et permet de s'affranchir d'une aération externe pour la dégradation aérobie de la matière organique, qui peut représenter jusqu'à 80 % des coûts d'opération d'une station de traitement des eaux usées classiques par boues activées (Oviedo, J.A. en 2022). Les microalgues produisent l'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique par les bactéries chimiohétérotrophes tout en fixant le carbone inorganique produit par la respiration microbienne (Russel, M en 2020). L'activité du consortium microalgues-bactéries se charge ainsi d'éliminer les polluants organiques et minéraux des eaux usées.

Cependant, les microalgues sont également capables d'utiliser certaines molécules organiques présentes dans les eaux usées comme source de carbone, simultanément avec le carbone inorganique produit par l'oxydation de la matière organique résultant à la fois de l'activité des microalgues et des bactéries. Bien que les bactéries soient capables de consommer une variété de composés organiques plus grande que les microalgues, des études ont démontré que les microalgues pouvaient avoir une très forte affinité pour certaines molécules organiques fréquemment présentes dans les eaux usées, telles que les acides gras volatils ou les oses simples. Compte tenu de la complexité des interactions trophiques au sein du consortium microalgues-bactéries, le devenir du carbone consommé, à la fois organique et inorganique, entre les biomasses algales et bactériennes, est encore peu documenté. De plus, la réponse photosynthétique des microalgues étant soumise aux fluctuations de lumière pendant le cycle jour-nuit, il est essentiel de comprendre les dynamiques de consommation et/ou de production de l'oxygène et du CO₂ sur une période de 24 h afin de mieux appréhender le fonctionnement des interactions entre microalgues et bactéries dans un HRAP.

Étant donné la complexité du consortium de microorganismes présent dans un HRAP, il a été décidé de mener une étude à l'échelle laboratoire dans un photobioréacteur (PBR) contrôlé, couplée à des travaux de modélisation, afin d'étudier le rôle et le devenir du carbone dans les interactions entre microalgues et bactéries dans les systèmes HRAP, en conditions solaires simulées. Une première approche théorique de modélisation d'un système de co-culture microalgues-bactéries sous conditions solaires simulées a été mise en place. Cette approche couple un modèle de transfert radiatif permettant de prédire la lumière disponible dans le PBR avec un modèle cinétique de croissance pour les microalgues et les bactéries, le carbone organique étant consommé exclusivement par les bactéries. Une seconde approche expérimentale a été mise en place, impliquant le suivi d'une co-culture d'une microalgue (*Scenedesmus obliquus*) et d'une bactérie chimiohétérotrophe (*Escherichia coli*) dans un PBR, en simulant un cycle solaire sur des eaux usées synthétiques.

Une analyse stœchiométrique combinée à une approche de réconciliation des données récoltées sur la coculture a permis de quantifier les flux de carbone, d'azote et d'oxygène au sein du système microalgues-bactéries, comme illustré par la Figure 1.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations a également permis de mieux comprendre les changements de dynamique dues aux variations de lumière, ainsi que l'impact de la consommation du carbone organique par les microalgues sur leurs interactions avec la population bactérienne. La modélisation a permis de représenter les dynamiques des biomasses microalgales et bactériennes, ainsi que celles de l'oxygène et du CO₂, tout en distinguant les contributions respectives des microalgues et des bactéries à la production et/ou la consommation d'oxygène et de CO₂. Le modèle cinétique vient par ailleurs confirmer l'analyse stœchiométrique, qui montre que les microalgues contribuent à l'abattement de la charge organique que l'on n'impute traditionnellement qu'aux seules bactéries. En définitive, l'utilisation d'une source de carbone organique, d'une souche de microalgues et d'une souche de bactérie uniques n'a pas permis de recréer la symbiose observée dans les HRAP. Ainsi, la synergie observée dans le HRAP semble reposer sur un système plus complexe, dans lequel une variété de souches bactériennes permet de dégrader une variété de molécules organiques du fait de leurs affinités spécifiques. Le degré de simplification du système se révèle donc primordial lors de la simulation d'un système HRAP à grande échelle en PBR de laboratoire.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, réutilisation, valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

High rate algal pond, photobioréacteur, oxygène, carbone, modélisation.

FIGURES

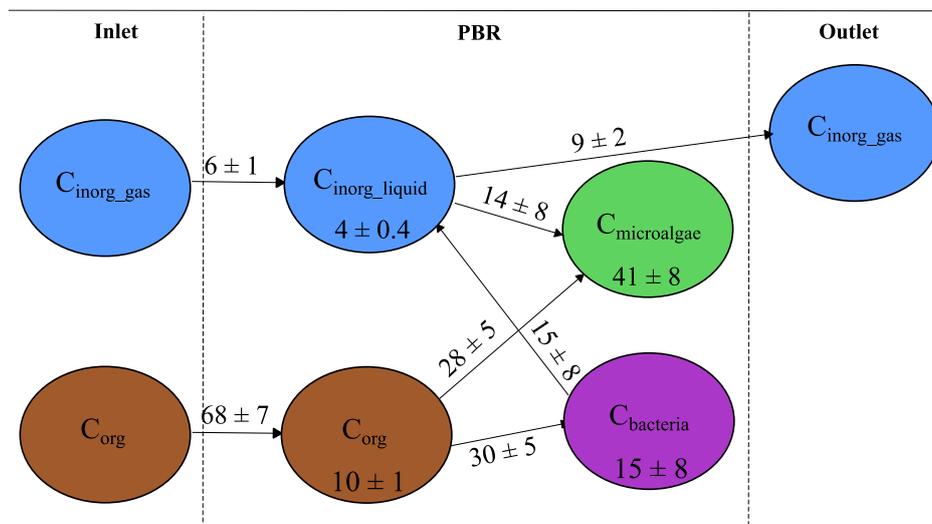


Fig. 1. Flux de carbone dans une coculture *Scenedesmus obliquus/Escherichia coli* sur eau usée synthétique en conditions solaires simulées

RÉFÉRENCES

- Oviedo, J. A., Muñoz, R., Donoso-Bravo, A., Bernard O., Casagli F. and Jeiso, D., 2022, A half-century of research on microalgae-bacteria for wastewater treatment, *Algal Research* vol. 67, 10.1016/j.algal.2022.102828
- Russel, M., Meixue, Q., Alam, M. A., Lifen, L., Daroch, M., Blaszcak-Boxe, C. and Kumar Gupta, G., 2020, Investigating the potentiality of *Scenedesmus obliquus* and *Acinetobacter pittii* partnership system and their effects on nutrients removal from synthetic domestic wastewater, *Bioresource Technology*, Elsevier vol. 299, p. 122571, 10.1016/j.biortech.2019.122571

Réacteur à base de filtres bio-inspirés pour le traitement biologique et chimique de l'eau en vue de sa réutilisation

David EDOUARD¹, Didier BLAHA², Kamal REKAB³ et Mathis LARRIEU^{1,2}

¹ Laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux, UMR 5128, France

² Laboratoire d'Ecologie Microbienne, UMR 5557, France.

³ UV-RER / ANEMO, France

david.edouard@univ-lyon1.fr

CONTEXTE

Le changement climatique et la pollution de l'eau font qu'il est nécessaire de revoir notre stratégie vis-à-vis de l'eau et de mettre en place des propositions technologiques pour assurer son traitement et sa réutilisation. L'eau usée à la sortie des sites industriels est souvent composée d'un cocktail complexe de bactéries, de produit chimiques (sous formes de traces) et de métaux lourds. De plus, les stations d'épuration actuelles ne sont pas toujours adaptées au traitement de ces molécules¹. Il existe des techniques commercialement disponibles (traitement UV², filtre charbon actif, osmose...) de traitement des eaux, mais force est de constater qu'aucune ne fait consensus (procédés trop énergivores, trop coûteux ou pas assez flexibles pour le traitement biologique et chimique...). Dans ce contexte, nous proposons ici **un procédé écoresponsable polyvalent et flexible** basé sur l'utilisation de **filtres commerciaux** fonctionnalisés par **une méthode bio-inspiré** pour le **traitement chimique** (assisté par TiO₂/UV) et **biologique** (propriété antibactériennes de particules d'Ag) de l'eau.

PRINCIPE, METHODE ET SCHEMA DU REACTEUR

Le procédé est basé sur le couplage de deux mousses actives en série. Ces mousses sont préparées selon la méthode proposée figure 1 et inspiré des travaux de la littérature³. **Les mousses sont un support idéal pour le traitement de l'eau** car elle présente l'avantage d'avoir **une surface géométrique spécifique élevée** avec **une faible perte de charge** et des propriétés de transport remarquables⁴. La première étape consiste à synthétiser un film de **polydopamine (PDA)** bio-inspiré des protéines émises par les moules marines pour se

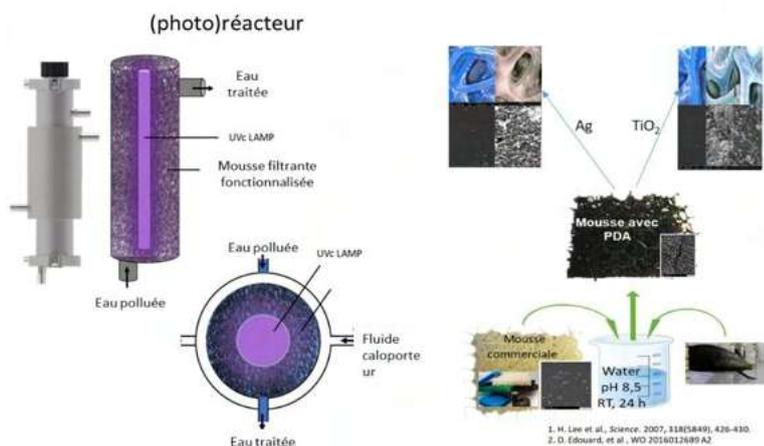


Fig1. Schéma du réacteur et méthode de fonctionnalisation des filtres

fixer sur un support. Ce film se synthétise dans des conditions de chimie « verte » (solvant aqueux, température et pression ambiante) et est **biocompatible** avec l'homme. La deuxième étape permet de fonctionnaliser les filtres mousses avec des nanoparticules de **TiO₂ et d'Ag**. A faible concentration, l'argent est efficace contre de nombreux pathogènes et micro-organismes; c'est aussi un agent utilisé pour la réduction chimique des colorants⁵. Le TiO₂ peut être (photo)activé pour la génération d'espèces radicalaires et/ou

oxydantes qui vont permettre l'abattement de polluants chimiques sous formes de traces. Enfin, le film de PDA est un adsorbant puissant pour les métaux lourds qui peuvent se chélater avec les groupements catéchol et quinone de la PDA comme le démontre récemment les travaux de Martinez⁶). **La combinaison des filtres mousses, de la polydopamine, des particules d'Ag et de TiO₂ dans un même outil performant peut-être une solution pertinente pour le traitement de l'eau.**

RESULTATS

Le procédé basé sur la fonctionnalisation des filtres mousses a été optimisé (i) à partir de populations bactériennes modèles pour la synthèse *in-situ* des nanoparticules d'Ag sur les filtres, (ii) à partir de la minéralisation de l'acide formique pour les particules de TiO₂ greffées sur la surface du filtre et (photo)activées

avec une lampe UV, et (iii) à partir d'un modèle piston dispersif décrivant le réacteur pour l'estimation et l'optimisation du transfert de matière. La figure 2 montre les principaux résultats obtenus. Les mousses antibactériennes (sans lampe UV) sont efficaces sur des populations de bactéries gram⁺ et gram⁻ avec un effet bactéricide important⁷ (élimination de 99.999% des populations bactériennes en quelques heures). De plus aucun biofilm n'a été détecté sur la surface des filtres. En présence de lumière (UV), les nanoparticules de TiO₂ permettent l'abattement jusqu'à la minéralisation de plus de 95% de l'acide formique en 80 min. Les mêmes mousses ont pu être utilisées jusqu'à 15 runs de suite pour traiter un cocktail de polluants composé de trace d'herbicides et d'antibiotiques.

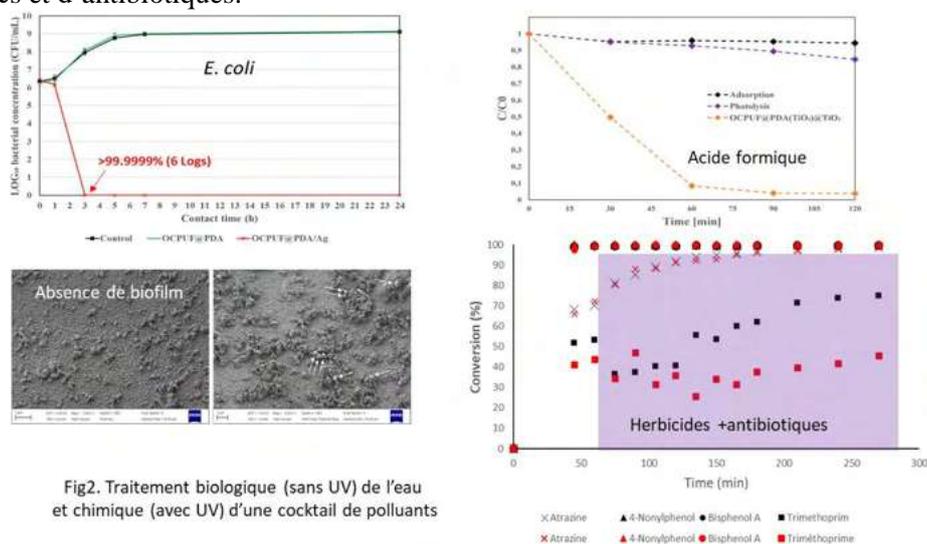


Fig2. Traitement biologique (sans UV) de l'eau et chimique (avec UV) d'une cocktail de polluants

Enfin, encouragé par ces résultats remarquables, des tests sur des eaux réelles issue de bassin de rétention, ou en sortie de centrale d'épuration, et sur un site industriel (lavage des fruits et légumes) ont été réalisés par un laboratoire indépendant (CARSO). Les résultats obtenus seront présentés pour la première fois lors du congrès.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement-réutilisation-valorisation

MOTS-CLES LIBRES

Environnement, procédés de recyclage, intensification, filtration, innovation.

REFERENCES

- Garrigues, J.C., 2017, Evaluation de procédés biologiques et chimiques utilisés pour la dégradation des pesticides contaminants de l'eau afin de limiter les effets sur l'environnement. Bulletin de veille scientifique n° 32 • Santé / Environnement / Travail.
- Dai, T., Vrahas, M.S., Murray, C.K., Hamblin, M.R., 2012, Ultraviolet C irradiation: an alternative antimicrobial approach to localized infections,. Review of Anti-infective Therapy 10(2): 185–195.
- Pardieu, E., Thanh Chau, N.T., Dintzer, T., Romero, T., Favier, D., Edouard, D., Jierry, L., Ritleng, V., 2016, Polydopamine-coated open cell polyurethane foams as an inexpensive, flexible yet robust catalyst support: a proof of concept, Chemical Communications, 52 (25), 4691
- Giani, L., Groppi, G., Tronconi, E., 2005, Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res, 44, 4993
- Lefebvre, L., Kelber, J., Jierry, L., Ritleng, V., Edouard, D., 2017, Polydopamine-coated open cell polyurethane foam as an efficient and easy-to-regenerate soft structured catalytic support (S₂CS) for the reduction of dye; Journal of Environmental Chemical Engineering, , 5, pp 79-85.
- Martinez, M., Rautu, E., Ronot, P., Oliveira, J.C., Serra, C., Le Gall, F., Jierry, L., Bertagnolli, C., 2023, Continuous adsorption of metal ions based on elastic and reusable polydopamine-modified foam; Journal of water Process Engineering, vol 52, pp 103592.
- Larrieu, M., Mouniee, D., Agusti, G., Blaha, D., Edouard, D., 2024, Antimicrobial foam-filter based on commercial support coated with polydopamine and silver nanoparticles for water treatment; Environmental Technology & Innovation, vol 33, pp 103468. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103468>

Procédé Hybride visant à Eliminer des Micropolluants Organiques pour la Réutilisation des Eaux Usées

Mukhlis ESHAMUDDIN^{1,2}, Van Xuan NGUYEN³, Gaetano ZUCCARO², Guillaume NOURRIT², Florence MOUCHET³, Eric PINELLI³ et Claire ALBASI¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

²Pole Recherche et Développement, NEREUS SAS, France

³Centre de Recherche sur la Biodiversité et l'Environnement, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

muhammad.eshamuddin@toulouse-inp.fr

RESUME

La raréfaction des ressources en eau ne cesse d'empirer en raison du changement climatique et d'une augmentation globale de la consommation d'eau douce. Dans ce contexte l'une des stratégies récemment proposées par la Commission européenne est la réutilisation des eaux usées traitées (https://environment.ec.europa.eu/topics/water/water-reuse_en). Néanmoins, l'augmentation perpétuelle des activités humaines a entraîné des détections récurrentes de divers micropolluants organiques (MPs), en particulier à l'exutoire des stations d'épuration des eaux usées (STEU). Leur présence et dispersion dans l'environnement via les eaux usées traitées restent une problématique préoccupante. En effet, bien que ces MPs ne soient présents qu'à faible concentration (< 1 µg/L), le rejet de ces molécules dans l'environnement a été associé à de multiples risques conséquents pour la santé humaine et l'écosystème aquatique (Ajala et al. 2022).

Bien que les traitements secondaires utilisés en STEUs éliminent les polluants majeurs carbonés et azotés, les conditions opératoires appliquées ne permettent pas toujours l'élimination des MPs. Ceci conduit donc à la mise en œuvre de procédés tertiaires pour favoriser leur élimination. Par exemple les procédés biologiques, en particulier le Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR), présentent plusieurs avantages d'un point de vue économiques et environnemental. En effet, le biofilm développé sur des supports plastiques fluidisés présente une meilleure résistance aux variations des caractéristiques de l'influent (charge organique, pH, température, composés toxiques) (di Biase et al. 2019) et assure en grande proportion la biodégradation de certains MPs (Abtahi et al. 2018).

Actuellement, différents travaux investiguant la diversité des populations microbiennes dans des processus biologiques similaires ont été menés afin d'étudier le lien et l'impact de celles-ci sur la dégradation des MPs (Zhu et al. 2023). Malgré l'intérêt croissant porté à ces mécanismes réactionnels (élucidation et caractérisation des conditions de dégradation optimale des MPs), la dégradation complète des MPs reste encore très complexe. En outre, l'évaluation écotoxicologique de l'effluent traité doit être systématiquement réalisée afin d'évaluer les potentiels risques environnementaux pour les cultures agricoles ainsi que les risques sanitaires pour les humains et les animaux.

Dans cette étude, l'élimination de 19 MPs et la diversité de la communauté microbienne au sein d'un système hybride à l'échelle laboratoire ont été évaluées dans diverses conditions opératoires. Un système hybride couplant un MBBR avec deux unités de filtration membranaire a été utilisé pour traiter deux types d'eaux usées prétraitées (eaux usées domestique et hospitalière). La particularité de ces effluents prétraités est leur concentration en carbone anormalement faible, ce qui se traduit par un rapport C/N compris entre 0,9 et 5,4. Les 19 MPs ciblés ont été analysés à l'aide d'une méthode développée au laboratoire, associant l'extraction QuEChERS et la chromatographie liquide ultra-haute performance couplée avec une spectrométrie de masse en tandem (UHPLC-MS-MS) (Cavaillé et al. 2021). De plus, le séquençage d'ADN a été effectué par la Plateforme Génomique (GeT-PlaGe) - INRAE Transfert (Castanet-Tolosan, France) afin de réaliser une étude comparative des populations microbiennes de la biomasse présente dans le système (fixée et en suspension) et de celles des boues activées d'une STEU.

Concernant la performance générale du procédé, le suivi des paramètres comme la demande chimique en oxygène soluble, les composés azotés et la quantité de biomasse (fixée et en suspension), ont montré des

résultats favorables à la réutilisation de l'effluent produit. Par ailleurs, des taux d'élimination différents ont été rapportés notamment en fonction des molécules et du mécanismes d'élimination (i.e., biologique, rétention membranaire) (figure 1). L'analyse de la communauté microbienne des différentes formes de biomasse a également montré des modifications significatives dues à la mise en œuvre du procédé ainsi qu'à la recirculation des MPs non-dégradés dans le système biologique. Enfin, l'évaluation écotoxicologique de l'effluent final ainsi que des effluents produits par chaque unité de traitement du système hybride a montré un abattement notable de la toxicité aiguë (figure 2). Ces derniers résultats sont des indicateurs préliminaires positifs pour des tests complémentaires de toxicité chronique avant la future réutilisation des effluents produits pour l'irrigation agricole.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, Réutilisation

MOTS-CLES LIBRES

MBBR, Communauté Microbienne, Procédés Membranaires, Micropolluants Organiques, Ecotoxicité

FIGURES

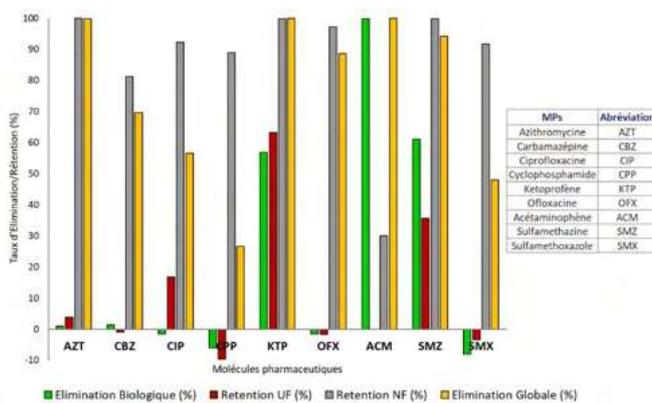


Fig. 1. Taux d'élimination de différents MPs en fonction de leur mécanisme d'élimination

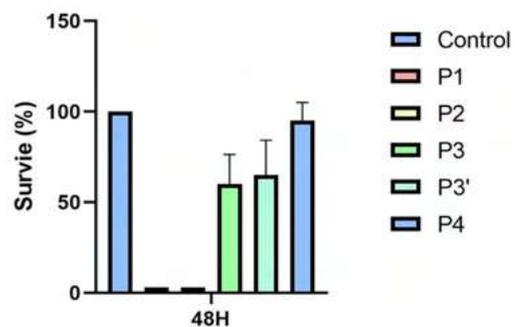


Fig. 2. Taux de survie de *Daphnia magna* dans différents points de prélèvement du procédé

REFERENCES

- Abtahi, S. Mehran, Maïke Petermann, Agathe Juppeau Flambard, Sandra Beaufort, Fanny Terrisse, Thierry Trotouin, Claire Joannis Cassan, and Claire Albasi. 2018. 'Micropollutants Removal in Tertiary Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs): Contribution of the Biofilm and Suspended Biomass'. *Science of The Total Environment* 643 (December): 1464–80. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.303>.
- Ajala, O. J., J. O. Tijani, R. B. Salau, A. S. Abdulkareem, and O. S. Aremu. 2022. 'A Review of Emerging Micro-Pollutants in Hospital Wastewater: Environmental Fate and Remediation Options'. *Results in Engineering* 16 (December): 100671. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100671>.
- Biase, Alessandro di, Maciej S. Kowalski, Tanner R. Devlin, and Jan A. Oleszkiewicz. 2019. 'Moving Bed Biofilm Reactor Technology in Municipal Wastewater Treatment: A Review'. *Journal of Environmental Management* 247 (October): 849–66. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.053>.
- Cavaillé, L., C. Kim, M. Bounouba, H. Zind, C. Claparols, D. Riboul, E. Pinelli, C. Albasi, and Y. Bessiere. 2021. 'Development and Validation of QuEChERS-Based Extraction for Quantification of Nine Micropollutants in Wastewater Treatment Plant'. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 413 (July): 5201–13. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03489-z>.
- Zhu, Liang, Huizhou Yuan, Jingwei Ma, Lin Deng, Zhou Shi, Qiulai He, and Shuizhou Ke. 2023. 'Pollutant Removal Performance and Microbial Responses of Pure Moving Bed Biofilm Reactor to the Successional Sulfadiazine Exposure'. *Journal of Water Process Engineering* 51 (February): 103427. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103427>.

Dynamiques du transfert gaz-liquide dans un pilote triphasique de biofiltration

Paola RAMIREZ¹, Yannick FAYOLLE¹, Eloise DE TREDERN², Vincent JAUZEIN², Matthieu SPERANDIO³, Sylvie GILLOT⁴ et Ahlem FILALI¹

¹ PROSE, INRAE, Université Paris-Saclay, France

² Direction de L'innovation SIAAP, France

³ TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, France

⁴ REVERSAAL, INRAE, France

yannick.fayolle@inrae.fr

RESUME

La biofiltration constitue un procédé intensif de traitement des eaux largement appliqué en traitement secondaire et tertiaire des eaux résiduaires urbaines [1]. Ce système se caractérise par l'utilisation d'un lit fixe composé d'un support solide, comme les billes de polystyrène, qui permettent la combinaison de la *filtration*, via la rétention de matière en suspension, et *du traitement biologique*, via des consortia microbiens s'organisant sous forme d'un biofilm à la surface des billes. Une connaissance précise des dynamiques de transfert de matière gaz-liquide au sein de ce procédé est essentielle pour deux raisons principales : (i) l'aération de ce procédé constitue un facteur clé de l'efficacité du traitement aérobie et de l'énergie consommée pour celui-ci et (ii) les biofiltres nitrifiants sont l'un des procédés les plus émetteurs de protoxyde d'azote des stations d'épuration. La compréhension des échanges gaz-liquide au sein du procédé constituent donc un prérequis à la description des flux de ce puissant gaz à effet de serre ($322 \text{ kgCO}_2/\text{kgN}_2\text{O}$) [2].

Afin d'améliorer la compréhension de ces dynamiques, une approche couplant la caractérisation expérimentale des transferts de matière dans un pilote de grande taille et modélisation est proposée. Une colonne de biofiltration co-courant ascendant (Fig. 1.A) de 6,2 m de hauteur (constituée d'une zone de sousverse, d'un lit fixe et d'une zone de surverse de hauteurs respectives 1.2, 3.5 et 0.5m) a été installée sur la station de traitement et de valorisation des eaux de Seine Aval (Achères, 78). Le lit fixe est constitué de billes de polystyrène de diamètre 3,89 mm, induisant une porosité du lit de 0.314. L'air est insufflé via un diffuseur grosses bulles en étoile constitué de tubes PVC percés (16 trous de diamètre 0.5 mm). La circulation de liquide au sein du réacteur est réalisée à l'aide d'une pompe. Ce pilote est instrumenté pour la mesure des débits liquides et gazeux entrants. Les concentrations en oxygène dissous et la pression dans le lit sont mesurées à l'aide de sondes installées en paroi (respectivement au nombre de 4 et 5 réparties sur la hauteur du lit) et la concentration en oxygène du gaz sortant est déterminée à l'aide d'un analyseur de gaz. Le transfert d'oxygène au sein de ce réacteur a été déterminé dans un premier temps en conditions abiotiques, selon différents protocoles expérimentaux : (i) méthode instationnaire de réoxygénation suite à l'injection de N_2 , (ii) méthode stationnaire via la mesure off-gaz par addition de Na_2SO_3 [3]. Les vitesses superficielles appliquées pour l'ensemble des expérimentations sont comprises dans les gammes suivantes : $U_L = 6\text{-}10 \text{ m/h}$ et $U_G = 5 - 25 \text{ Nm/h}$; similaires à celles appliquées dans les biofiltres nitrifiants de Seine Aval.

De plus, un modèle adapté de Fiat et al. [4] a été utilisé pour étudier les dynamiques de transfert au sein du réacteur, en considérant 10 réacteurs en série (2, 7 et 1 réacteurs pour les zones de sousverse, lit fixe et surverse). Le transfert de matière gaz-liquide est calculé pour chacun des réacteurs, la dispersion axiale est considérée comme négligeable et les écoulements liquides et gazeux sont considérés comme strictement ascendant.

La Figure 1.B présente les évolutions de la concentration en oxygène au sein de différentes zones du réacteur au cours d'une mesure de réoxygénation suite à l'injection de N_2 . Elle permet de mettre en évidence les différences de comportement liées aux coefficients de transfert spécifiques à chacune des zones mais également aux flux d'oxygène induits par la phase liquide ascendante. La Figure 2 illustre les dynamiques des gradients de concentration dans les différentes zones du réacteur et leur forte variabilité en lien avec les différences de coefficients de transfert. Ces résultats montrent le besoin de représenter l'ensemble des phénomènes impactant l'apport d'oxygène au réacteur dans une approche de modélisation, notamment les effets de pression et d'appauvrissement du gaz liées à la forte hauteur du système expérimental. Cette démarche est alors mise en œuvre afin de déterminer les coefficients de transfert et les rétentions de gaz dans les

différentes zones du procédé à partir des données expérimentales collectées pour les différentes conditions opératoires.

Des expérimentations ont également été réalisées en conditions biotiques lors de l'alimentation du pilote avec de l'eau alimentant les biofiltres nitrifiants de la station de Seine Aval (sortie pré-dénitrification) sur une période de 6 mois. L'analyse des données en cours devrait permettre la caractérisation des transferts en présence de biomasse nitrifiante (affectant les effets de pression le long de la colonne et la modification de la porosité du lit).

MOTS-CLES DU THEME « MAITRISE DE LA RESSOURCE EN EAU »

Traitement de l'eau.

MOTS-CLES LIBRES

Aération, biofiltration, modélisation, pilote de grande taille, transfert gaz-liquide

FIGURES

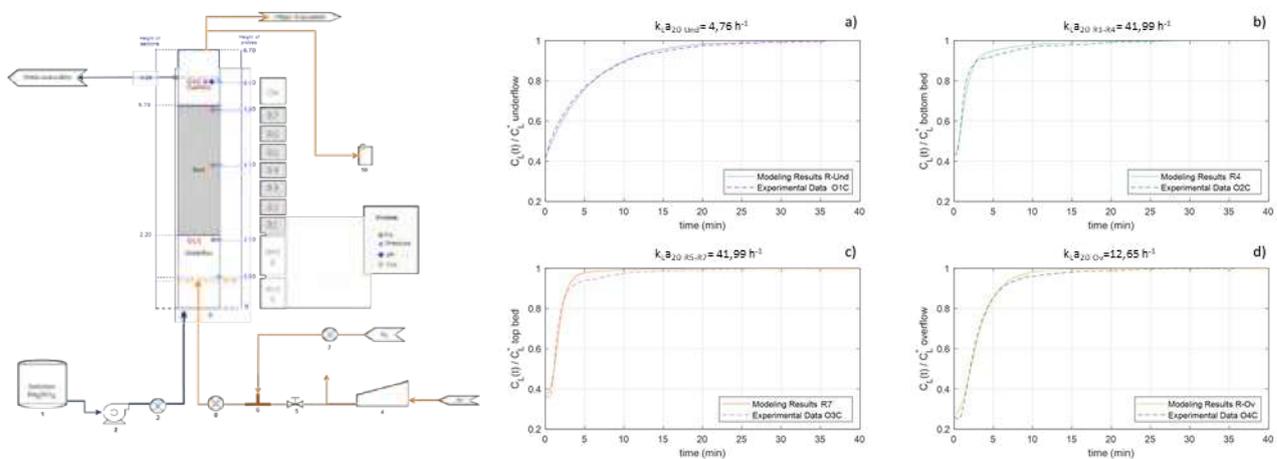


Fig. 1. (A) Schéma de la colonne de biofiltration et (B) Dynamiques de réoxygénation expérimentales et modélisées au sein de différentes zones du réacteur (pour $U_L = 8 \text{ m/h}$ / $U_G = 17.5 \text{ Nm/h}$)

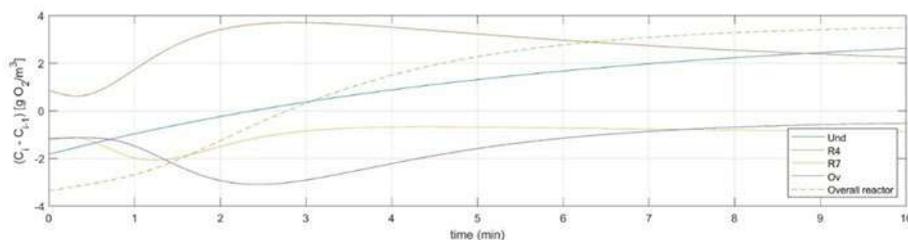


Fig. 2. Gradients de concentration entre le gaz et le liquide au sein de différentes zones du réacteur (pour $U_L = 8 \text{ m/h}$ / $U_G = 17.5 \text{ Nm/h}$)

RÉFÉRENCES

- [1] L. Mendoza-Espinosa and T. Stephenson, "A review of biological aerated filters (BAFs) for wastewater treatment," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 201–216, 1999, doi: 10.1089/ees.1999.16.201.
- [2] IPCC, "Summary for Policymakers: Synthesis Report.," *Clim. Chang. 2023 Synth. Report. Contrib. Work. Groups I, II III to Sixth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, pp. 1–34, 2023.
- [3] S. Gillot, F. Kies, C. Amiel, M. Roustan, and A. Héduit, "Application of the off-gas method to the measurement of oxygen transfer in biofilters," in *Chemical Engineering Science*, Nov. 2005, pp. 6336–6345. doi: 10.1016/j.ces.2005.04.056.
- [4] J. Fiat *et al.*, "Considering the plug-flow behavior of the gas phase in nitrifying BAF models significantly improves the prediction of N₂O emissions," *Water Res.*, vol. 156, pp. 337–346, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.03.047.

Projet BioROC, traitement de l'eau par filtres plantés augmentés par de la macrofaune : approche multi-échelle de la limitation du colmatage

Alexandre LACOU^{1,2}, Siriane CAZAUX^{1,3}, Marion ALLIET², Claire ALBASI², Sophie CANOVAS⁴, Paul DURU³ et Magali GERINO¹

¹Centre de Recherche sur la Biodiversité et l'Environnement, Université Paul Sabatier, UMR 5245 CNRS/UPS/INPT, Toulouse, France

²Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

³Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

⁴AKKODIS, Blagnac, France

marion.alliet@ensiacet.fr
4, allée Emile Monso, BP 44362
31030 TOULOUSE Cedex 4

RESUME

Dans le contexte de raréfaction des ressources en eau, et de recherche de procédés sobres (en énergie et/ou en surface), le projet BioROC vise à étudier les filtres plantés (FPs) pour le traitement de eaux usées dans un but de réutilisation de l'eau traitée. Ce travail se focalise sur les FPs à écoulement vertical non saturés/saturés (FPV ns/s), un design qui permet des processus de biodégradation aérobies et anaérobies, aboutissant à des niveaux stables et élevés d'abattement de la DCO et de l'azote notamment (Morvanou *et al.* 2015). Les FPs étant un procédé extensif, notamment du fait de leur colmatage, la limitation de celui-ci permet d'augmenter la capacité épuratoire de l'installation (réduire la surface nécessaire). Le projet BioROC étudie la limitation du colmatage par l'apport d'invertébrés de type oligochètes (IOs). Les mécanismes impliqués sont : la réduction de la matière organique par le broutage exercé par les vers, la création de galeries permettant d'augmenter l'aération du substrat favorisant ainsi la dégradation aérobie, la redynamisation de la biomasse microbienne et la biodisponibilité de la matière organique après leur digestion par les IOs. La détermination de l'hydrodynamique de l'écoulement dans ces FP bioaugmentés nécessite la caractérisation de la limitation du colmatage par les IOs pour laquelle une approche globale et une approche locale sont combinées.

L'étude par une approche globale de type opération unitaire porte sur une plateforme expérimentale qui comprend un démonstrateur, quatre pilotes de 5 m² et neuf mésocosmes de 0,2 m² (Fig. 1-a). Les expériences, menées sur neuf mésocosmes fonctionnant simultanément, permettent de tester des triplicats sur trois conditions expérimentales (C-1-t : témoin avec charge 1,2 m²/EH, C-1-v : IOs + charge 1,2 m²/EH, C-2-v : IOs + charge 2,4 m²/EH ; EH : équivalent habitant). La durée totale de l'expérience est de 4 mois et les IOs ont été introduits au bout d'un mois.

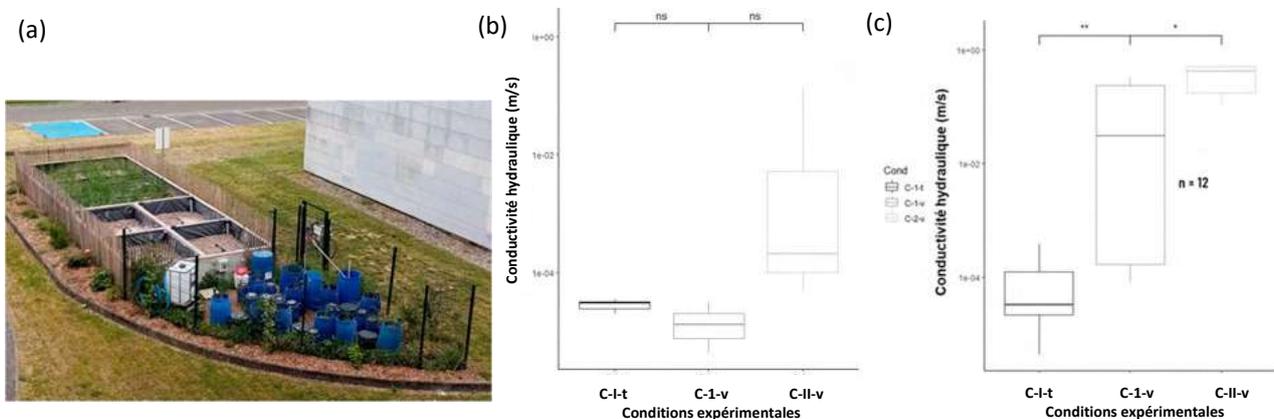


Fig. 1. (a) Photo de la plateforme expérimentale. Résultats de mesures de la conductivité hydraulique dans les mésocosmes (b) avant l'introduction des IOs et (c) moyenne sur 4 prélèvements sur 3 mois avec les IOs ; test de Wilcoxon : ns : p-value > 0,05 ; * : p-value < 0,05 ; ** : p-value < 0,01 ; *** : p-value < 0,001

Des mesures de conductivité hydraulique ($K = \text{débit volumique} / (\text{surface} \times \text{gradient hydraulique}) - \text{m/s}$) ont été réalisées par mesures gravitaires sur des mésocosmes saturés en eau. Des mesures de temps de séjour hydrauliques sont faites par traçage à la fluorescéine. Les résultats de conductivité hydraulique (Fig1-b et 1-c) montrent un effet significatif de l'activité des IOs sur la conductivité hydraulique du substrat et donc sur la limitation du colmatage.

L'étude par une approche locale des propriétés hydrauliques du substrat filtrant est réalisée sur des colonnes de substrat de volume 4.10^{-3} m^3 , qui reproduisent les caractéristiques d'un lit de FP avec une population de IOs contrôlée. La mesure par tomographie à rayons X permet d'imager le réseau tridimensionnel de galeries (Fig. 2-a et 2-b), et d'en caractériser les paramètres géométriques (volume global occupé par les galeries, dimension et orientation des galeries, distribution verticale (Fig. 2-c), etc.).

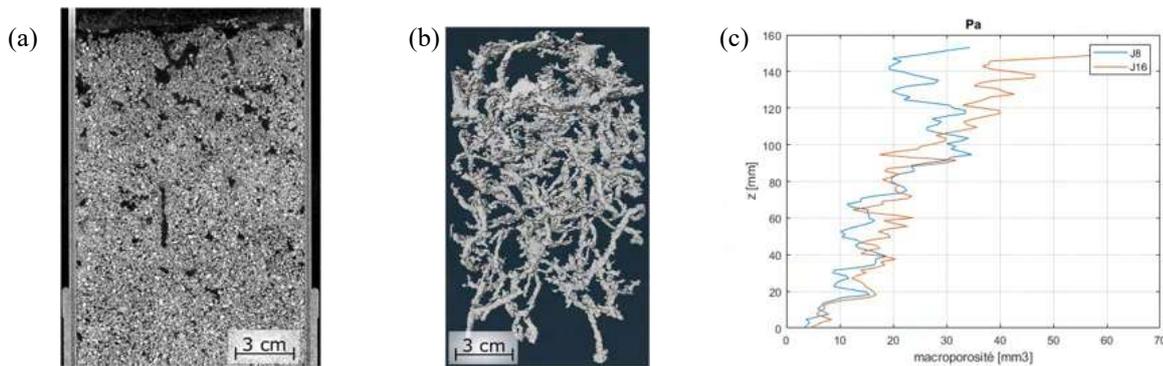


Fig. 2. Exemple d'un réseau de galerie obtenu avec une densité en IOs de 500 g/m^2 (mix de trois espèces : *eisenia fetida*, *eisenia hortensis* et *eisenia andrei*), au bout de 16 jours : (a) coupe tomographique verticale : les galeries apparaissent en noir, le substrat poreux en niveaux de gris, (b) rendu volumique en 3 dimensions du réseau de galeries. (c) Evolution de la macroporosité en fonction de la profondeur dans le même substrat au bout de 8 et 16 jours.

En parallèle, des mesures d'écoulement à travers ces colonnes permettent de déterminer la perméabilité effective du substrat et rendent possible d'estimer la distribution des temps de séjour hydrauliques. Ces grandeurs décrivant le comportement hydraulique des colonnes seront reliées aux caractéristiques décrivant le réseau de galeries par une étude statistique.

Les tests hydrauliques sur les colonnes, sans et avec la présence des IOs durant 16 jours, montrent que les IOs n'ont pas eu d'effet significatif sur la conductivité hydraulique. Celle-ci de l'ordre de 10^{-1} m/s est proche de celle obtenue sur les mésocosmes avec les IOs. Une hypothèse serait donc que la présence des IOs permettrait de conserver une plus forte conductivité hydraulique, notamment avec un plus faible colmatage de surface et des premières couches qui est formé au cours du temps long. La suite de cette étude multi-échelle vise à confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Ce travail a bénéficié d'une aide de la Région Occitanie au titre du « Défi Clé WOC » porté par l'Université de Montpellier.

MOTS-CLES DU THEME MAITRISE DE LA RESSOURCE EN EAU

Traitement, réutilisation

MOTS-CLES LIBRES

Filtres Plantés, Traitement des Eaux Usées, Invertébrés, Conductivité Hydraulique, Approche Multi-échelle.

REFERENCES

Morvannou, A., Forquet, N., Michel, S., Troesch, S., & Molle, P. (2015). Treatment performances of French constructed wetlands: results from a database collected over the last 30 years. *Water Science and Technology*, 71(9), 1333-1339.

Advancing constructed wetland performances through reactive media for agricultural wastewater reuse

Meryem HDIDOU¹, Mohammed Chaker NECIBI¹, Jérôme LABILLE², Azzeddine EL MIDAOUTI¹ et Nicolas ROCHE^{1,2}

¹ International Water Research Institute (IWRI), College of Sustainable Agriculture and Environmental Science (CSAES), Mohammed VI Polytechnic University, Morocco
² Aix-Marseille University, CNRS, IRD, INRAE, Coll France, CEREGE, France

meryem.hdidou@um6p.ma

ABSTRACT

Nowadays, Wastewater treatment and reuse has become primordial for alleviating pressure on water resources and maintaining their sustainability. Constructed wetlands have been recognized as an ecofriendly, cost-effective, and energy-efficient for wastewater treatment particularly in remote areas (HDIDOU, M. 2022). However, their treatment efficiency must be improved to achieve a water quality that meets reuse requirements for agricultural irrigation. The incorporation of adsorbing materials in constructed wetlands has recently gained attention due to their ability to enhance the treatment effectiveness (Dalahmed, S. 2018). These materials can effectively remove a wide range of contaminants such as heavy metals, emerging pollutants, among others, by promoting adsorption, precipitation, complexation, as well as the development of biofilm due to their high specific surface area.

This study aims to investigate the adsorption capacity of various low-cost and locally available materials in Morocco and evaluate their suitability as a substrate for CWs. Batch adsorption experiments were conducted to assess the adsorption capacity of different materials namely: mining residues (MR), clay (RC), pozzolan (POZ) and olive stone biochar (OSB) toward cadmium and copper. Subsequently, combinations of selected materials were used as substrate in vertical constructed wetlands mesocosms treating domestic wastewater. The CW mesocosms operated in batch feeding mode under different hydraulic retention time (24 hours, 48 hours, 72 hours) in order to investigate the combined effect adsorbing materials and hydraulic retention on the treatment efficiency.

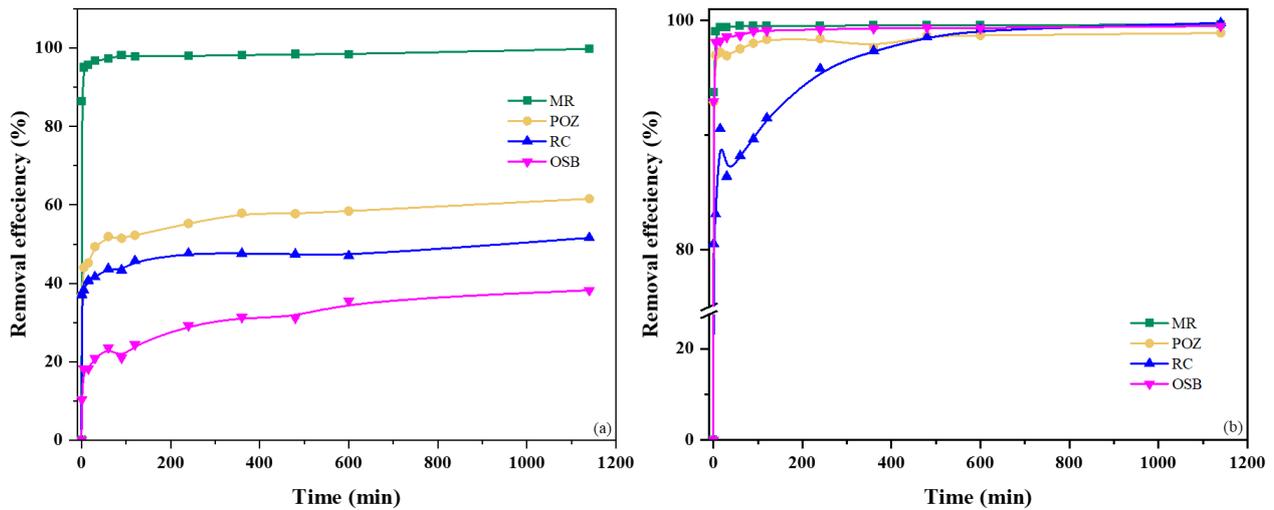
In the batch adsorption experiments, the contact time and initial metal ion concentration were examined and fitted to kinetic and isotherm models, as shown in Fig. 1 and Fig. 2. The results revealed a significant removal efficiency for copper, with all materials achieving removal rates of up to 99% at an initial concentration of 10 mg/l. Meanwhile, mining residues exhibited the highest adsorption capacity for cadmium, achieving a removal rate of up to 98%, followed by pozzolan, clay and finally biochar. These findings indicate that these materials are highly effective as adsorbents and could be used as amendment in constructed wetlands to enhance their performance.

KEYWORDS

Constructed wetland, Wastewater treatment, Wastewater reuse.

FREE KEYWORDS

Adsorption, biochar, heavy metals, reactive media.



FIGURES

Fig. 1. Adsorption kinetics of (a) cadmium and (b) copper onto mining residues, pozzolan, clay and biochar

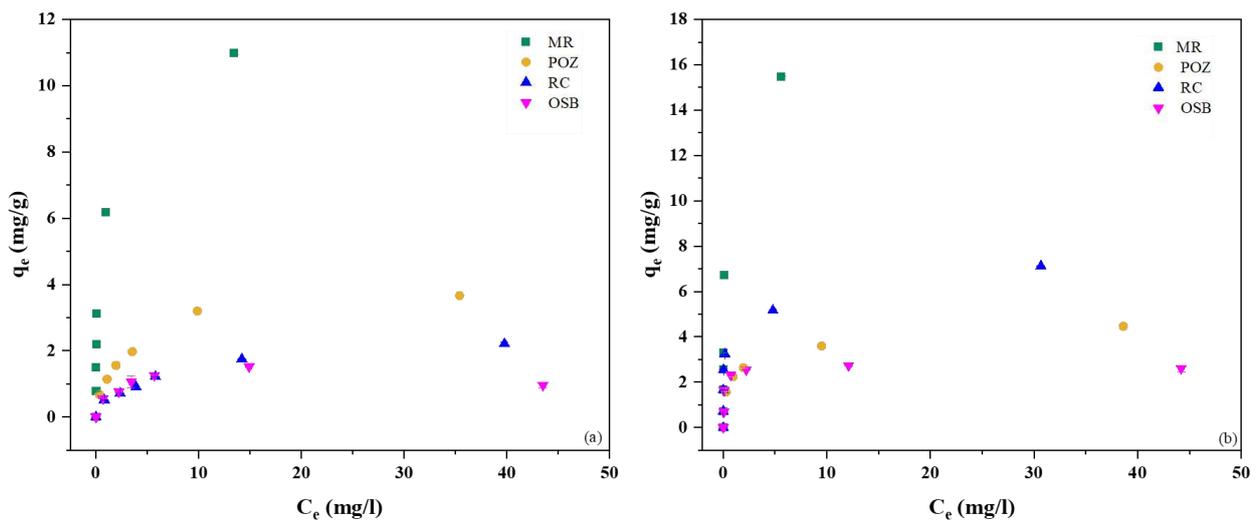


Fig. 2. Adsorption isotherm of (a) cadmium and (b) copper onto mining residues, pozzolan, clay and biochar

REFERENCES

Dalahmed, S., Ahrens, L., Gros, M., Wiberg, K., Pell, M., Potential of biochar filters for onsite sewage treatment: Adsorption and biological degradation of pharmaceuticals in laboratory filters with active, inactive and no biofilm, *Science of the Total Environment* 612 (2018) 192–20, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.178>

Hdidou, M., Necibi, M.C., Labille, J., El Hajjaji, S., Dhiba, D., Chehbouni, A., Roche, N., Potential use of constructed wetland systems for rural sanitation and wastewater reuse in agriculture in the Moroccan context, *Energies* 2022, 15, p. 156, <https://doi.org/10.3390/en15010156>

Conception d'échangeurs de chaleur plus performants : évaluation de l'effet des conditions hydrodynamiques sur la formation de biofilms et leur impact sur le transfert thermique

P. HERBELIN¹, K. ROUDAUT², N. ADOUANI², N. JOURDAN¹ et E. OLMOS²

¹EDF Lab Chatou, EDF R&D, France

²Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS, Université de Lorraine, France

pascaline.herbelin@edf.fr

De nombreux procédés industriels utilisent de l'eau naturelle pour leurs besoins de production afin d'évacuer de l'énergie thermique. L'eau est prélevée dans le milieu naturel (fleuves, rivières ou mers), échauffée dans des échangeurs de chaleur et est *in fine* restituée à l'environnement. Cette eau étant chargée de matières en suspension ainsi que d'espèces chimiques et biologiques, des dépôts se forment au sein des échangeurs de chaleur. Parmi les mécanismes d'encrassement, les couches de biofilms formées à la surface des condenseurs altèrent jusqu'à 50% l'efficacité du transfert thermique. De façon générale, cela représente une perte économique estimée à 1,5 Md€/an en France toutes industries confondues (Chaussemier et al., 2015). Pour des raisons sanitaires, des traitements biocides sont également injectés dans les circuits ; cela conduit à des rejets chimiques dans l'environnement (Hartmann et al., 2014). Rechercher d'autres alternatives pour limiter ces dépôts apparaît alors comme un objectif incontournable d'un point de vue énergétique, économique et environnemental afin d'améliorer la performance thermique des circuits tout en préservant l'environnement alors que le réchauffement climatique conduit à une tension accrue sur la ressource en eau et sa qualité.

De nombreux travaux décrivent : les effets des conditions hydrodynamiques sur le développement et la structure de biofilms (contrainte de cisaillement en paroi ; Perrin, 2018), des modèles de développement de biofilms (Horn, 2014) et la résistance des biofilms à la diffusion des biocides (Toyofuku, 2016). Des travaux traitent également des biofilms se formant dans les échangeurs de chaleur (Azeredo, 2017 ; Jourdan, 2023) et de géométries innovantes.

Réduire le bio-encrassement par le contrôle des contraintes de cisaillement semble une alternative pour limiter les injections de biocides et les rejets associés dans l'environnement ainsi que pour améliorer le transfert thermique. Toutefois, à notre connaissance, la littérature ne fait état d'aucune étude couplant l'effet des contraintes de cisaillement sur la structure de biofilms (épaisseur, cohésion, rugosité) et sur la qualité des transferts thermiques dans les échangeurs de chaleur. Le projet engagé par EDF et le LRGP depuis 2020 est dans ce sens innovant et vise à établir un modèle phénoménologique (local) décrivant l'ensemble des phénomènes biologiques, thermiques et hydrodynamiques dans les échangeurs de chaleur de circuits de refroidissement, à partir de résultats expérimentaux.

Pour cela, une première étude a permis de concevoir et dimensionner un banc d'essais représentatif de pratiques industrielles en échange de chaleur (eau naturelle, contraintes de cisaillement, régime d'écoulement, matériaux, géométrie, chauffage). Pour mesurer l'impact du biofilm sur les flux de chaleur échangés, le banc d'essais est alimenté en eau de rivière. Un système de régulation de débit permet de reproduire la gamme de contraintes de cisaillement représentative des conditions hydrodynamiques dans des tubes de condenseur industriels (quelques dizaines de Pa). La paroi inférieure de la chambre de flux est chauffée afin de reproduire le transfert thermique en paroi d'un tube de condenseur. Un suivi en ligne du profil de température du liquide dans la chambre de flux permet de suivre l'augmentation de la température dans l'eau. Une technologie innovante de visualisation permet de suivre localement et en ligne l'évolution des biofilms et de mesurer leur épaisseur, ainsi que le taux de recouvrement de la paroi. La croissance du biofilm peut également être suivie à l'échelle du système grâce à la mesure en ligne de la perte de charge dans la cellule de flux.

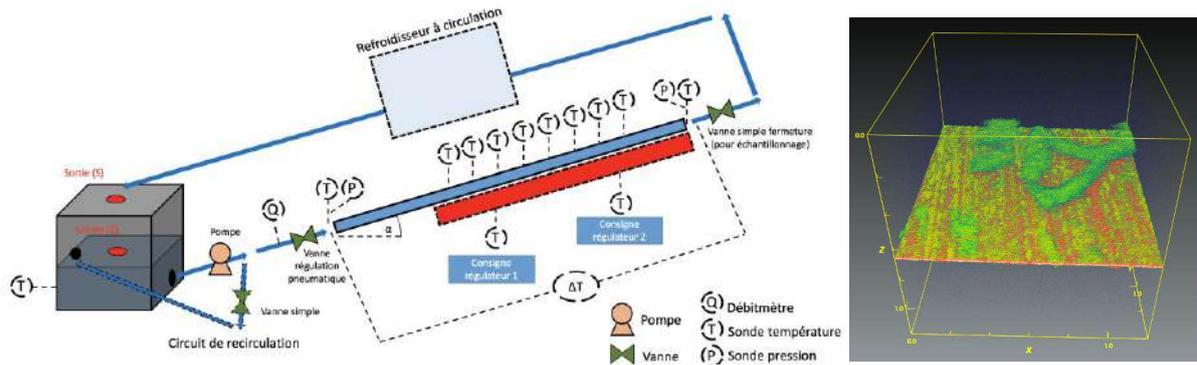


Figure 1. Schéma du banc d'essais (gauche) et exemple de visualisation des biofilms en ligne par microscopie (droite)

Des essais en eau de Seine avec différentes conditions hydrodynamiques ont permis de mesurer les caractéristiques du biofilm (épaisseur, taux de recouvrement de la surface, biovolume) et du transfert thermique en fonction du temps. La Fig. 2 présente l'évolution du biovolume (volume total de biofilm tenant compte du taux de recouvrement et de l'épaisseur moyenne locale) et de la température d'échauffement de l'eau (ΔT) pour une contrainte de cisaillement de 5 Pa et une température d'eau en entrée de 15°C. Il est possible d'observer une corrélation entre le développement du biofilm et l'impact sur le transfert thermique et donc sur l'échauffement de l'eau dans la chambre de flux. La réduction de l'échauffement de l'eau (0,7°C) traduit une résistance provoquée par le biofilm en paroi du canal réduisant le transfert thermique. D'autres campagnes d'essais ont montré un développement de biofilm moins important pour des contraintes de cisaillement plus élevées avec en conséquence une moindre réduction du transfert thermique.

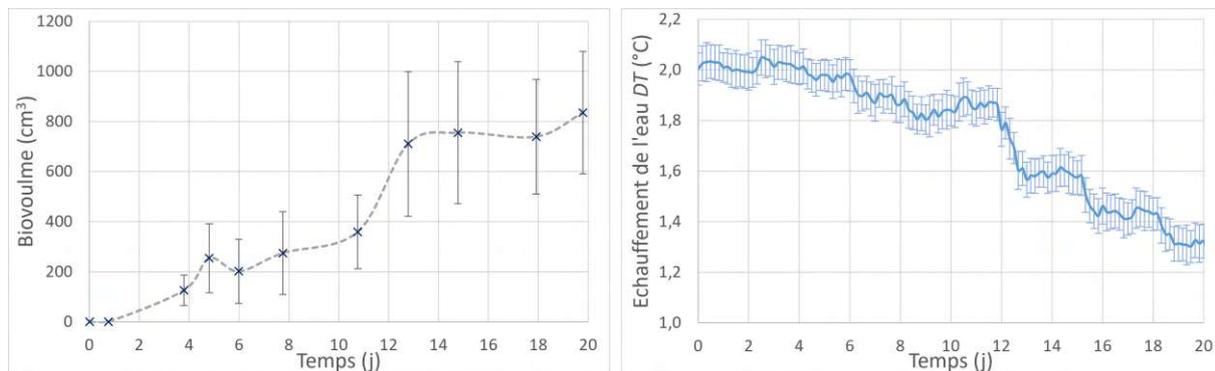


Figure 2 : Évolution du biovolume et de la différence de température entrée-sortie du banc en fonction du temps (5 Pa, 15°C)

Les résultats des essais réalisés et à venir nous permettront de proposer un modèle phénoménologique original visant à évaluer l'effet du biofilm sur le transfert thermique en couplant transfert thermique, transfert de matières, contraintes hydrodynamiques et cinétiques biologiques. Il permettra également d'étudier la conception de nouvelles géométries d'échangeurs de chaleur produisant un biofilm altérant le moins possible les transferts thermiques. L'étude devra permettre d'évaluer les performances thermiques mais également les coûts et l'impact environnemental pour différents cas d'usage.

Références bibliographiques

- Azeredo, J. et al., *Critical reviews in microbiology* 43(3): 313–351, 2017.
 Chaussemier, M. et al., *Desalination* 356: 47–55, 2015.
 Hartmann P. et al., *Centrales Nucléaires et Environnement*. ISBN 978-2759809134, EDF, 2014.
 Horn H. and S. Lackner, *Advances in Biochemical Engineering /Biotechnology* 146: 53–76, 2014.
 Jourdan, N. et al., *Chemical Engineering & Technology* 46(6): 1140-1148, 2023.
 Perrin, A. et al., *Biofouling* 34: 368–77, 2018.
 Toyofuku M. et al., *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* 80(1): 7-12, 2016.

Voies de conversion du phosphore lors de la liquéfaction hydrothermale du digestat des boues de station d'épuration

Antonello TANGREDI¹, Cristian BARCA¹, Jean-Henry FERRASSE¹ et Olivier BOUTIN¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, M2P2, France

antonello.tangredi@univ-amu.fr

RESUME

Le phosphore (P) est un nutriment crucial pour l'agriculture et la production alimentaire. Actuellement, la production d'engrais à base de P dépend largement de l'extraction non durable des gisements naturels (par Zhu, Y et al. en 2022). Les boues de station d'épuration (STEP) représentent une source renouvelable de P qui peut être valorisée pour la production d'engrais. Au cours des dernières années, un nombre croissant de recherches s'est intéressé à l'application des traitements hydrothermaux sur différents types de biomasses, y compris les boues de STEP. Plusieurs recherches ont porté sur la valorisation énergétique, la production et la caractérisation des bio-carburants, alors que moins d'études ont mis l'accent sur la valorisation de la fraction minérale. Une compréhension complète des principales voies de conversion du P au cours des traitements hydrothermaux permettrait de développer un procédé optimal intégrant la production de biocarburants et la récupération de la fraction minérale. La conversion et la spéciation du P dans les sous-produits hydrothermaux ont été caractérisées par plusieurs travaux, en particulier en ce qui concerne la carbonisation hydrothermale (180°C-280°C). Cependant, moins d'informations sont disponibles pour les traitements à haute température (supérieure à 280°C, liquéfaction et gazéification) (par Tangredi, A et al. en 2023). Par ailleurs, les principales voies de conversion du P lors de la liquéfaction sont encore mal comprises.

Dans ce travail, des expériences de liquéfaction hydrothermale d'un digestat de boues de STEP collecté à la station d'épuration d'Aix-La Pioline (Aix-en-Provence, France) (175000 équivalent habitant) ont été réalisées pour étudier l'effet de différents paramètres du procédé sur la spéciation du P et sur les caractéristiques des sous-produits. Un plan d'expérience complet a été réalisé pour quantifier l'influence des différents paramètres : les expériences de liquéfaction ont été réalisées dans un réacteur discontinu de 0,2 L à différentes températures (de 250 à 350 °C) et durées de palier de température (de 5 à 45 min) et à pression constante (18 MPa). Les sous-produits liquides et solides ont été séparés par centrifugation et caractérisés pour déterminer la composition élémentaire par analyse ICP-MS et OES (P, Ca, Fe, Al, Mg, K). La méthode SMT (Standards Measurements and Testing) (par Ruban, V et al. en 2001) a été utilisée pour caractériser la spéciation du P dans le produit solide.

Les premiers résultats expérimentaux indiquent que la température est le paramètre qui affecte le plus les caractéristiques des sous-produits. Le facteur de sévérité de Ruyter (par Ruyter, H P en 1982), défini par l'équation 1, a été utilisé pour évaluer l'effet combiné de la température T (K) et du temps de réaction t (s) sur les propriétés du produit et sur les voies de conversion du P.

$$f(T, t) = 50 t^{0.2} e^{-\frac{3500}{T}} \quad (1)$$

Les résultats montrent une corrélation entre la sévérité f(T,t) et la précipitation du P soluble dans le sous-produit solide (Fig. 1) : à 300 °C et 350 °C, un temps de réaction plus long entraîne une quantité de P plus faible dans le produit liquide et une teneur plus élevée en P dans le produit solide, tandis qu'à 250 °C, des temps de réaction plus longs entraînent une augmentation de la concentration de P soluble dans le produit liquide. Ces observations pourraient être expliquées par la minéralisation du P organique présent dans la phase solide et par la dissolution de certaines espèces de P inorganique. Les premiers résultats montrent également que une augmentation de la sévérité f(T,t) a été corrélée à une réduction de la fraction de P inorganique liée au Fe et à l'Al, et à une augmentation de la fraction de P inorganique liée au Ca.

D'autres recherches sont en cours pour mieux clarifier le rôle du rapport molaire Ca/P sur la conversion du P. Ces résultats permettront d'identifier les paramètres opératoires du procédé de liquéfaction les plus adaptées pour récupérer des sous-produits riches en phosphate de Ca pouvant être valorisés comme engrais.

Remerciements : Ce travail est soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche, France (ANR) pour le projet D2LIFE sous le numéro de référence ANR-21-CE43-0013-01.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, réutilisation, valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

Boues de station d'épuration, récupération du phosphore, traitement hydrothermal, procédé thermochimique.

FIGURES

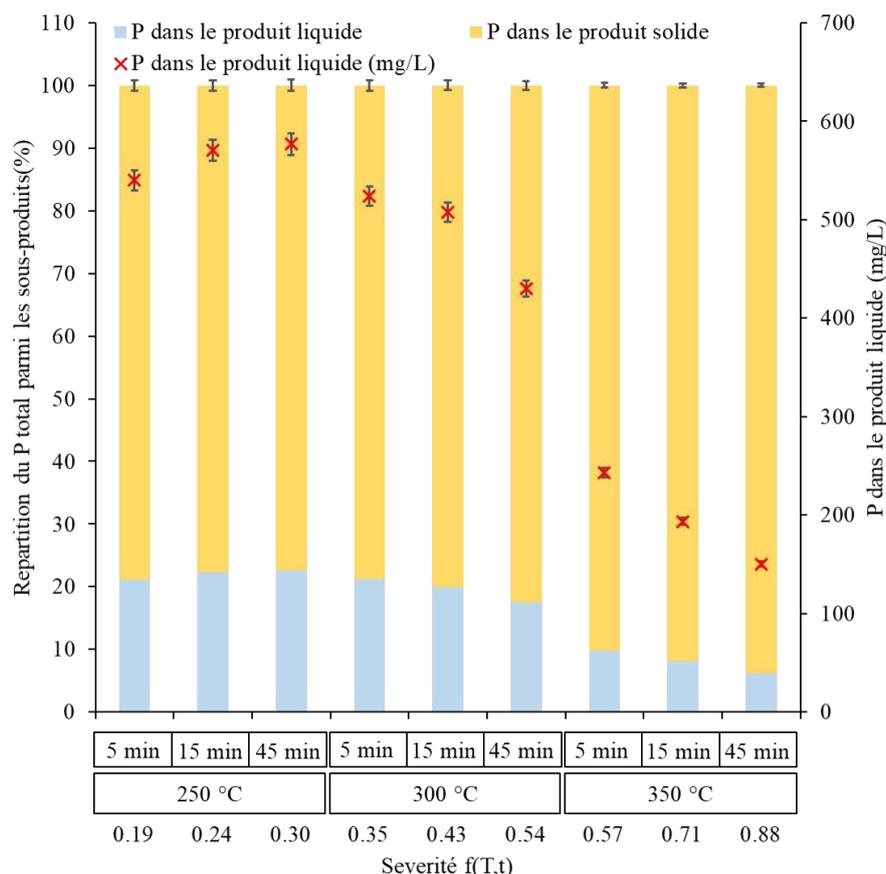


Fig. 1. Phosphore (P) dans le produit liquide exprimé en mg/L (X) et répartition du P dans les sous-produits : produit liquide (■) et produit solide (■) en fonction de la sévérité (équation 1).

RÉFÉRENCES

Zhu, Y., Zhai, Y., Li, S., Liu, X., Wang, B., Liu, X., Fan, Y., Shi, H., Li, C., Zhu, Y., 2022, Thermal treatment of sewage sludge: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability-predicting of phosphorus, *Chemosphere*, 291, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133053>

Tangredi, A., Barca, C., Ferrasse, J.H., Boutin, O., 2023, Effect of process parameters on phosphorus conversion pathways during hydrothermal treatment of sewage sludge: A review, *Chemical Engineering Journal*, 463, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142342>

Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., Quevauviller, Ph., Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments - A synthesis of recent works, 2001, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370, <https://doi.org/10.1007/s002160100753>

Ruyter, H.P., Coalification model, 1982, *Fuel*, 61, [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90017-5)

Congélation d'eau à partir d'une solution saline : simulation de la croissance de la glace par la méthode du champ de phase

Xiaoqian HUANG¹, Aurélie GALFRE¹, Françoise COUENNE¹ et Claudia COGNE¹

¹Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP), UMR CNRS 5007, Université de Lyon

aurelie.galfre@univ-lyon1.fr

RESUME

La congélation est une technique de séparation physique utilisée dans les industries alimentaire, pharmaceutique et pour le traitement de l'eau polluée connue pour son aptitude à séparer des molécules thermosensibles et son efficacité énergétique (par Htira et al en 2016). Elle consiste à solidifier l'eau présente dans une solution pour séparer le composé solubilisé de son solvant. La solution polluée est sur-refroidie jusqu'à former de la glace, majoritairement constituée d'eau pure et de quelques impuretés. Dans le cas de la congélation sur paroi froide, la glace se forme uniquement sur un doigt de gant refroidi pour faciliter la séparation de la phase solide et de la phase liquide résiduelle. Le soluté se concentre principalement dans la phase aqueuse résiduelle. Le projet ANR WATERSAFE (ANR-20-CE04-0002) a pour objectif d'améliorer les performances du procédé de congélation sur paroi froide, procédé peu développé à l'échelle industrielle en raison d'un faible rendement et de la présence d'impuretés dans la phase solide. Pour cela, une étude d'intensification de procédés est réalisée, mêlant à la fois : i) des aspects expérimentaux avec la mise au point d'un nouveau pilote expérimental équipé d'une caméra optique off line permettant d'observer finement le faciès du front de glace formée sur le doigt de gant ; ii) une nouvelle façon de simuler la croissance dynamique de la glace prenant en compte la morphologie dendritique caractéristique de la glace (par Galfré et al en 2023). C'est sur ce dernier élément que se focalisera cette communication.

Notre étude vise à développer un modèle dynamique innovant et consistant thermodynamiquement basé sur la méthode de champ de phase (PFM) pour simuler la solidification non isotherme axisymétrique en 2D de l'eau à partir d'une solution d'électrolyte synthétique (mélange eau/NaCl). Elle se distingue des méthodes traditionnelles de modélisation du Génie des Procédés car la méthode PFM excelle pour résoudre les problèmes de suivi d'interfaces lors des transitions de phase, telles que la solidification (par Galfré et al. en 2023). Dans le cas d'une solution saline, peu d'études sont présentes dans la littérature. Les travaux de Guardi et al. en 2003, puis de Yuan et al. en 2020, ont réussi à appliquer le modèle PFM en introduisant de manière simplifiée la thermodynamique du mélange eau/NaCl (solution idéale). Les résultats montrent cependant une glace qui contient du sel ce qui n'est pas thermodynamiquement cohérent. Pour éviter la présence de soluté dans la phase solide et avoir une consistance thermodynamique, le modèle proposé ici utilise un pseudo constituant et la méthode de CALPHAD (par Chen et al. en 2021) pour introduire les propriétés thermodynamiques du mélange dans le modèle. Les variables (paramètre d'ordre φ , fraction molaire x_B en sel, température T) sont définies sur tout l'espace et varient de manière continue au travers d'interfaces diffuses. Le paramètre d'ordre, φ , égal à 1 dans la phase solide et 0 dans la phase liquide, permet de suivre l'évolution de l'interface par l'intermédiaire de l'équation d'Allen Cahn (Eq. 1) :

$$\frac{d\varphi}{dt} = -M_\varphi \frac{\delta G}{\delta \varphi} \quad \text{Eq. 1}$$

M_φ (J.s)⁻¹ est un coefficient de mobilité d'interface, G (J) est la fonction d'énergie de Gibbs du système hétérogène selon l'équation 2 :

$$G = \int \left[g(T, \varphi, x_B) - \frac{\epsilon_\varphi^2}{2} |\nabla \varphi|^2 \right] dV \quad \text{Eq. 2}$$

$g(T, \varphi, x_B)$ est la densité d'énergie (J/m³) selon l'Eq. 3.

$$g(T, \varphi, x_B) = g^S(T, x_B^S) + h(\varphi) \left(g^L(T, x_B^L) - g^S(T, x_B^S) \right) + w p(\varphi) \quad \text{Eq. 3}$$

$g(T, \varphi, x_B)$ comprend la densité d'énergie de chaque phase (g^S and g^L) ; w (J/m³) est la barrière d'énergie entre les deux phases; $h(\varphi)$ et $p(\varphi)$ sont des fonctions polynomiales qui permettent d'assurer des minimums locaux pour chaque phase. g^S et g^L sont construites avec la méthode de CALPHAD pour représenter correctement les propriétés thermodynamiques de chaque phase et en utilisant un pseudo constituant pour le

sel. Le second terme de l'équation 2 représente le gradient d'énergie à l'interface au travers du paramètre ϵ_{φ}^2 , fonction de la tension interfaciale glace/eau saline. Les équations de conservation d'énergie (Eq 4) et de matière (Eq 5) complètent le modèle.

$$\frac{\partial x_B}{v_m \partial t} = -\nabla \cdot J_B = \nabla \cdot M_B \nabla \frac{\delta G}{\delta x_B} \quad \text{Eq.4} ; \quad \frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \cdot J_e = \nabla \cdot \lambda \nabla T \quad \text{Eq.5}$$

$e(T, \varphi, x_B)$ (J/m^3) est la densité d'énergie interne, construite comme la fonction g , J_B ($\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$) and J_e (W.m^{-2}) sont des densités de flux de matière et d'énergie respectivement. M_B ($\text{mol}^2.(\text{J.s.m})^{-1}$) est le coefficient de mobilité de B. Les résultats de la simulation montrent avec succès une glace sans sel avec une structure hexagonal comprenant des dendrites caractéristiques du faciès de la glace (Fig 2.a, b, c). Le sel s'accumule entre les dendrites primaires et secondaires (Fig 2.d) et limite la vitesse de croissance de la glace. Sur une paroi (Fig 1. e,f,g), les mêmes tendances sont observées et montrent l'intérêt de la méthode pour simuler un front de glace en croissance sur une paroi. Ces résultats sont cohérents avec la littérature et les observations expérimentales.

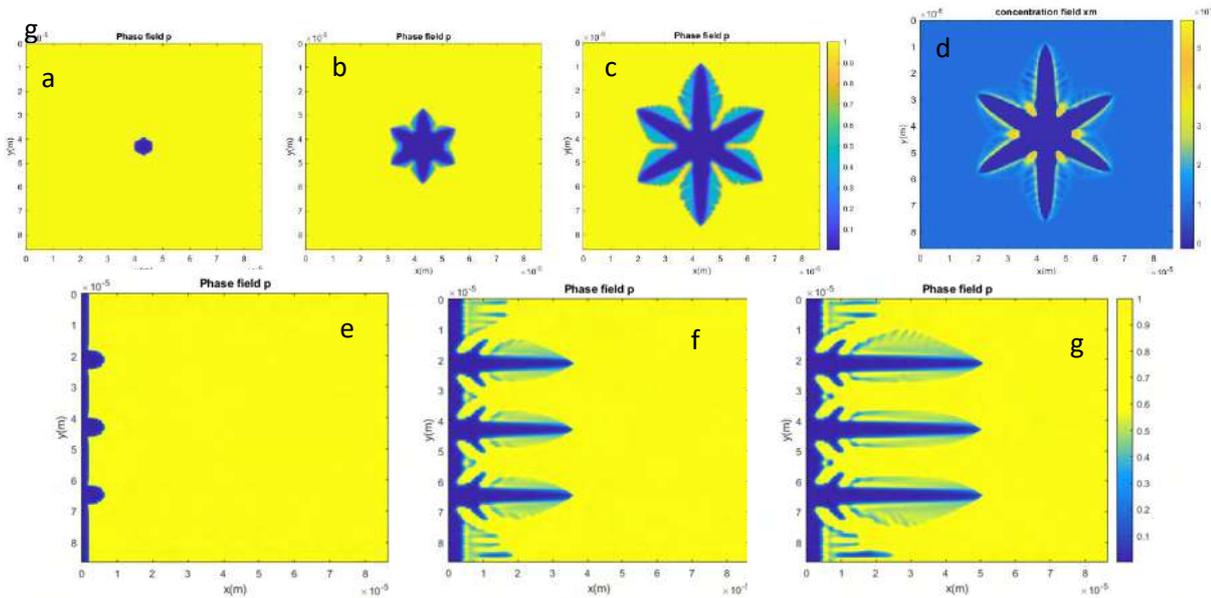


Fig. 1. Résultats de simulation : clichés φ (a, b, c, e, f, g), x_B (d) à plusieurs instants t de croissance pour un cristal au centre (a,b,c) et au bord (e,f,g)

MOTS-CLES DU THEME

Traitement – potabilisation – procédés économes en eau

MOTS-CLES LIBRES

Solidification, « phase field », mélange binaire, méthode CALPHAD

RÉFÉRENCES

- Galfré, A., Huang X., Couenne F., and Cogné C., 2023, The phase field method-From fundamentals to practical applications in crystal growth, *Journal of Crystal Growth*, 620, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2023.127334>
- Htira T., Cogné C., Gagnière E., and Mangin D., 2016, Determination of the Solid–Liquid Phase Diagram of the Binary System Propionic Acid/Water, *J. Chem. Eng. Data*, 61(2):806–812, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00632>
- Grandi, D., 2013. A phase field approach to solidification and solute separation in water solutions. *Z. Angew. Math. Phys.* 64 :1611–1624. <https://doi.org/10.1007/s00033-013-0301-9>
- Yuan, H., Sun, K., Wang, K., Zhang, J., Zhang, Z., Zhang, L., Li, S., Li, Y., 2020. Ice crystal growth in the freezing desalination process of binary water-NaCl system. *Desalination* 496 : 114-737. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114737>
- Chen, Q., Zhang, L., Tang, S., Liang, C., Ma, Y. and Liu, W., 2021. Examination of dendritic growth and microsegregation during solidification of Al–Li binary alloy using the phase-field simulation coupling CALPHAD data. *Calphad*, 74:102-271. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102271>

Produire des biopolymères à partir des eaux usées : la conduite des bioréacteurs au service d'une sélection microbienne fonctionnelle.

Etienne PAUL¹, Yolaine BESSIERE¹, Yoan PECHAUD², Sidonie DURIEUX¹ et Mathieu SPERANDIO¹

¹ *Toulouse Biotechnology Institute (TBI), Université de Toulouse, INSA, INRAE, CNRS, France*

² *Université Gustave Eiffel, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (EA 4508), France*

paul@insa-toulouse.fr

RESUME

Le traitement des eaux usées connaît actuellement un changement de paradigme avec la volonté de considérer ces eaux et leur contenu comme des ressources et non plus uniquement comme des pollutions. Nous nous intéressons dans ce travail à la conversion des matières organiques en biopolymères (polysaccharides). Ces biopolymères deviennent de plus en plus attractifs pour la production de produits et matériaux, de base et de spécialités. Le flux de matière organique d'une station d'un million d'équivalent habitant peut permettre une production de plusieurs milliers de tonnes de polymère par an, équivalent à la production mondiale d'alginate. Un produit, Kaumera Nereda® Gum, proposé par la société Royal Haskoning DHV, est déjà extrait de boues granulaires dans une première unité de production à grande échelle à Zutphen (Pays-Bas).

Les polysaccharides ont des propriétés diverses selon leur nature et structure chimique. Ils peuvent contrôler la viscosité d'un liquide, stabiliser une émulsion, être filmogènes, gélifiants, avoir un fort potentiel de rétention d'eau, L'utilisation des ressources d'une eau usée fait appel à la mise en œuvre de consortia de microorganismes naturels en culture mixte ouverte. Dès lors, il est nécessaire de maîtriser la sélection et l'enrichissement de certaines populations microbiennes pour orienter l'utilisation de la matière organique vers la production d'exopolysaccharides tout en préservant les fonctions de traitement des pollutions carbonées, azotées et phosphorées. Les récents progrès réalisés sur la compréhension des cultures de consortia microbiens (CM) pour la production d'exopolysaccharides à partir des eaux usées permet d'envisager des productions à grande échelle des polysaccharides. De nombreux facteurs peuvent être pris en compte pour la sélection d'un CM dans un réacteur ouvert (Fig. 1).

En prenant un exemple de la production d'exopolysaccharides, le travail présenté vise à montrer, comment contrôler la sélection d'un CM producteur d'un polymère par la maîtrise des conditions opératoires des réacteurs et des facteurs environnant les cellules. La présentation a vocation à apporter un cadre théorique sur les concepts de sélection microbienne avec production d'un produit de type biopolymère.

Lors du traitement des eaux usées, la densification des agrégats biologiques permet de transformer des floccs en granules, plus denses et qui génèrent des niches écologiques variées (aérobie, anoxique et anaérobie). Cette granulation provient d'une accumulation de biopolymères extracellulaires gélifiants appelés (EPS). Elle permet de réduire très notablement les volumes des procédés et les besoins en énergie et donc l'impact climatique de la station. L'extraction et la valorisation de ces EPS est visée pour les propriétés de gélifiant.

La formation des boues granulaires (AGS) riche en EPS dépend de plusieurs facteurs principaux qu'il faut gérer simultanément (van Dijk *et al.* 2022) (Fig. 2).

- (i) Stockage du carbone pour favoriser les microorganismes producteurs d'EPS. Le premier facteur est la capacité à sélectionner les bactéries hétérotrophes à croissance lente au détriment des bactéries à croissance rapide. Cette sélection peut être réalisée par la mise en œuvre d'un régime Feast/Famine impliquant une séquence entre phases anaérobie/aérobie (ou anoxique). Les sources de carbone facilement biodégradables sont consommées en anaérobie et converties en PHA intracellulaires. Les composés de stockage sont ensuite utilisés dans la phase aérobie (anoxique) pour la croissance uniquement des cellules stockeuses. Les microorganismes à croissance lente, productrices d'EPS, surpassent les hétérotrophes aérobies stricts à croissance rapide parce qu'ils possèdent une forte affinité pour les AGV et une capacité unique à capturer le carbone soluble dans la phase anaérobie.
- (ii) Favoriser les gradients de concentration élevés. Une concentration élevée dans le liquide entourant les granules permet d'alimenter le cœur du granule. Ainsi, une stratégie d'alimentation de substrat à forte concentration (alimentation séquentielle) améliore la qualité de la granulation.
- (iii) Dissocier les temps de séjour entre les granules et les floccs pour éliminer sélectivement les floccs. Etant donné les différences importantes de vitesse de sédimentation, une décantation rapide permet de séparer les floccs qui restent dans le surnageant des AGS qui s'accumulent au fond du réacteur. Une purge sélective des floccs peut donc avoir lieu.

- (iv) Des contraintes de cisaillement et une hydrodynamique optimisées. La géométrie du réacteur optimale sera un rapport hauteur / diamètre élevé et des vitesses d'air ascendantes > 1,2 cm/s.
 - (v) L'influence de la charge massique sur l'accumulation des EPS est également importante.
- On constate que la sélection microbienne nous impose de gouverner non seulement des paramètres à l'échelle locale mais également à l'échelle du procédé. Il reste de nombreux aspects à élucider dans cette production d'EPS et notamment comment peut-on favoriser les polysaccharides d'intérêt et influencer leur structure.

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie, bio procédés, Traitement.

MOTS-CLES LIBRES

Traitement et valorisation des eaux usées, production de biopolymères, agrégats biologiques, sélection microbienne

FIGURES

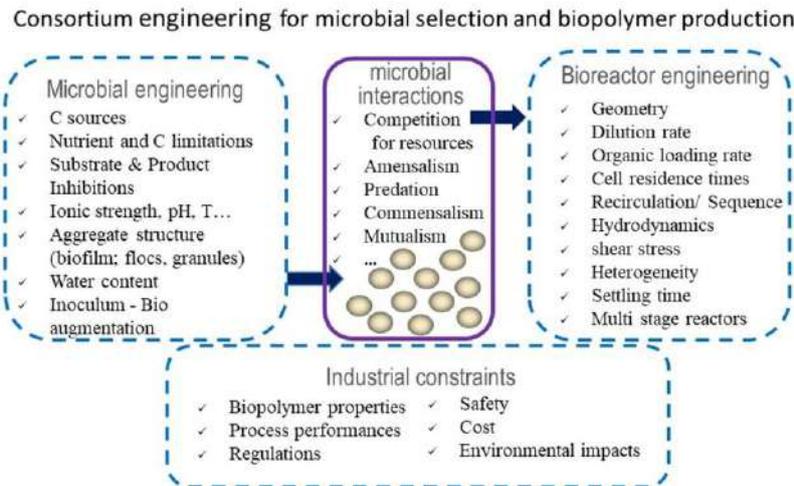


Fig. 1. Paramètres à prendre en compte pour le pilotage de la communauté microbienne

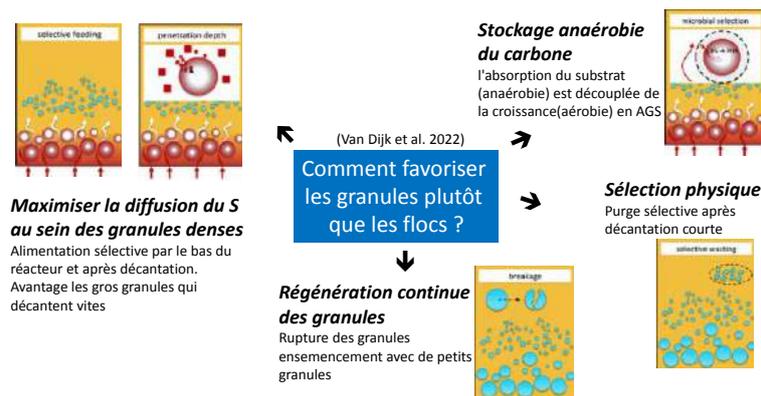


Fig. 2. Principes de sélection des producteurs d'EPS dans le système à boues granulaires aérobies

RÉFÉRENCES

van Dijk, E., Haaksman, V., van Loosdrecht M., Pronk M., *On the mechanisms for aerobic granulation - model based evaluation*, Water Research 216, 2022, 118365

Modélisation de la génération des produits de transformation de la carbamazépine dans divers procédés d'oxydation

Jeanne TROGNON¹, Jean-Marc Choubert² et Claire ALBASI¹

¹ Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

² INRAE UR REVERSAAL, France

jeanne.trognon@toulouse-inp.fr

RESUME

La carbamazépine (CBZ) est un médicament anticonvulsif utilisé dans le traitement de l'épilepsie, des troubles bipolaires et de la névralgie du trijumeau. Ce médicament est l'un des plus détectés dans les rejets domestiques et hospitaliers, et dans les eaux de surface, même éloignées de l'activité humaine (Wilkinson et al., 2022). La CBZ traverse les stations d'épuration conventionnelles (abattement < 25%). D'autre part, elle est connue pour sa toxicité sur les organismes aquatiques (algues vertes, daphnies, poissons (ECOSAR, 2022)). Les procédés de traitement oxydatifs sont une solution technologique pour réduire les rejets en CBZ vers l'environnement (Mathon et al., 2017). Cependant, ils conduisent à de nombreux produits de transformation (PTs) aux propriétés et structures variées, mais encore mal identifiées, avec une multitude de voies réactionnelles impliquées (Bonnot et al., 2022). Par conséquent, le comportement des PTs est mal connu et les maîtriser est une action complexe. Grâce aux progrès réalisés pour la quantification des MPs, les prédictions des modèles numériques peuvent être utilisées pour l'évaluation des risques et la conception des procédés (Delli Compagni et al., 2020). La modélisation de ces procédés oxydatifs est actuellement en pleine évolution pour, à terme, prédire l'apparition de PTs et leurs concentrations. Ce travail vise à améliorer les connaissances sur la nature et la dynamique de la CBZ et ses PTs. L'objectif est d'identifier et de modéliser les voies de transformation de la CBZ dans divers procédés d'oxydation et d'améliorer les connaissances sur ses PTs.

Ce projet est basé sur :

- une étude approfondie de la littérature de plus de 80 articles publiés entre 2000 et 2022 (concentrations, abattement, PTs), traités avec les logiciels RStudio et Gephi ;
- Le développement d'un modèle numérique développé sous Python, basé sur un bilan matière et des cinétiques de formation et dégradation, afin de prévoir les concentrations en PTs à partir des concentrations en CBZ mesurées et des conditions de fonctionnement. Le calage des paramètres a été réalisé à l'aide de 4 jeux de données (Tableau 1), publiés dans la littérature (photocatalyse au TiO₂, UV-Cl, et UV-H₂O₂).

Tableau 1: Principales caractéristiques des jeux de données de la littérature (NC : non communiqué).

Référence	Procédé	[CBZ] ₀ (μM)	pH	[oxidant]	UV λ (nm)	Time (min)	k _{CBZ} (min ⁻¹)	TPs	Data for the TPs
Jelic et al., 2013	UV/ TiO ₂	42.3	NC	100 mg/L	350- 400	120	0.0175	4	Aire de pic normalisée A _{TPs} /A _{CBZ}
Suara et al., 2022	UV/Cl	42.3	6.0	10 mg/L	254	10	NC	2	[TPs]
Pan et al., 2017	UV/Cl	2.1	7.0	5 mg/L	253.7	15	0.312	4	[TPs]
Lu & Hu, 2019	UV/ H ₂ O ₂	169	5.8	3 g/L	253.7	30	NC	5	[TPs]/[CBZ] ₀

Plus de 100 pts issus de la dégradation de la cbz ont été identifiés. Ils ont des propriétés chimiques très différentes (poids moléculaire, pka, logd), ce qui entraîne des mécanismes de résistance à la dégradation spécifiques à chacun. À partir des données de la littérature, nous avons construit un réseau de réactions possibles. Certaines étaient communes à tous les procédés étudiés, les pts primaires qui en résultent sont considérés par conséquent de première importance. En outre, les résultats soulignent la pertinence de l'étude des pts intermédiaires tels que l'acridine et l'acridone. En effet, la grande diversité de ces pts ainsi que la multiplicité des réactions impliquées rendent difficile leur suivi dans le cycle de l'eau et les tps d'intérêt doivent être cibles. De plus, la plupart des pts issus du cbz présentent une toxicité significative sur les organismes aquatiques soulignant l'importance d'améliorer nos connaissances sur ce micropolluant et ses tps.

Concernant le modèle numérique de prévision des concentrations en pts, nous avons conçu un modèle réactionnel unique, a priori indépendant du procédé d'oxydation, impliquant 11 pts. Nous avons obtenu une bonne adéquation des concentrations simulées par le modèle de dégradation du cbz avec les concentrations mesurées ($r^2 > 85\%$). La qualité des simulations varie selon les pts ($14 < r^2 < 98\%$), très probablement en raison de la diversité des mécanismes réactionnels impliqués dans leur formation et des différences de conditions expérimentales des jeux de données disponibles. Enfin, une analyse de sensibilité a révélé certains pts primaires clés pour la qualité du modèle : ep-cbz, 9cho-cbz, 2oh-cbz and 10oh-cbz. Pour poursuivre le développement du modèle il est indispensable de générer des données de concentrations en pts dans divers procédés de traitement de l'eau, ce qui reste un défi en raison du manque d'étalons internes commerciaux. Des données expérimentales sont actuellement en cours d'acquisition et pourraient être disponibles en octobre.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, potabilisation

MOTS-CLES LIBRES

Modélisation, produits de transformation, procédés d'oxydation avancés, carbamazépine

REFERENCES

- Wilkinson J. L., Boxall A. B. A., Kolpin D. W., Leung K. M. Y. et al. (+100), 2022, Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *PNAS* (119).
- United State Environmental Protection Agency, ECOSAR Predictive Model, Last updated on August 8, 2022.
- Mathon B., Coquery M., Miegé C., Penru Y. and Jean-Marc Choubert, 2017, J. M. Removal efficiencies and kinetic rate constants of xenobiotics by ozonation in tertiary treatment. *Water Science and Technology* (75.12), 2727-2746.
- Bonnot K., Benoit P., Mamy L., and Patureau D., 2022, Transformation of PPCPs in the environment: Review of knowledge and classification of pathways according to parent molecule structures. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*.
- Delli Compagni R., Gabrielli M., Polesel F., Turolla A., Trapp S., Vezzaro L., and Antonelli M. *Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection*, Chapter six: Modeling tools for risk management in reclaimed wastewater reuse systems: Focus on contaminants of emerging concern (CECs), 2020.
- Jelic A., Michael I., Achilleos A., Hapeshi E., Lambropoulou D., Perez S., Petrovic M., Fatta-Kassinos D. and Barcelo D., 2013, Transformation products and reaction pathways of carbamazepine during photocatalytic and sonophotocatalytic treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 177–186
- Suara M. A. and Bezares-Cruz J. C., 2022, Synergistic effect of nitrate on UV-chlorine photochemical degradation of carbamazepine. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Pan Y., Cheng S., Yang X., Ren J., Fang J., Shang C., Song W., Lian L., Zhang X., 2017, UV/chlorine treatment of carbamazepine: Transformation products and their formation kinetics. *Water Research* (116), 254-265.
- Lu G. and Hu J., 2019, Effect of alpha-hydroxy acids on transformation products formation and degradation mechanisms of carbamazepine by UV/H₂O₂ process. *Science of the Total Environment* (689), 70–78.

Intégration de solutions basées sur la nature dans les villes : Nice projet et HE D4RUNOFF

Ivan BLANCO-RUBIO¹, Nicolas MORALES PEREIRA¹, Damián AMADOR CABEZALI¹, Enrique LARA CORONA¹, Frank ROGALLA¹, José-Ramón VAZQUEZ PADÍN¹, Esteban SERRANO LEÓN¹ et Zouhayr ARBIB¹

¹Développement durable, FCC Aqualia, Espagne

Esteban.serrano.leon@aqualia.com

RESUME

La surpopulation des villes et les phénomènes météorologiques extrêmes, avec des précipitations et des sécheresses plus prononcées, nécessitent une meilleure gestion de l'eau urbaine, en réduisant la consommation au minimum et en encourageant la réutilisation des eaux pluviales et du ruissellement. Un des problèmes de ces eaux regarde leur potentiel contenu en contaminants émergent (CEC) (composés perturbateurs endocriniens, produits pharmaceutiques, microplastiques...) (Müller et al., 2020) en plus des métaux lourds et autres contaminants.

L'objectif principal des projets H2020 NICE et HE D4RUNOFF est de rechercher des formules basées sur des processus naturels pour obtenir une eau réutilisable dans le cycle urbain, en plus d'atténuer la pollution et le ruissellement et de constituer une partie attrayante et intégrante du paysage urbain. Les solutions basées sur la nature (SbN) sont des technologies durables dont l'intégration dans la gestion de l'eau urbaine est envisagée dans le cadre de la transition vers des systèmes d'eau, d'égouts et de pluie plus durables et circulaires (Atanasova et al., 2021).

Dans le cadre du projet H2020 NICE, le travail technique de 8 partenaires internationaux pour la construction et la validation d'un total de 11 laboratoires urbains dans différents pays présentant des caractéristiques climatiques, géographiques, environnementales et socio-économiques différentes. Plusieurs laboratoires urbains seront construits dans les zones climatiques atlantiques - méditerranéennes (Espagne, Italie, France, Danemark et Pologne), aride (Egypte) et tropicale (Colombie) (Fig. 1). Les pilotes, en plus de fournir des services tels que l'atténuation de la pollution et du ruissellement, aideront à atténuer les risques d'inondation, l'adaptation des villes au changement climatique, la restauration des bassins fluviaux et de la biodiversité et l'augmentation de la disponibilité de l'eau (Boano et al., 2020).

D'autre part, le projet HE D4RUNOFF propose de tester le développement de nouvelles méthodes et capteurs pour la détection des polluants émergents présents dans le ruissellement urbain, ainsi que la conception de SbN combinés à des infrastructures hydrauliques avancées. Les méthodes et outils (Fig. 2) développés dans le projet seront mis en œuvre, testés et validés sur trois sites de démonstration couvrant différents pays d'Europe (Danemark, Espagne, Italie, République Tchèque, Pologne et Égypte).

Les SbN sont des technologies durables dont l'intégration dans les villes présente un grand potentiel pour la gestion du cycle urbain de l'eau, mais leur intégration doit être convenue et étudiée, démontrant leur transférabilité et leur répliquabilité aux niveaux national et européen.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, réutilisation, procédés économes en eau

MOTS-CLES LIBRES

Solutions fondées sur la nature (SbN), Ressource en eau (zones humides artificielles, eaux grises, eaux pluviales et ruissellement urbain), Contaminants émergents (CEC)

FIGURES



Fig. 1. Villes dans lesquelles seront implantés les pilotes NICE

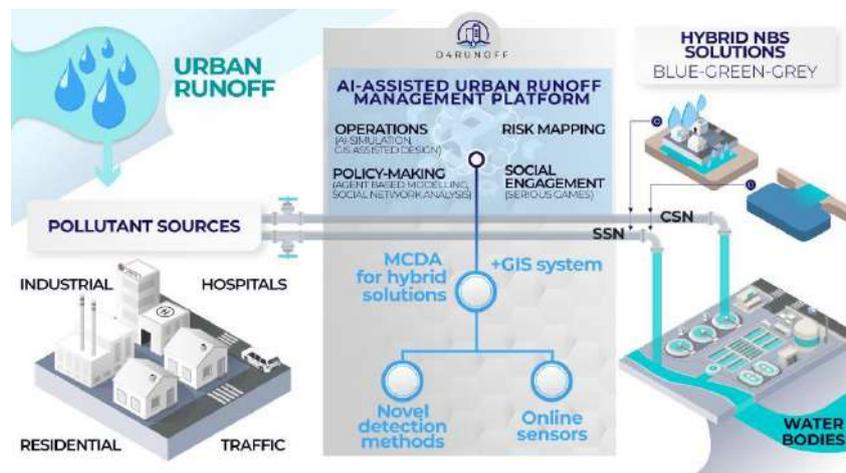


Fig. 2. Schéma explicatif du projet HE D4RUNOFF

RÉFÉRENCES

- Drysdale, D., *An Introduction to Fire Dynamics*, John Wiley and Sons, Chichester, 1985, p. 146.
- McCaffrey, B.J., Quintiere, J.Q. and Harkleroad, M.F., 1981, Estimating Room Temperatures and the Likelihood of Flashover Using Fire Test Data Correlations, *Fire Technology* 17:98-119, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02479583>
- Atanasova, N., Castellar, J. A. C., Pineda-Martos, R., Nika, C. E., Katsou, E., Istenič, D., Pucher, B., Andreucci, M. B., & Langergraber, G. (2021). Nature-Based Solutions and Circularity in Cities. *Circular Economy and Sustainability*, 1(1), 319-332. <https://doi.org/10.1007/s43615-021-00024-1>
- Boano, F., Caruso, A., Costamagna, E., Ridolfi, L., Fiore, S., Demichelis, F., Galvão, A., Pisoeiro, J., Rizzo, A., & Masi, F. (2020). A review of nature-based solutions for greywater treatment: Applications, hydraulic design, and environmental benefits. *Science of The Total Environment*, 711, 134731. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134731>
- Müller, A., Österlund, H., Marsalek, J., and Viklander, M., 2020. The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. *Science of The Total Environment*, 709, 136125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136125>

Modélisation du développement d'agrégats denses : importance de considérer le lien entre la distribution des EPS, les mécanismes de détachement et les propriétés physiques

Y. PECHAUD^{1,2}, N. DERLON³, I. QUEINNEC⁴, Y. BESSIERE¹, E. PAUL¹

¹ TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, France

² Université Gustave Eiffel, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (EA 4508), France ³ EAWAG, Suisse

⁴ CNRS; LAAS, France

Yoan.pechaud@gmail.com

RESUME

Les agrégats biologiques denses sont constitués de micro-organismes qui produisent des substances polymériques extracellulaires (EPS). Ces agrégats biologiques jouent un rôle clé dans les procédés biologiques des stations d'épuration des eaux usées (STEP), mais ils peuvent également avoir des effets négatifs dans les processus industriels, comme dans les tuyaux, les réseaux, les membranes, etc (Derlon et al., 2013; Pechaud et al., 2022). Une meilleure description de la dynamique de la structure du biofilm et de sa composition biochimique est nécessaire pour améliorer la prédiction des capacités d'élimination des polluants ou de récupération des biopolymères ou les performances de traitements chimiques ou biochimiques spécifiques. La présente étude vise à analyser l'influence de limitation nutritionnelle sur la composition des EPS, les propriétés physiques du biofilm et le détachement par une approche de modélisation 1D. Deux types d'EPS sont pris en compte dans le modèle, les protéines et les polysaccharides. Les principales hypothèses sont les suivantes (i) la production de polysaccharides se produit principalement en cas de forte limitation des nutriments et la production de protéines est couplée à la fois au taux d'absorption du substrat et au processus de lyse ; (ii) la porosité locale du biofilm dépend de la composition locale du biofilm. Le détachement volumique et surfacique se produit dans les biofilms et l'amplitude du détachement volumique dépend de la cohésion locale du biofilm et donc de la composition locale des biofilms. Une structure de modèle représentant les interactions entre les différents processus et propriétés des biofilms formés est proposé (Figure 1).

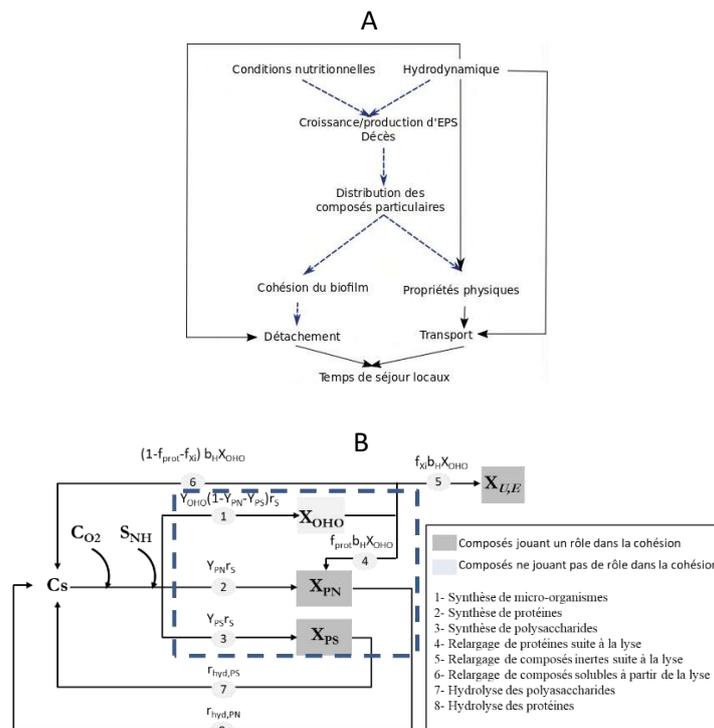


Fig. 1. Représentation schématique du modèle développé (A) et des flux d'électrons (B) (en bleu apparaissent les principaux apports innovants du travail).

La structure du modèle nous permet de rendre compte des tendances observées à l'échelle mésoscopique avec: une distribution plus marquée de composition biochimique, de la porosité et de la densité dans l'épaisseur du biofilm avec la maturation des biofilms, avec des valeurs dans la gamme de celles rencontrées dans la littérature (Figure 2) (Aqeel et al., 2019; McSwain et al., 2005). De plus, le modèle permet de représenter qualitativement une distribution de la composition biochimique avec un ratio protéines/polysaccharides plus important dans les couches basales que dans les couches superficielles. Ceci pouvant s'expliquer notamment par un taux de décès plus important dans les couches basales générant un flux de protéines plus important. De plus, il permet de rendre compte de la porosité plus importante des biofilms développés sous fortes limitations nutritionnelles ainsi qu'une amplitude des phénomènes de détachement volumique plus important (Figure 2).

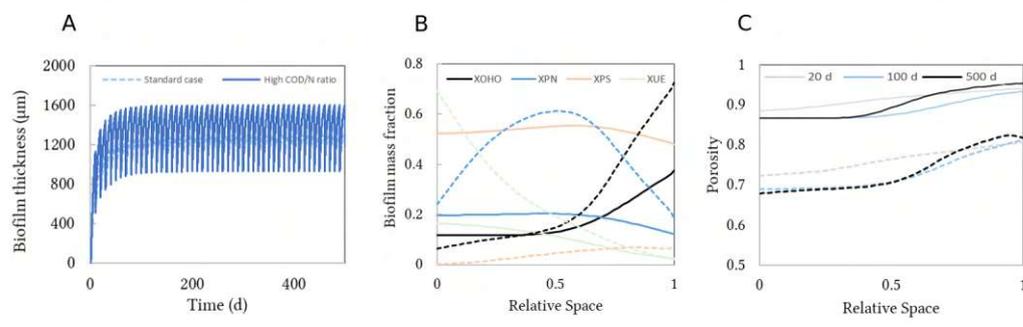


Fig. 2. A. Dynamique de l'épaisseur du biofilm. B. Distribution des fractions particulières à l'état pseudo-stationnaire. C. Distribution de la porosité du biofilm. Pour le cas standard (DCO/N=20) (---) et pour le cas DCO/N=70 (—).

Ce modèle pourrait constituer un outil de décision pertinent pour le choix des traitements enzymatiques appropriés dans le cadre du contrôle des biofilms négatifs. D'après nos résultats, il semble que les traitements basés sur les protéases soient plus appropriés pour les biofilms développés dans des rapports DCO/N faibles (environ 20), tandis que les traitements basés à la fois sur les glucosidases et les protéases soient plus appropriés pour les biofilms développés dans des rapports DCO/N élevés (environ 70). De plus, le modèle pourrait être utile pour d'autres applications telles que la récupération des biopolymères dans les agrégats denses et aider à mieux comprendre le colmatage membranaire.

MOTS-CLES DU THEME

Valorisation, Ingénierie circulaire, Traitement.

MOTS-CLES LIBRES

Biofilm, Modélisation, Biopolymères.

REFERENCES

- Aqeel, H., Weissbrodt, D.G., Cerruti, M., Wolfaardt, G.M., Wilén, B.-M., Liss, S.N., 2019. Drivers of bioaggregation from flocs to biofilms and granular sludge. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 5, 2072–2089. <https://doi.org/10.1039/C9EW00450E>
- Derlon, N., Coufort-Saudejaud, C., Queinnec, I., Paul, E., 2013. Growth limiting conditions and denitrification govern extent and frequency of volume detachment of biofilms. *Chemical Engineering Journal* 218, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.061>
- McSwain, B.S., Irvine, R.L., Hausner, M., Wilderer, P.A., 2005. Composition and Distribution of Extracellular Polymeric Substances in Aerobic Flocs and Granular Sludge. *Appl Environ Microbiol* 71, 1051–1057. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.2.1051-1057.2005>
- Paul, E., Ochoa, J.C., Pechaud, Y., Liu, Y., Liné, A., 2012. Effect of shear stress and growth conditions on detachment and physical properties of biofilms. *Water Research* 46, 5499–5508. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.029>
- Pechaud, Y., Peyre Lavigne, M., Bessiere, Y., Ochoa, J.C., Queinnec, I., Paul, E., 2022. Influence of shear stress, organic loading rate and hydraulic retention time on the biofilm structure and on the competition between different biological aggregate morphotypes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10, 107597. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107597>

Une meilleure compréhension du phénomène de colmatage dans un procédé de distillation membranaire pour le traitement des eaux usées : approche par modélisation

Amine CHARFI¹, Sewoon KIM², Jérôme HARMAND³ et Jinwoo CHO⁴

1. UR ABTE, (Alimentation Bioprocédés Toxicologie Environnements), France

2. Department of Civil and Environmental Engineering, University of South Carolina, Columbia, USA

3. LBE, INRAE, France

4. Department of Environment & Energy, Sejong University, South Korea

amine.charfi@unicaen.fr

RESUME

La distillation membranaire (MD) est un procédé de séparation thermique par membrane qui est piloté par une différence de pression de vapeur établie par un gradient de température à travers une membrane poreuse hydrophobe. En chauffant la solution d'alimentation, les composants les plus volatils s'évaporent puis traversent la membrane et enfin se condensent du côté perméat, tandis que les composants les moins volatils sont retenus dans la solution d'alimentation. Les applications de la DM pour le traitement des eaux usées suscitent actuellement un intérêt croissant (Tibi *et al.* 2020). Ce type de procédés permet une efficacité de séparation élevée, et fonctionne sous basse pression, ce qui permet d'éviter le colmatage de la membrane (Drioli *et al.* 2015). Néanmoins, un colmatage significatif a été observé, en particulier dans des applications de traitement des eaux usées contenant une forte concentration de polluants (Choudhury *et al.* 2019). Le colmatage dans la DM reste alors un problème considérable, qui doit être contrôlé pour un fonctionnement efficace du procédé. Comprendre et évaluer le colmatage dans un procédé de DM est une tâche difficile à accomplir, en particulier en raison du transfert de chaleur et du transfert de masse, qui sont tous deux affectés par le développement de la couche d'encrassement.

Le colmatage conduit à la réduction du flux de perméat et par suite la productivité du procédé. Pour une meilleure compréhension des mécanismes de colmatage et des facteurs qui affectent ce phénomène, un modèle mathématique a été développé pour simuler le flux de perméat en fonction du temps lors de la distillation membranaire des eaux usées. Basé sur un bilan de matière réalisé à la surface de la membrane, le modèle estime la masse du dépôt accumulé et son effet sur la diminution de la porosité de la membrane. Pour la validation du modèle et l'identification de ses paramètres, des simulations du modèle ont été comparées aux données expérimentales obtenues par la distillation de six solutions de digestat avec différentes concentrations de solides totaux (TS) à l'aide d'un procédé de distillation membranaire par contact direct (DCMD). La simulation décrit avec précision le flux de perméat observé pour des concentrations de TS, qui varient de 1756 à 20137 mg/L, avec un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,92. De plus, un modèle empirique a été proposé dans cette étude pour estimer le moment critique où le flux de perméat commence à diminuer. Les modèles proposés permettent de mieux comprendre le colmatage et son contrôle dans un procédé de DCMD traitant des eaux usées.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, valorisation

MOTS-CLES LIBRES

Eaux usées, distillation membranaire, colmatage, modélisation, transfert de matière.

RÉFÉRENCES

Tibi, F., Charfi, A., Cho, J., & Kim, J. (2020). Fabrication of polymeric membranes for membrane distillation process and application for wastewater treatment: Critical review. *Process Safety and Environmental Protection*, 141, 190-201.

Drioli, E., Ali, A., & Macedonio, F. (2015). Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*, 356, 56-84.

Choudhury, M. R., Anwar, N., Jassby, D., & Rahaman, M. S. (2019). Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process—A review. *Advances in colloid and interface science*, 269, 370-399.

Optimisation d'une station d'épuration de grande taille : modélisation de l'ensemble de l'installation pour anticiper des modifications majeures

Sylvie GILLOT¹, Mathilde LEPAGE¹, Perrine DEVOS¹ et Sébastien RIELLO²

¹REVERSAAL, INRAE, France

²Grand-Lyon, France

sylvie.gillot@inrae.fr

RESUME

Dans le contexte de la transition du traitement des eaux usées vers la valorisation des ressources qu'elles contiennent, la station d'épuration (STEP) de Pierre-Bénite (950 000 EH), située à Lyon, vise à maîtriser ses coûts énergétiques et son impact environnemental. D'importantes modifications de l'installation sont prévues au cours des prochaines années : installation d'un by-pass en amont du traitement primaire (mis en route en 2024), installation d'un bassin tampon en entrée d'usine, raccordement d'un nouveau bassin versant, mise en place de digesteurs anaérobies à l'horizon 2027. L'impact de ces changements sur le fonctionnement de la station dans son ensemble n'est pas connu et la gestion des flux (intrants, boues internes et externes, biogaz) nécessite une attention particulière difficile à anticiper. Pour pallier ces difficultés et évaluer l'impact de différents scénarios, les outils de modélisation des installations sont particulièrement adaptés (Lizarralde et al., 2019 ; Flores-Alsina et al., 2021).

L'objectif du projet collaboratif STEP-PB entre INRAE et le Grand-Lyon était donc de développer un modèle biocinétique de la station d'épuration dans son ensemble afin d'anticiper l'impact de modifications majeures sur le fonctionnement de l'installation. L'objectif finalisé était d'aider l'exploitant de la station à choisir entre différentes configurations et/ou stratégies opérationnelles.

Le développement du modèle de la station (Figure 1), sous SUMO22[®], a été réalisé après analyse et consolidation des données de fonctionnement de l'installation pour deux longues périodes (mars 2018 – fév. 2020 et oct. 2021 – déc. 2022), suivant le protocole proposé par Rieger et al. (2012). Les principaux verrous rencontrés étaient liés à la modélisation de l'étape de décantation primaire et de l'aération séquencée. L'aération intermittente nécessite en effet de gérer une fréquence élevée de données (débits d'entrée et débits d'air). Un effort significatif a donc été nécessaire pour développer des codes Python visant à rééchantillonner les données à des pas de temps de 10 minutes. L'étape de calage du modèle a nécessité d'ajuster les fractions de l'influent et les paramètres du modèle d'aération, et de réduire le taux d'hydrolyse (de 2,0 à 1,6) et son facteur de réduction dans des conditions anoxiques ou anaérobies (de 0,5 à 0,3) pour mieux représenter la dénitrification.

L'analyse de différents scénarios a montré que la charge supplémentaire due au by-pass des décanteurs primaires peut être traitée efficacement (Figure 2), mais que la fraction de l'influent qui peut contourner cette étape est limitée par les coûts d'aération supplémentaires induits sur la file biologique (+22 400 €/an pour le meilleur scénario, sur la base du coût de l'électricité de 2021). Alors que la mise en œuvre de digesteurs anaérobies serait très bénéfique en termes de bilan énergétique (Figure 3), elle dégraderait la qualité des effluents, ce qui pourrait être un problème dans le cadre de la nouvelle directive européenne « Eaux résiduaires Urbaines » à venir. Le modèle développé est un outil très efficace pour aider à choisir entre différentes filières de traitement et stratégies d'exploitation.

MOTS-CLES DU THEME [MAITRISE DE LA RESSOURCE EN EAU]

Traitement de l'eau.

MOTS-CLES LIBRES

Modélisation ; élimination des nutriments ; digestion anaérobie ; analyse de scénarios

FIGURES

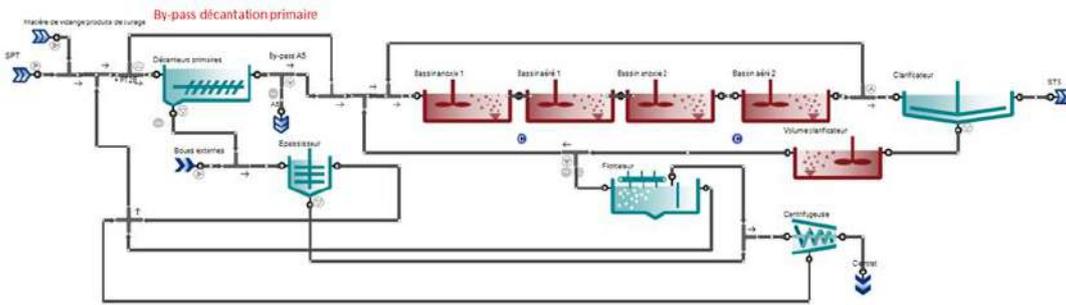


Fig. 1. Modèle de la station d'épuration dans son ensemble

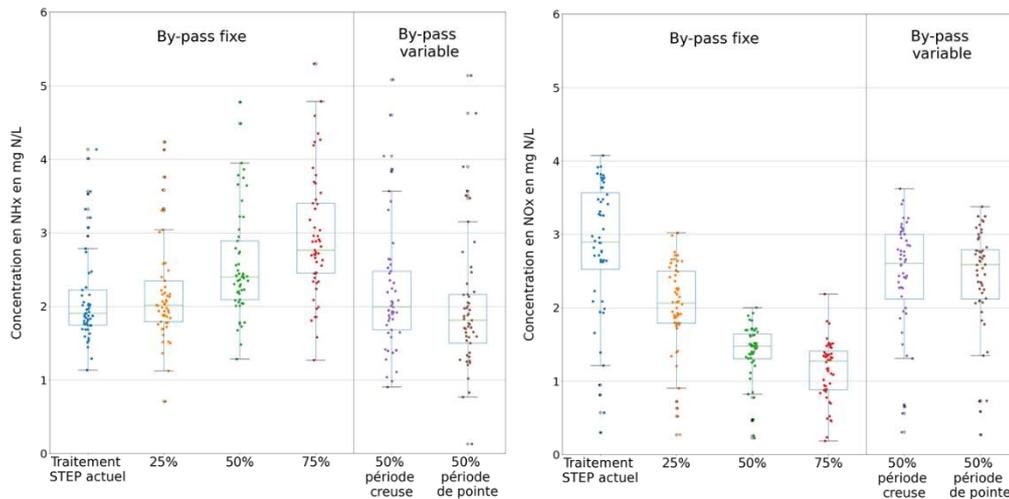


Fig. 2. Impact de différentes stratégies de by-pass sur le traitement de l'azote

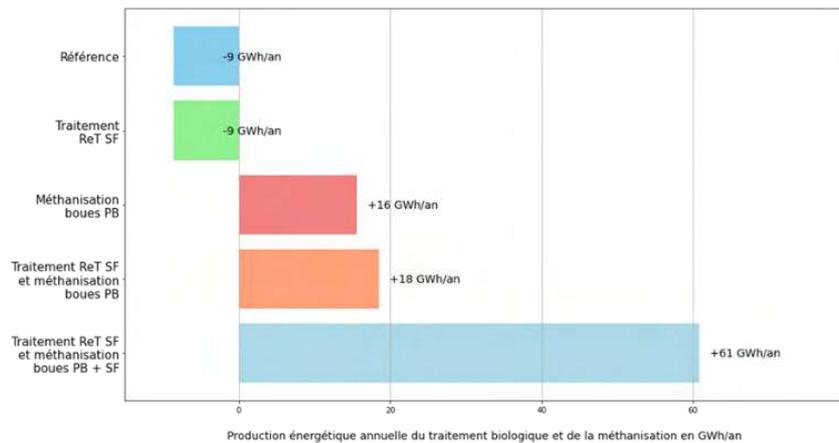


Fig. 3. Impact de différentes stratégies de traitement des boues sur le bilan énergétique

RÉFÉRENCES

Flores-Alsina, X., Ramin, E., Ikumi, D., Harding, T., Batstone, D., Brouckaert, C., Sotemann, S., Gernaey, K. V. (2021) Assessment of sludge management strategies in wastewater treatment systems using a plant-wide approach. *Water Res.* 190, 116714.

Lizarralde, I., Fernández-Arévalo, T., Manas, A., Ayesa, E., Grau, P. (2019) Model-based optimization of phosphorus management strategies in Sur WWTP, Madrid. *Water Res.* 153, 39–52.

Rieger, L., Gillot, S., Langergraber, G., Ohtsuki, T., Shaw, A., Takacs, I., Winkler, S. (2012) Guidelines for Using Activated Sludge Models. IWA Publishing, ISBN: 9781843391746, London, UK, 312 p.

Estimation des coefficients de transfert de solutés en osmose inverse : vers un dimensionnement des procédés multi-étagés pour le recyclage d'effluents dans les agro-industries

Claire FARGUES¹, Hedi ROMDHANA¹, Rachel MILLOT¹, Jean MINIYOU¹, Samia ZEMMOURI¹, Violaine ATHES¹, Luidgi RESIDANT¹, Eloïse LEVRIEN¹, Sininth RASASEGARAM¹, Kaouthare FERHAT¹, Nadine LECONTE², Fabienne GARNIER-LAMBROUIN² et Geneviève GESAN-GUIZIOU²

¹UMR SayFood, Université Paris-Saclay – INRAE – AgroParisTech, France

²UMR STLO, INRAE – Institut Agro, France

claire.fargues@agroparistech.fr

RESUME

Introduction. Dans un contexte de tension croissante sur la ressource en eau en France, les Industries Agro-Alimentaires (IAA) cherchent de plus en plus à minimiser leurs consommations d'eau potable. Le recyclage de leurs effluents après un traitement adapté représente une solution prometteuse. Les procédés membranaires sont reconnus comme flexibles et performants dans ce contexte (Warsinger *et al.*, 2018 ; Garnier *et al.*, 2023) et l'Osмосe Inverse (OI) en particulier permet d'obtenir une eau de qualité potentiellement suffisante pour être recyclée en tant qu'eau de procédé au contact des aliments. Cette perspective est d'autant plus réaliste que la réglementation sur la réutilisation des eaux dans ce secteur évolue vers un assouplissement (Décret n° 2024-33 du 24 janvier 2024). Cependant l'OI, bien que performante, est consommatrice d'énergie et demande d'importantes surfaces membranaires. Il a par ailleurs été montré que certaines molécules, non ionisées et de masse molaire inférieure à 120 g/mol, n'étaient pas complètement retenues (Fargues *et al.*, 2013). Des travaux menés dans le cadre du projet MINIMEAU financé par l'ANR (<https://minimeau.fr/>) ont permis de valider un modèle de Solubilisation-Diffusion (SD) avec prise en compte du phénomène de Polarisation de Concentration (PC) côté rétentat, pour représenter le transfert à travers la membrane de plusieurs solutés contenus dans des effluents de conserverie de légumes. Par des tests à l'échelle pilote, la perméabilité d'une membrane à certains solutés a pu être estimée, ainsi que leur coefficient de transfert dans la couche limite (Garnier *et al.*, 2022). Ces données sont précieuses pour prévoir les performances de rétention en OI lors d'un changement d'échelle. Elles nécessitent néanmoins d'être complétées pour tenir compte des effets de concentration côté rétentat à l'échelle industrielle, ainsi que de l'hydrodynamique qui joue sur le phénomène de PC, donc sur les performances de rétention des solutés.

Objectifs. Cette étude s'insère dans le projet DIMEMPRO (financé par le Carnot Qualiment®) qui se propose de revisiter les règles de dimensionnement des procédés membranaires à l'échelle industrielle, en considérant des architectures complexes pour lesquelles, en osmose inverse, la production du perméat est distribuée sur différents étages en cascades. Il ambitionne de considérer non seulement les performances de traitement, mais aussi les aspects économiques et environnementaux. Dans l'objectif du développement d'un outil de dimensionnement multicritères, l'implémentation d'une base de données des phénomènes de transfert en OI de « polluants » présents dans les effluents des IAA est indispensable. On vise ici leur détermination pour des conditions variées de niveaux de concentration et d'hydrodynamique dans les modules membranaires, par une étude multiparamétrique à l'échelle pilote associée à une modélisation inverse.

Matériels et méthodes. Une campagne d'essais de traitement par OI a été menée sur pilote équipé d'une membrane ESPA4-LD (Hydranautics, Nitto Group Co) en fonctionnement batch (Facteur de Réduction Volumique, FRV = 1). Le cas étudié est celui du traitement d'un effluent de rinçage après pelage de carottes, obtenu auprès d'une usine française de conserverie de légumes. Un prétraitement par tamisage, suivi d'une ultrafiltration (UF) sur une membrane minérale KERASEP BW 15kDa permet d'obtenir un effluent de qualité suffisante pour l'étape d'OI. Pour étudier l'influence de l'hydrodynamique dans le module membranaire, des essais ont été menés à des débits de 250 L/h à 1300 L/h côté rétentat. La pression transmembranaire (PTM) a été variée de 2 à 12 bar, et les débits de rétentat et de perméat mesurés de même que leurs teneurs en DCO, sucres et acides organiques. L'influence du facteur de concentration sur le flux et la concentration du perméat a été étudiée sur pilote via l'augmentation du FRV de 1 à 6 (= par recyclage du rétentat uniquement), ainsi que par des expériences sur un effluent naturellement plus concentré (jusqu'à un facteur de concentration x18). Le rôle de l'hydrodynamique a été exploré pour plusieurs niveaux de concentration.

Résultats et conclusions. La rétention de la DCO de cet effluent est comprise entre 95 et 98% en fonction des conditions hydrodynamiques et de pression, quand les sucres sont retenus à plus de 99,8%. L'acide acétique présente la moins bonne rétention (généralement entre 60% et 90%), plus sensible aux variations de PTM et de débit. En tenant compte des solutés quantifiés dans la DCO, une catégorie de molécules non encore identifiées a été définie (notée DCO_{diff} pour DCO différentielle), dont la contribution dans l'effluent prétraité est d'environ 20%. Sa rétention par OI est plus faible que celle de la DCO, entre 80 et 90%.

L'augmentation du FRV engendre une augmentation des rétentions de l'ensemble des molécules, démontrant un rôle positif de la formation d'une couche de colmatage, qui provoque une baisse de flux mais limite l'augmentation de la concentration du perméat. Un modèle de simulation du comportement des solutés dans un module membranaire a été développé qui prédit les transferts de solutés à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif de la membrane. Il prend en compte simultanément le débit de l'alimentation, sa composition, la PTM et la pression osmotique générée par l'accumulation des solutés côté rétentat. Les bilans de matière sont explicités pour différents domaines : (a) le rétentat, (b) la couche limite entre la membrane et le rétentat, (c) à travers la membrane, et (d) le perméat. Les équations différentielles qui en découlent sont résolues à l'aide d'un solveur Python. Les résultats comprennent les profils de concentration et de pression dans chaque domaine et pour chaque soluté, et leurs concentrations en sortie de module. Le déploiement de ce modèle nécessite la connaissance des coefficients de transfert de l'eau (perméabilité à l'eau) et de chaque soluté i (perméabilité désignée par B_i et performance de transfert à l'interface rétentat-membrane par k_i). Pour chaque gamme de débit testée, ces paramètres ont été ajustés par minimisation des écarts entre résultats simulés et expérimentaux (Tableau 1 pour les valeurs de B_i). Intégrées dans un outil d'optimisation multi-critères, ces données permettront le dimensionnement de systèmes d'osmose inverse multi-étagés, avec comme objectif d'allier la minimisation des coûts environnementaux et de fonctionnement, aux objectifs de production d'une eau traitée de qualité souhaitée.

Remerciements. Ces travaux ont fait l'objet d'un financement de la part du Carnot Qualiment® soutenu par l'ANR (convention #20 CARN 0026 01), dans le cadre de l'appel à projets de ressourcement scientifique 2021.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement - Potabilisation – Réutilisation

MOTS-CLES LIBRES

REUSE, osmose inverse, modélisation, transfert de matière

Tableau 1 : Perméabilité estimée de différents solutés ou catégories de solutés contenus dans un effluent de conserverie de légumes, pour la membrane d'OI ESPA4-LD

Solutés	DCO	DCO_{diff}	Saccharose	Fructose/ glucose	Acide lactique	Acide acétique
B_i ($m\ s^{-1}$)	$\sim 150 \times 10^{-9}$	$\sim 600 \times 10^{-9}$	$0,02 \times 10^{-9}$	$\sim 3 \times 10^{-9}$	$\sim 9 \times 10^{-9}$	$\sim 3000 \times 10^{-9}$

REFERENCES

- Fargues, C., Sagne, C., Szymczyk, A., Fievet, P. and Lameloise, M.-L., 2013, Adsorption of small organic solutes from beet distillery condensates on reverse-osmosis membranes: consequences on the process performances. *Journal of Membrane Science* 446: 132-144
- Garnier, C., Guiga W., Lameloise M.-L., Degrand L. and Fargues C., 2022, Treatment of cauliflower processing wastewater by nanofiltration and reverse osmosis in view of recycling. *Journal of Food Engineering* 317: 110863
- Garnier, C., Guiga W., Lameloise M.-L. and Fargues C., 2023, Water reuse in the food processing industries: A review on pressure-driven membrane processes as reconditioning treatments. *Journal of Food Engineering* 344: 111397
- Warsinger, D.M., Chakraborty, S., Tow, E.W., Plumlee, M.H., Bellona, C., Loutatidou, S., Karimi, L., Mikelonis, A.M., Achilli and A., Ghassemi, A., 2018, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Prog. Polym. Sci.* 81: 209–237.

Dénitrification des eaux souterraines saumâtres par procédés électrochimiques

Hamza OUTALEB¹, Sanaa KOUZBOUR¹, Christophe VIAL², Fabrice AUDONNET² et Bouchaib GOURICH^{1,3}

¹Laboratory of Process and Environmental Engineering, Higher School of Technology, Hassan II University of Casablanca, Morocco

²Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

³Institut International de Recherche en Eau (IWRI), Université Mohammed VI Polytechnique de Ben Guerir, Maroc

hamza.outaleb@doctorant.uca.fr

RESUME

Les eaux souterraines saumâtres se caractérisent par des teneurs élevées en chlorure, potassium, sodium, magnésium, calcium, sulfate, carbonate, bicarbonate et nitrate. En outre, en raison de sa forte solubilité dans l'eau, les nitrates provenant des engrais s'infiltrent facilement à travers les sols et pénètrent dans les eaux souterraines, en particulier après des périodes de fortes précipitations. Ainsi, les organisations internationales telles que l'Organisation mondiale de la santé (OMS) considèrent que la contamination des eaux souterraines par les nitrates pose un problème préoccupant pour la santé humaine. Compte tenu de ce qui précède, la présente étude expérimentale se penche sur le traitement des eaux souterraines saumâtres riches en nitrates ($[\text{NO}_3^-] = 100 \text{ mg/L}$), présentant une alcalinité ($[\text{HCO}_3^-] = 400 \text{ mg/L}$) et une dureté ($[\text{Ca}^{2+}] = 300 \text{ mg/L}$ et $[\text{Mg}^{2+}] = 150 \text{ mg/L}$) élevées, ainsi qu'une concentration importante en ions chlorure ($[\text{Cl}^-] = 1200 \text{ mg/L}$), en utilisant la réduction électrochimique et l'électrocoagulation.

Les essais expérimentaux ont été réalisés, en mode discontinu, dans une cellule électrolytique de volume 0,25 L munie de deux électrodes parallèles disposées verticalement de dimensions de $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$ et d'un agitateur magnétique (IKA C-MAG MS 7). Les matériaux d'électrodes anodiques utilisés sont à base d'aluminium, de fer et d'acier inoxydable, tandis que les électrodes cathodiques sont composées d'aluminium, de fer, d'acier inoxydable, de cuivre et de mousse de cuivre. Les électrodes ont été connectées à une alimentation continue numérique (VOLTCRAFT DSP-3005V) en mode galvanostatique avec une tension allant de 0 à 30 V et une intensité de courant de 0 à 5 A. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante et une vitesse d'agitation de 300 tr/min. Avant chaque expérience, les électrodes ont été abrasées avec du papier de verre puis immergées dans une solution d'acide sulfurique 1 N. Ensuite, elles ont été rincées à l'eau ultrapure ($18,1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) pour retirer les impuretés, puis immergées dans de l'eau à traiter pendant 10 minutes avant d'être placées dans la cellule d'électrocoagulation. Les échantillons ont été prélevés après chaque 30 minutes, filtrés à l'aide des filtres seringue $0,45 \mu\text{m}$. Ainsi, les anions ont été analysés par chromatographie anionique et les cations par chromatographie cationique (Metrohm AG, Suisse).

D'après les résultats expérimentaux, il est démontré que la performance de l'élimination des nitrates et la génération des ions ammonium dépendent à la fois de matériaux de la cathode, de la densité de courant appliquée (Fig. 1 et 2) et de la concentration des ions chlorure. En effet, pour un temps d'électrolyse de 180 min et une densité de courant de 25 mA/cm^2 , un rendement d'élimination de 71% a été atteint. L'élimination des nitrates peut être expliquée par plusieurs mécanismes, notamment la réduction des nitrates en ammonium et azote gazeux, avec une concentration de nitrites passant par un maximum, lors du processus d'électroréduction, ainsi que l'adsorption de l'ammonium généré par les hydroxydes métalliques. Cependant, il est important de noter que plusieurs phénomènes concurrents peuvent limiter l'efficacité de l'adsorption de l'ammonium. En particulier, la compétition avec d'autres ions présents dans le milieu, tels que le calcium, le magnésium et les carbonates, peut réduire la capacité d'adsorption des hydroxydes métalliques. En outre, Une concentration élevée en ions chlorures augmente la force ionique, améliorant ainsi l'efficacité de l'élimination des nitrates. Cependant, cela favorise également la formation préférentielle des hydroxydes métalliques contenant du chlore, ce qui entrave la formation de floccs d'hydroxyde d'aluminium. Cette réduction des floccs d'hydroxyde d'aluminium limite le phénomène d'adsorption d'ammonium généré.

Finalement, des études sont en cours afin d'optimiser les paramètres opératoires, en prenant en considération la formation importante d'ions ammonium, et de faire en sorte que la dénitrification par les procédés électrochimiques soit compétitive en termes de coût de traitement.

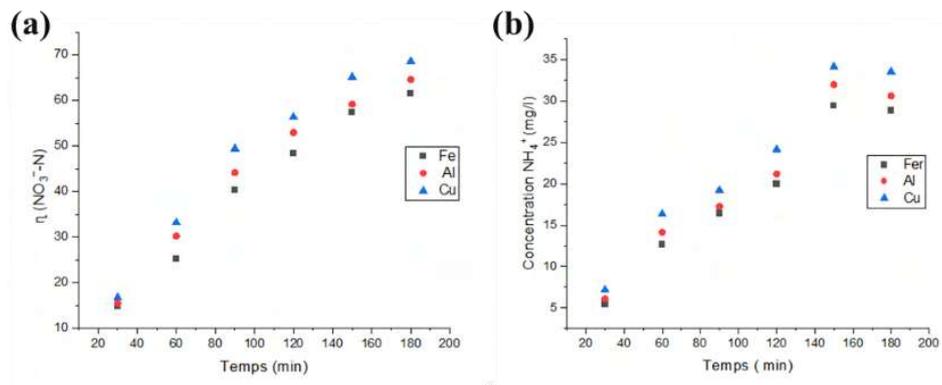


Fig. 1. Effet du matériau de la cathode sur (a) l'élimination des ions nitrate et (b) génération d'ions ammonium ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg/L}$, $j = 25 \text{ mA/cm}^2$ et vitesse d'agitation à 300 trs/min)

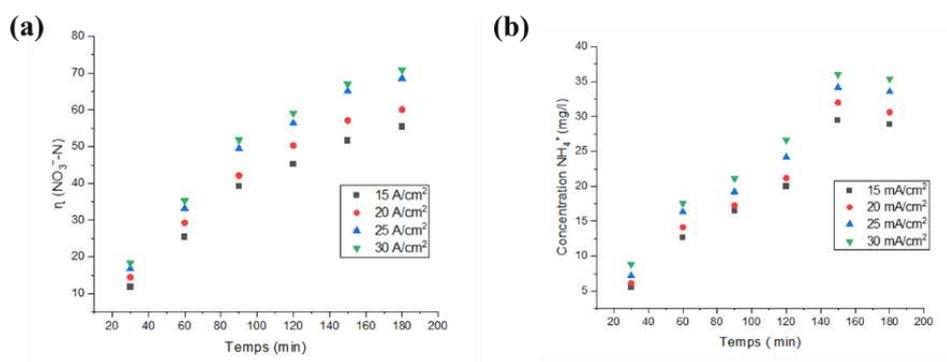


Fig. 2. Effet de la densité de courant sur (a) l'élimination des ions nitrate et (b) génération d'ions ammonium ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg/L}$, $j = 15, 20, 25 \text{ et } 30 \text{ mA/cm}^2$ pH = 7,2 et vitesse d'agitation à 300 trs/min)

MOTS-CLES

Eaux souterraines saumâtres, Dénitritation, Procédés électrochimiques.

RÉFÉRENCES

Y.D. Ahdab, G.P. Thiel, J.K. Böhlke, J. Stanton, J.H. Lienhard, Minimum energy requirements for desalination of brackish groundwater in the United States with comparison to international datasets, *Water Research*. 141 (2018) 387–404. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.015>.

T. Biswas, S.C. Pal, I. Chowdhuri, D. Ruidas, A. Saha, A.R.Md.T. Islam, M. Shit, Effects of elevated arsenic and nitrate concentrations on groundwater resources in deltaic region of Sundarban Ramsar site, Indo-Bangladesh region, *Marine Pollution Bulletin*. 188 (2023) 114618. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114618>.

F.R. Greer, Infant Methemoglobinemia: The Role of Dietary Nitrate in Food and Water, *PEDIATRICS*. 116 (2005) 784–786. <https://doi.org/10.1542/peds.2005-1497>.

S. Tyagi, D. Rawtani, N. Khatri, M. Tharmavaram, Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review, *Journal of Water Process Engineering*. 21 (2018) 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.12.005>.

Etude de faisabilité sur la réutilisation des eaux usées épurées en Wallonie

Estelle LEWILLION¹ et Anne-Lise HANTSON¹

¹Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques, UMONS, Belgique

estelle.lewillion@umons.ac.be

RÉSUMÉ

Malgré sa réputation de pays à la météo maussade, la Belgique est confrontée à un niveau élevé de stress hydrique. Sa disponibilité en eau est l'une des plus faibles d'Europe, avec moins de 2 000 m³/habitant/an selon un compte rendu rédigé par Thoeve, C en 2005. Pour faire face à cette problématique, plusieurs solutions peuvent être envisagées avec parmi elles la réutilisation des eaux usées traitées. C'est pourquoi trois projets pilotes liés à cette thématique ont été approuvés par le Gouvernement wallon en 2021 dans le cadre du plan de relance de la Wallonie. Ils évalueront la faisabilité technique, économique et environnementale de méthodes d'affinage d'effluents secondaires de stations d'épuration urbaines afin d'en permettre une réutilisation spécifique. Ces trois installations pilotes seront compactes, composées d'une succession linéaire de modules de traitement, conteneurisées et chacune sera testée in situ dans une station d'épuration wallonne distincte pendant une période d'un an. Chaque installation devra permettre la production de deux ou trois catégories différentes d'eaux épurées parmi les quatre possibilités suivantes : eau de service, eau à vocation agricole (irrigation), eau à vocation industrielle et eau de qualité potable (Fig. 1.).

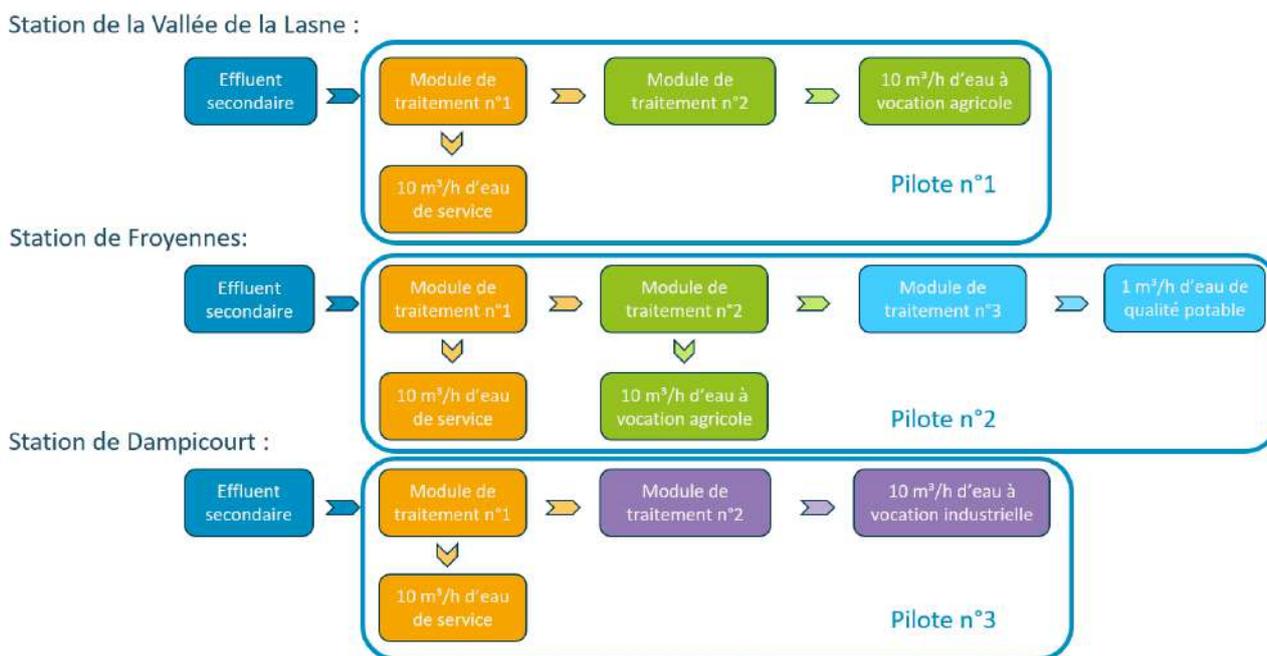


Fig. 1. Schéma bloc des trois pilotes

Pour la station d'épuration de la Vallée de la Lasne, la pré étude technique a démontré que le nombre d'*E. coli* et la concentration en matière en suspension restants en sortie du traitement secondaire sont beaucoup trop élevés par rapport aux attentes du Règlement UE 2020/741 relatif aux exigences minimales applicables à la réutilisation de l'eau. A l'inverse, les abattements logarithmiques d'*E. coli*, des coliphages et des spores de *Clostridium perfringens* sont beaucoup plus faibles que ceux attendus. En ce qui concerne les paramètres propres à la qualité des sols et des cultures, l'eau en sortie de la station d'épuration respecte globalement les contraintes de qualité proposées par l'OMS. Elle pourrait néanmoins faire l'objet de restriction faible à modérée sur son usage en irrigation à cause de sa concentration en azote total, en fer, en manganèse, en bicarbonate, en chlorure et de sa conductivité. Son usage pourrait même parfois être soumis à des restrictions importantes à cause de sa teneur en ions sodium. Enfin, les concentrations des micropolluants organiques contrôlés sont toujours soit inférieures aux limites de détection des méthodes de dosage employées ou inférieures aux recommandations du projet AQUAREC. Seul le diclofénac échappe à cette règle. Ces constats ont permis d'élaborer deux suggestions de chaînes de traitement différentes, soit une microfiltration suivie par une adsorption sur charbon actif en grain et une désinfection par ultraviolet ou alors une filtration sur milieu granulaire suivie par une chloration, une adsorption sur charbon actif en grain et une désinfection par ultraviolet. Ces chaînes sont similaires à la proposition finale sélectionnée au cours de la procédure de dialogue compétitif avec des entreprises spécialisées dans le domaine du traitement avancé de l'eau. Actuellement, il n'existe pas de méthodologie universelle pour déterminer la chaîne de traitement optimale d'un projet de réutilisation des eaux. Chaque initiative est unique en son genre. Quelques étapes sont cependant incontournables telles que la définition des objectifs de qualité à atteindre, la caractérisation de l'eau avant traitement, le recensement des technologies disponibles permettant de passer de l'un à l'autre et la sélection des technologies les plus appropriées en fonction de divers critères tels que la dangerosité en fonctionnement, la complexité, l'impact environnemental et les coûts.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Réutilisation, traitement, valorisation

MOTS-CLÉS LIBRES

REUSE, réutilisation, pilote, affinage,

RÉFÉRENCES

Le Gouvernement wallon, 2021, Plan de Relance de la Wallonie, <https://www.wallonie.be/fr/plans-wallons/plan-de-relance-de-la-wallonie>

Thoeve, C., Cauwenberghs, J., Wintgens, T., Van Houtte, E., Bixio, D. et De Gueldre, G., 2005, Overview and background of water reuse practice in Flanders, Belgium, *Technical Workshop : The Integration of Reclaimed Water in Water Resource Management*, Lloret de Mar, Costa Brava, Girona, 19– 20 October, 235–247.

Evaluation des risques dus aux micropolluants dans les eaux douces souterraines et de surface : application à la Normandie

Coline GHEKIERE¹, Lokmane ABDELOUAHED,¹ et Isabelle POLAERT¹

¹INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, LSPC UR 4704, F-76000 Rouen, France

isabelle.polaert@insa-rouen.fr

INTRODUCTION

La ressource en eau potable est aujourd'hui globalement menacée par un certain nombre de facteurs tels que le réchauffement climatique et la pollution des nappes et rivières, principales sources d'approvisionnement en France. Les micropolluants organiques comme les pesticides ou encore les produits pharmaceutiques sont de plus en plus détectés en France de par leur utilisation massive dans l'agriculture et un système médical français développé. En outre, l'amélioration continue des techniques d'analyse permet de découvrir de plus en plus l'ampleur de la contamination des eaux de surface comme souterraines par ces micropolluants avec des concentrations pouvant aller de nano à micro grammes par litres. La plupart de ces derniers posent un problème d'un point de vue sanitaire et environnemental du fait de leur toxicité et de leur persistance ou de leur pseudo-persistance c'est-à-dire l'introduction en continue d'un composé peu persistant. Aujourd'hui, la réglementation reste principalement basée sur les teneurs des micropolluants sans prendre en compte avec finesse le risque engendré par chaque molécule. Une problématique naît alors sur la priorisation des espèces à réguler soit via le traitement de nos eaux, soit directement réglementer l'usage/ la production des produits contenant ces molécules. Pour aider à la sélection des molécules cibles prioritaires, plusieurs méthodes d'évaluation de risque existent.

MATERIELS ET METHODES

Parmi elles, on peut citer la méthode du calcul du Quotient de Risque (RQ). Cette méthode s'appuie sur la toxicité d'une molécule couplée à la quantification de cette molécule dans les eaux étudiées :

- La toxicité est généralement définie par les valeurs de Predicted No Effect Concentration (PNEC). La PNEC représente la concentration pour laquelle aucun effet n'est observé sur l'organisme testé. Ce sont des valeurs principalement obtenues grâce à des bio-essais réalisés sur des espèces végétales ou animales de type algues, macrophytes, crustacés, poissons etc... qui sont donc coûteux d'un point de vue économique mais également éthique. Des résultats de modélisation de type Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) sont aussi rencontrés dans la littérature mais leur précision par rapport aux bio-essais n'est pas encore bien établie (Yang, Y. en 2022 et Destrieux, D. en 2018).
- La quantification de la molécule est définie par les valeurs de Measured Environmental Concentration (MEC). La MEC est donc la concentration en micropolluants mesurée dans le milieu pour lequel le risque éco-toxicologique veut être évalué.

Le risque éco-toxicologique est alors défini par un nombre adimensionnel : $RQ = MEC / PNEC$. Ce risque est considéré comme fort, établi, lorsque $RQ > 1$, modéré lorsque $0,1 < RQ < 1$ et faible lorsque $0,01 < RQ < 0,1$.

Les valeurs de PNEC considérées par cette étude ont été synthétisées ou calculées à partir de la littérature par Destrieux, D. en 2018. Il y a trois cas de figures étudiés : les PNEC correspondants à une toxicité aiguë, les PNEC correspondants à une toxicité chronique et les PNEC minimales correspondants à une toxicité globale.

Les valeurs de MEC considérées pour calculer les RQ correspondants à chacune des molécules étudiées sont tirées de la base de données nationale sur la qualité des eaux de surface française Naïades. Ces données ont

été triées en fonction de la molécule étudiée, de la zone géographique, la Normandie et de la période de prélèvements des échantillons, l'année 2023.

Un classement par ordre de RQ a été établi pour chacun des 6 scénarios possibles ($MEC_{moyenne}$ ou $MEC_{maximale}$ associé avec $PNEC_{toxicité\ aiguë}$ ou $PNEC_{toxicité\ chronique}$ ou $PNEC_{globale}$).

RESULTATS

Les Quotients de Risque obtenus pour le pire scénario de toxicité et de concentration dans le milieu aquatique est présenté en Fig. 1. Il représente le cas des PNEC minimales associées avec les MEC maximales observées en Normandie sur la période 2023 sur un total de 20 micropolluants pharmaceutiques.

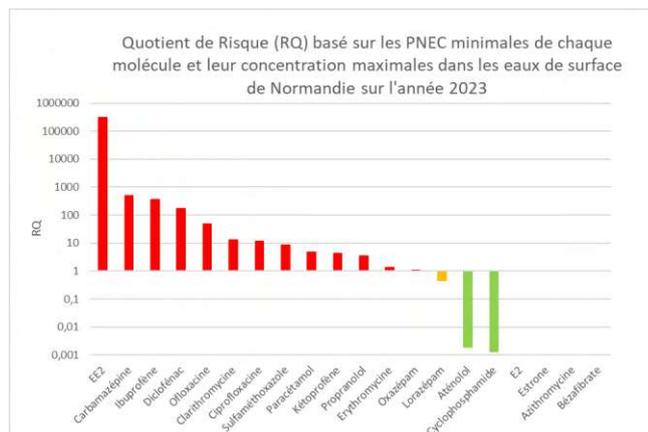


Fig. 1. Quotient de Risque en fonction du micropolluant

Ainsi, dans le pire des cas, sur 20 micropolluants, 12 d'entre eux présentent un risque éco-toxicologique avéré, seul un micropolluant présente un risque modéré, 2 micropolluants présentent un risque faible et 4 d'entre eux présentent un risque négligeable. Les quotients de risque établis avec les $MEC_{moyenne}$ sont plus nuancés car les micropolluants présentant un risque éco-toxicologique avéré sont réduits au nombre de 4. Ces derniers correspondent exactement aux 4 molécules les plus dangereuses de la Fig. 1. Une attention particulière doit donc être portée, pour leur réglementation ou leur traitement dans les eaux de surface, aux molécules suivantes : l'EE2 (le 17 α -éthynilestradiol), la carbamazépine, l'ibuprofène et le diclofénac.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis de mettre en avant quels micropolluants, parmi une sélection de produits pharmaceutiques, sont d'intérêt d'un point de vue du risque qu'ils représentent de par leur présence dans les eaux de surface en Normandie selon la méthode du RQ.

Bien que cette priorisation ait été faite, elle ne tient malheureusement pas compte des métabolites formés par la dégradation des micropolluants. Ces derniers peuvent être plus ou moins toxiques que la molécule mère mais dans des concentrations totalement différentes comme pour le chlorothalonil, pesticide pour lequel la concentration maximale est de 0 $\mu\text{g/L}$ en Normandie sur l'année 2023 alors que son métabolite, le R471811 est présent sur la même période avec une concentration moyenne de 0,40 $\mu\text{g/L}$ et une maximale à 1,23 $\mu\text{g/L}$.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, potabilisation, réutilisation.

MOTS-CLES LIBRES

Quotient de Risque, micropolluants, priorisation, toxicité, Normandie.

RÉFÉRENCES

Destrieux, D., 2018, Résidus de médicaments d'un cours d'eau urbain : constitution d'une base de données pour la gestion des risques écotoxicologiques (Thèse de doctorat), Toulouse 3.

Yang, Y., Zhang, X., Jiang, J., Han, J., Li, W., Li, X., Yee Leung, K.M., Snyder, S.A. and Alvarez, P.J.J., 2022. Which Micropollutants in Water Environments Deserve More Attention Globally?, Environmental Science Technology 56, 13–29, <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04250> .

Aemig, Q., Hélias, A., Patureau, D., 2021. Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France, Water Research 188, 116524. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116524> .

Ex situ and in situ visualization of colloidal fouling on filtration membranes for desalination processes

Louise RATEL¹, Noshin KARIM², Nitish SARKER², Amy BILTON² and Catherine CHARCOSSET¹

¹Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP), Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, France

²Water and Energy Research Laboratory (WERL), University of Toronto, Canada

Louise.ratel@univ-lyon1.fr

ABSTRACT

In the face of escalating global water scarcity, saltwater desalination has emerged as a critical solution to meet growing demand for freshwater resources. Among the various desalination methods, membrane desalination has become a predominant choice (Greenlee, L.F, 2009). Despite their effectiveness, membrane fouling remains a persistent challenge in membrane processes (Wang, L.K, 2011). Effective management of fouling requires continuous monitoring and comprehensive understanding of the mechanisms governing fouling behaviour.

In a first step, this study reviews existing literature on visualization techniques of fouling and colloidal fouling phenomena. While the traditional membrane autopsy has long been employed to discern fouling morphology and composition (Darton, T, 2004), the real-time monitoring capabilities afforded by a membrane fouling simulator (Vrouwenvelder, J, 2006) provide a direct non-destructive visualization of the fouling layer formation.

Building upon this knowledge, our research explores the potential of utilizing three sets of laboratory-scale crossflow membrane filtration systems to simulate desalination, resulting insights to refine existing fouling growth analysis methods and pave the way for detailed understanding of colloidal fouling. Aiming at better understanding of fouling mechanisms by the ex-situ and in-situ visualization of the colloid deposition on membranes, fouling tests were carried out using silica as model colloidal foulant.

We utilized and compared three different experimental setups to conduct our study :

- a miniature crossflow cell allowing the microscopic observation of the foulant layer when operated under typical filtration conditions, and designed to fit within a confocal or a fluorescence microscope
- a plate-and-frame reverse osmosis (PFRO) module paired with real-time camera imaging designed by Sarker, N.R, in 2021
- a commercially available stainless-steel crossflow membrane filtration system unit (SEPA[®] CF II, GE Water & Process Technologies)

Series of identical membrane filtration experiments were performed using the experimental setups depicted in Fig. 1, with variations in operational parameters like hydrodynamic and physicochemical factors (tangential flow velocity, transmembrane pressure, silica concentration ...). In situ fouling visualization was achieved with a DSLR camera for the PFRO setup, while a range of microscopic methods (optic microscopy, fluorescence, CLSM in reflexion mode for 3D reconstruction of fouling layer) were employed with the custom-built flow cell. Ex-situ post-filtration observations and analysis (SEM, ...) were conducted to comprehensively assess fouling across all three systems.

Employing three distinct experimental setups demonstrated how in situ and ex situ analysis methods complement each other in monitoring colloidal fouling, enhancing comprehension of colloidal fouling

behaviour and dynamics. Looking ahead, the tools developed in this study hold promise for extending our understanding beyond colloidal fouling to encompass other fouling types, such as biofilms. Moving forward, the exploration of interactions between different fouling types could yield significant advancements in membrane fouling mitigation strategies, and enhance the efficiency of desalination processes.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, potabilisation

OTHER KEY WORDS

In situ visualization, fouling, desalination, membrane fouling simulator

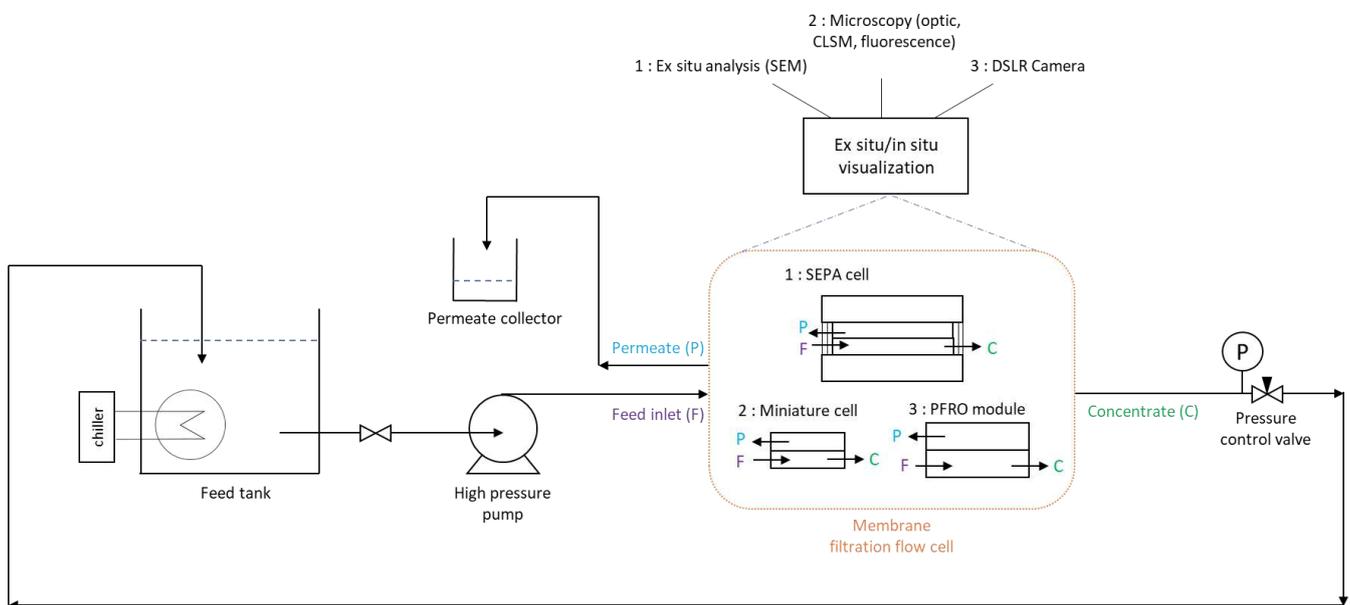


Fig. 1. Experimental setups of the membrane fouling visualization

REFERENCES

- Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.S., Marrot, B. and Moulin, P., 2009, Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges, *Water Research* 43, n°9:2317-48, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>.
- Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y. and Shammas, N.K., *Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6>.
- Darton, T., Annunziata, U., Del Vigo Pisano, F. and Gallego, S., 2004, Membrane Autopsy Helps to Provide Solutions to Operational Problems, *Desalination* 167:239-45, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.133>.
- Vrouwenvelder, J., Vanpaassen, J., Wessels, L., Vandam, A. and Bakker, S., 2006, The Membrane Fouling Simulator: A Practical Tool for Fouling Prediction and Control, *Journal of Membrane Science* 281, n° 1-2:316-324, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.046>.
- Sarker, N.R., and Bilton, A., 2021, Real-Time Computational Imaging of Reverse Osmosis Membrane Scaling under Intermittent Operation, *Journal of Membrane Science* 636:119556, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119556>.

Intégration de membranes électroactives au sein d'un bioréacteur à membrane : réduction du colmatage et électro-oxydation de la MO difficilement biodégradable

Maxim GIBERT-VILAS¹, Geoffroy LESAGE¹, François ZAVISKA¹ et Marc HERAN¹

¹*Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier, France*

maxim.gibert-vilas@umontpellier.fr

RESUME

Les bioréacteurs à membrane électroactive (BRM-E) offrent une solution innovante pour éliminer les micropolluants organiques tout en limitant la problématique importante du colmatage des membranes dans les BRM. En effet, l'utilisation de ces membranes électroactives (MEA) en TiOx présente différents avantages : (i) la production des radicaux hydroxyles très réactifs pouvant éliminer de manière non-sélective une large gamme de molécules, (ii) l'amélioration de la dégradation des micropolluants par leur passage forcé à travers la structure poreuse des MEA, (iii) la réduction du colmatage des MEA liés aux effets électrostatiques et à la production de O₂ lors de leur polarisation. L'étude explore l'utilisation des MEA dans BRM-E à l'échelle pilote, visant à caractériser le colmatage des membranes et la dégradation des polluants organiques en flux continu. Une étude comparative permettra d'évaluer les performances des BRM-E avec et sans application d'un courant.

INTRODUCTION

Les bioréacteurs à membrane (BRM) sont très utilisés à travers le monde pour le traitement secondaire des eaux usées en raison de leur compacité et de leur efficacité dans l'élimination poussée de la matière organique, et de l'azote tout en permettant une très bonne désinfection physique. Cependant, leur utilisation prolongée entraîne un colmatage des membranes, ce qui augmente significativement les coûts opérationnels (par Du, X en 2020). De plus, un certain nombre de micropolluants organiques ayant des effets néfastes pour l'homme et la santé ne peuvent pas être éliminés au sein des BRM conventionnels. L'utilisation d'un bioréacteur à membrane électroactive (BRM-E) permettrait d'éviter un traitement tertiaire nécessaire (par Maghsoodi, M en 2019). Les approches actuelles, se basent essentiellement sur l'utilisation de cellules électrochimiques externes, mais pour gagner en compacité il est également possible d'intégrer la cellule électrochimique au sein du BRM, en plaçant (i) une anode et une cathode dans le bioréacteur, (ii) la membrane entre une anode et une cathode, ou plus récemment (iii) en utilisant une membrane avec des propriétés électroactive en tant que cathode ou anode associée à une contre-électrode (par Zhang, R en 2023). Les avantages liés à l'utilisation de ces membranes électroactives (MEA) à la fois en tant qu'anode et membrane de microfiltration sont multiples : (i) l'utilisation de matériaux anodiques à fort potentiel d'oxygène, comme le TiOx, favorise la production de radicaux hydroxyles [•]OH hautement réactifs qui vont contribuer à l'élimination des micropolluants lors du traitement par oxydation anodique (par Ma, J en 2022), (ii) le passage forcé des micropolluants à travers la MEA et plus particulièrement dans les pores de faible diamètre du matériau anodique favorise leur conversion en CO₂, (iii) la polarisation de la MEA génère des interactions électrostatiques et des bulles de dioxygène qui améliorent la perméabilité du biofilm, aident le détachement du gâteau de filtration et ralentissent également le développement du biofilm (par Trellu, C en 2018) (Fig. 1 A). Cette étude vise donc à identifier et caractériser les phénomènes liés au colmatage des membranes électroactives et la dégradation des polluants organiques bio-réfractaires au sein d'un réacteur BRM-E à l'échelle pilote de laboratoire opéré en flux continu.

MATERIEL ET METHODES

Les MEA utilisées dans cette étude sont composées d'un support en TiOx ou en mousse de titane sur lequel est déposée une fine couche active de TiOx. Cette couche active constitue également la couche filtrante (microfiltration). Ces modules de filtration MEA ont été insérées dans un BRM de six litres. Ce dernier peut être opéré avec les différentes MEA, élaborées au laboratoire, et permet de coupler la filtration membranaire et la minéralisation de la matière organique. En effet, le perméat issu de la filtration membranaire entre dans une cellule d'électro-oxydation composée de la membrane électroactive utilisée comme anode et d'une

cathode en titane placées en parallèle (cf. Fig. 1 B). La surface géométrique totale des 24 MEA présentes sur le module est de 576 cm^2 . Les cinétiques de dégradation et minéralisation ont été réalisées pour des densités de courant de 1, 3 et 6 mA.cm^{-2} et à des débits de perméat compris entre 20 et $100 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (LMH) dans une matrice eau ultrapure dopées en 2-naphtol orange (15 ppm) avec Na_2SO_4 (50 mM) utilisé comme électrolyte. Deux BRM-E seront par la suite opérés en parallèle avec un SRT de 40 jours et un flux de perméation variable, l'un avec et l'autre sans polarisation des membranes. Les BRM-E seront inoculés avec des boues activées de STEP et opérés avec un effluent synthétique dopés en carbamazépine (1 ppm). L'analyse des performances du système sera réalisée grâce au suivi du pH, potentiel redox, carbone organique total (COT), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène en 5 jours (DBO_5) et en suivant les sous-produits de dégradation de la carbamazépine.

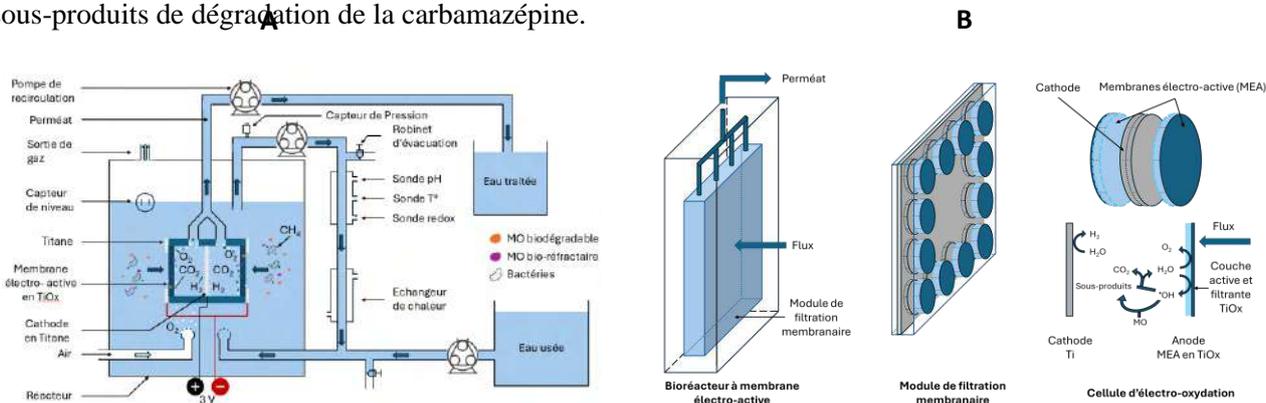


Fig. 1. Schémas (a) du dispositif expérimental et (b) du module de filtration/électro-oxydation.

RESULTATS, DISCUSSION ET PERSPECTIVES

Les membranes ont dans un premier temps été caractérisées par des analyses de porosité, perméabilité, et de résistivité. L'objectif est d'utiliser le dispositif expérimental avec des matrices de complexités croissantes : (i) eau ultrapure, (ii) eau ultrapure dopée en 2-naphtol orange (15 ppm), (iii) matière organique modèle (sérum albumine bovine, substances humiques...) et (iv) eau usée synthétique dopée en carbamazépine (1 ppm). Des premiers tests ont débuté sur la matrice eau ultrapure dopée en 2-naphtol orange, l'idée étant de faire varier la densité de courant appliquée et le débit de perméat soutiré afin de définir des conditions opératoires optimales permettant d'oxyder les molécules modèles tout en limitant la consommation énergétique du procédé. Il apparaît, pour le moment, qu'une meilleure conversion des composés organiques a lieu pour les densité de courant les plus fortes et les débits de perméats les plus faibles. Par la suite, la mise en place et le suivi de deux MBR-E en parallèle avec ou sans application d'un courant à travers de la MEA, nous permettra de réaliser une étude comparative visant à démontrer l'efficacité de réduction du colmatage et une amélioration de l'élimination de la matière organique au niveau des MEA polarisées couplées à un traitement biologique. L'analyse de la pression transmembranaire au cours du temps permettra de caractériser l'évolution du colmatage de la membrane et donc l'effet anodique bénéfique des MEA.

REFERENCES

- Du, X., Shi, Y., Jegatheesan, V., Haq, I.U., 2020. A Review on the Mechanism, Impacts and Control Methods of Membrane Fouling in MBR System. *Membranes* 10, 24. <https://doi.org/10.3390/membranes1002024>
- Ma, J., Trellu, C., Oturan, N., Raffy, S., Oturan, M.A., 2022. Development of Ti/TiOx foams for removal of organic pollutants from water: Influence of porous structure of Ti substrate. *Applied Catalysis B: Environmental* 317, 121736. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121736>
- Maghsoodi, M., Jacquin, C., Teychené, B., Heran, M., Tarabara, V.V., Lesage, G., Snow, S.D., 2019. Emerging investigator series: photocatalysis for MBR effluent post-treatment: assessing the effects of effluent organic matter characteristics. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 5, 482–494. <https://doi.org/10.1039/C8EW00734A>
- Trellu, C., Chaplin, B.P., Coetsier, C., Esmilaire, R., Cerneau, S., Causserand, C., Cretin, M., 2018. Electro-oxidation of organic pollutants by reactive electrochemical membranes. *Chemosphere* 208, 159–175. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.026>
- Zhang, R., Hao, L., Cheng, K., Xin, B., Sun, J., Guo, J., 2023. Research progress of electrically-enhanced membrane bioreactor (EMBR) in pollutants removal and membrane fouling alleviation. *Chemosphere* 331, 138791. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138791>

MOTS-CLES DU THEME

traitement, réutilisation, valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

bioréacteur à membrane électroactive, colmatage, électro-oxydation, traitement biologique, micropolluants

Simulations par Mécanique des Fluides Numérique pour modéliser différentes géométries de réacteurs anoxiques à boues activées

David VAURIS, Nouceiba ADOUANI et Olivier POTIER

Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France

david.vauris@univ-lorraine.fr

olivier.potier@univ-lorraine.fr

RESUME

Le traitement des eaux usées est à la croisée de plusieurs problèmes décisifs dans notre société qui font émerger de nouvelles préoccupations. Premièrement, le stress hydrique dû aux sécheresses s'annonçant de plus en plus sévères au fil des années conduit à la réduction des flux massiques de polluants relâchés par les stations d'épurations dans les cours d'eau à courts et moyens termes. Par leurs faibles débits volumiques, les cours d'eau auront de plus grandes concentrations en polluants pendant les périodes de sécheresse. Ceci implique la nécessité d'améliorer l'efficacité des rendements épuratoires des stations d'épurations. Dans un second temps, il y a la problématique des micropolluants, dont la présence dans les eaux de surfaces et dans les aquifères est devenue une priorité de santé publique (perturbateurs endocriniens par exemple). En effet, les stations de traitement des eaux usées ne sont très souvent pas dimensionnées pour les éliminer. Cependant, certains d'entre eux sont biodégradables et pourraient être mieux éliminés si les stations étaient conçues différemment. Troisièmement, il y a le besoin de pouvoir réutiliser les eaux usées à différents niveaux de traitement selon les besoins ; par exemple, dans l'agriculture, les eaux usées traitées peuvent être directement réutilisées pour l'irrigation, c'est-à-dire où les produits dangereux ont été enlevés mais où il peut être utile de garder de l'azote dans une certaine mesure. Finalement, il existe une préoccupation pour les économies d'énergie qui s'applique également aux opérations des stations d'épurations.

L'objectif de ce travail de recherche est de mieux comprendre le comportement hydrodynamique de chacune des principales familles de réacteurs anoxiques et d'établir un modèle compartimental les représentant basé sur la mécanique des fluides et le génie de la réaction chimique. Nous souhaitons par le biais du contrôle de l'hydrodynamique obtenir des configurations de réacteurs qui permettent d'avoir des améliorations quant au procédé d'élimination des macro-polluants en particulier sous formes azotés, et des micropolluants biodégradables. Pour rappel, l'approche compartimentale est un hybride entre l'approche systémique et la MFN-réactive (Mécanique des Fluides Numérique Réactive), permettant des simulations fines sans avoir recours à la puissance de calcul élevée. L'approche compartimentale (Fig. 1.) permet de tester plusieurs configurations. Un modèle compartimental est construit à partir d'une approche locale (par exemple une mesure de débit, une simulation MFN) et d'une approche globale (par exemple des simulations systémiques et de Distribution de Temps de Séjour). Les approches de modélisation intégrant des nouvelles méthodes par intelligence artificielle seront aussi testées

Le projet de recherche est sous-divisé en différentes parties complémentaires et est dans un premier temps basé sur un grand nombre d'expériences numériques de MFN représentant différentes configurations géométriques des réacteurs anoxiques de traitement des eaux. Quelques expériences sont reproduites au laboratoire sur des réacteurs pilotes de géométries différentes. La première géométrie testée en laboratoire est représentée par la Figure 2. Ces expériences sont utilisées pour améliorer et valider les simulations : traçage (Distribution de Temps de Séjour) et visualisation de champs de vitesse par Vélocimétrie par Image de Particules (PIV). Tous les résultats permettront la construction de modèles mathématiques représentant l'hydrodynamique, mais aussi la construction de modèles compartimentaux utilisés pour la simulation et l'optimisation des réacteurs.

Le poster présentera les configurations géométriques (parfois très différentes) des réacteurs anoxiques dans les procédés par boues activées que l'on peut trouver sur les installations réelles. Il expliquera comment les différentes formes et dimensions des réacteurs influencent le comportement hydrodynamique, présentant aussi avantages et inconvénients. Il est à ajouter que lors de la conception, les formes des réacteurs de

traitement des eaux sont induites par des contraintes de génie civil, mais intègrent très peu l'hydrodynamique au sens de l'optimisation des procédés. Le poster présentera, un grand nombre d'expériences numériques, faisant ainsi varier les configurations des réacteurs ; certaines expériences numériques étant ensuite comparées aux expériences de laboratoire par analyses P.I.V et traçage. Cette comparaison de valeur nous permet de valider ou d'améliorer les simulations afin qu'elles rendent mieux compte de la réalité en termes d'hydrodynamique.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, réutilisation

MOTS-CLES LIBRES

Mécanique des Fluides Numérique, Distribution des Temps de Séjour, Boues activées, Modélisations de procédés, Approche compartimentale.

FIGURES

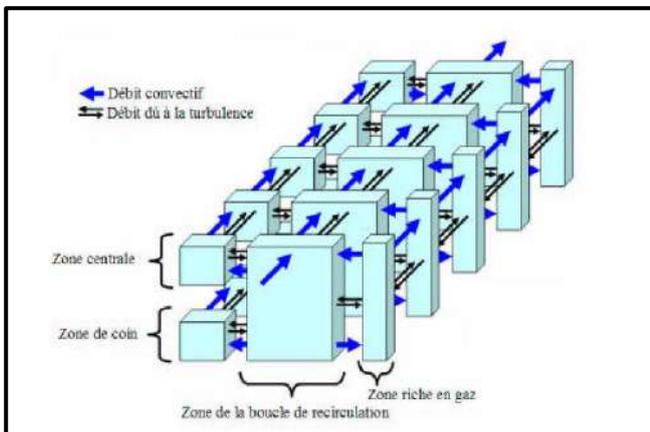


Fig. 1. Approche compartimentale

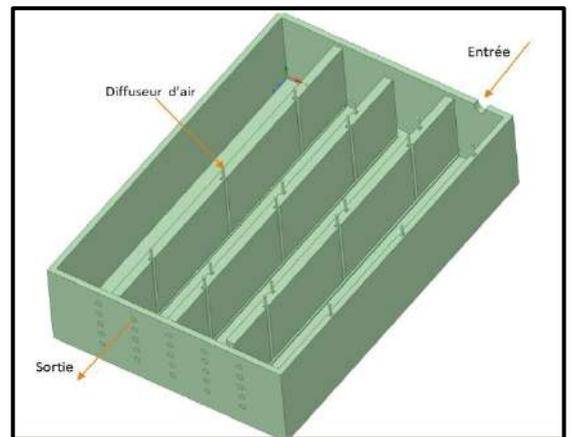


Fig. 2. Schéma d'un des réacteurs pilotes

RÉFÉRENCES

- Jourdan N., Kanniche M., Neveux T., Potier O., 2022 Experimental Characterization of Liquid Flows in Cooling Tower Packing, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61 (7), 2926-2936
- Hreiz R., Potier O., Wicks J., Commenge J.M., 2019, CFD Investigation of the effects of bubble aerator layouts on hydrodynamics of an activated sludge channel reactor, *Environmental technology*, 40 (20), 2657-2670
- Jourdan N., Neveux T., Potier O., Kanniche M., Wicks J., Nopens I., Le Moullec Y., 2019, Compartmental Modelling in chemical engineering: A critical review, *Chemical Engineering Science*, 210, 115196
- Karpinska A.M., Bridgeman J., 2016, CFD-aided modelling of activated sludge systems-A critical review, *Water Research*, 88, 861-87.
- Wicklein E., Batstone D., Ducoste J., Laurent J., Griborio A., Wicks J., Saunders S., Samstag R., Potier O., Nopens I., 2015 Good Modelling Practice in Applying Computational Fluid Dynamics for WWTP Modelling, *Water Science & Technology* 73 (5), 969-98
- Le Moullec Y., Potier O., Gentric C., Leclerc J.P., 2008, A general correlation to predict axial dispersion coefficients in aerated channel reactors, *Water Research* 42 (6-7), pp. 1767-1777
- Potier O., Leclerc J.P., Pons M.N., 2005 Influence of geometrical and operational parameters on the axial dispersion in an aerated channel reactor, *Water Research*, 39 pp 4454-4462

Synthèse et Caractérisation de Matériaux Composites à base d'Argile Kaolinitique pour l'élimination par Adsorption en Solution Aqueuse des Colorants Azoïques textiles

Pierre NGUE SONG¹, Julien MAHY¹, Antoine FARCY¹, Cédric CALBERG¹, Nathalie FAGEL² et Stéphanie LAMBERT¹

¹ Département de génie chimique – Nanomatériaux, Catalyse et Electrochimique, Université de Liège, Belgique

² Département de géologie, Université de Liège, Belgique

psong@uliege.be

- RESUME** L'intérêt scientifique de ce travail est d'immobiliser des nanoparticules d'oxyde de zinc à la surface externe des particules d'une argile naturelle de type kaolinitique brute et activée sous acide. Le dopage des échantillons d'argile par les nanoparticules de ZnO permet d'inverser la nature des charges de surface de ces échantillons. Ainsi, cette inversion de charge entraîne de meilleures interactions électrostatiques entre les échantillons d'argile et les molécules anioniques de colorants azoïques textiles, favorisant ainsi leur élimination par adsorption en solution aqueuse.

Les argiles sont des minéraux naturels avec différentes microstructures : (i) en feuillets comme la kaolinite et les smectites, (ii) fibreuses comme la sépiolite et les palygorskites ou (iii) tubulaire comme l'halloysite (Biddeci et al., 2023). Elles présentent également de nombreux avantages car elles sont abondantes dans la nature, peu coûteuses et enfin respectueuses de l'environnement (Dong & Zhang, 2018). L'un des minéraux argileux naturel le plus abondant est la kaolinite. Il s'agit d'un aluminosilicate de type « 1:1 », c'est-à-dire que des feuillets tétraédriques d'unités de silicate (SiO_4) sont liés de manière covalente à des feuillets octaédriques d'aluminates hydroxylés [$AlO_{6-x}(OH)_x$], avec la composition générale suivante $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (**Fig.1(a)**). La présence des liaisons hydrogènes fortes entre les couches de kaolinite voisines ou adjacentes (Tang et al., 2017), augmente leur stabilité et rend difficile la modification de ce minéral en termes d'exfoliation ou de délaminage. En plus, cette propriété empêche la libre expansion de l'espace interfoliaire comme dans les minéraux argileux gonflants de type « 2:1 ». Cependant, il faut noter que la kaolinite naturelle présente une faible charge négative. Celle-ci est liée aux substitutions isomorphiques dues aux imperfections du réseau cristallin (Chen et al., 2022). De ce fait, la capacité d'adsorption de l'argile kaolinitique naturelle est beaucoup plus grande pour les colorants cationiques qu' anioniques (Nandi et al., 2009). Ainsi, améliorer la capacité d'adsorption en solution aqueuse des colorants azoïques anioniques par la kaolinite reste un défi majeur à relever.

Dans ce travail, des nanoparticules de ZnO (**Fig.1(b)**), synthétisées par le procédé sol-gel (Mbognou et al., 2023), sont immobilisées sur les surfaces basales, latérales et au niveau des espaces interfoliaires des échantillons de kaolinite naturelle et activés par des traitements thermiques et chimiques (activation en présence d'acide).

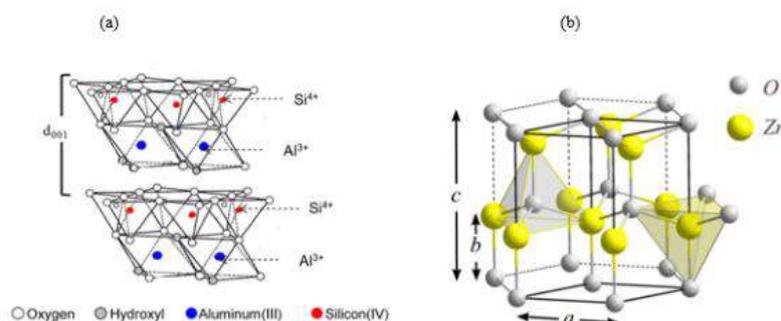


Fig. 1. (a): Structure de la kaolinite ; (b): Structure cristallographique wurtzite du ZnO

Après dopage avec le ZnO, on observe une inversion brutale de la nature de la charge de surface de ces matériaux composites obtenus, à travers des valeurs de potentiels zêta allant de -31 mV avant dopage au ZnO à $+36\text{ mV}$ après dopage.

Tous les composites obtenus ont été testés en mode batch pour l'adsorption en solution aqueuse de trois colorants azoïques anioniques textiles : un monoazoïque (Mordant red 19, MR19), un diazoïque (Direct blue 53, DB53) et enfin un triazoïque (Direct green 1, DG1). Une augmentation linéaire et rapide de la quantité de colorant adsorbé est observée au cours des 5 premières min avec des taux de rétention avoisinant 95% pour certains matériaux composites. On a également observé que l'efficacité de l'adsorption dépend fortement du potentiel zêta du matériau : plus ce dernier est élevé vers les valeurs positives, plus les capacités d'adsorption des échantillons envers les colorants anioniques sont excellentes.

Le phénomène d'adsorption des molécules de colorants anioniques en surface des matériaux composites « argile-ZnO », est potentiellement gouverné par des forces de physisorption de trois origines différentes: (i) les interactions électrostatiques de Van der Waals entre les groupements sulfonates (SO_3^-) des molécules des 3 colorants (MR19, DB53, DG1) et les charges positives de surface des composites « argile-ZnO » ; (ii) les dipôles créés par la présence d'un champ électrique au sein des micropores des matériaux composites ; (iii) et enfin des liaisons hydrogène pouvant s'établir entre les groupements hydroxyle ($-OH$) et amine ($-NH_2$) des molécules des 3 colorants (MR19, DB53, DG1), et les groupements silanol ($-SiOH$) et aluminol ($-AlOH$) des échantillons « argile-ZnO ».

L'utilisation des matériaux composites à base d'argile, comme matrices adsorbantes des colorants anioniques pour le traitement des effluents de l'industrie textile, offre de meilleures perspectives pour l'avenir. A cet effet ces derniers sont sans danger pour l'environnement et l'empreinte carbone liée à leur production est quasi nul. Cependant la question de leur recyclabilité est un défi majeure à relever car après utilisation, les boues générées sont difficile à traiter. Par contre elles peuvent être valorisées dans le secteur de la construction avec la mise à contribution dans la production des briques ainsi que des ciments géopolymères.

Mots-clés du thème : Traitement, potabilisation, réutilisation

Mots-clés libres : Sol-gel, argile, semi-conducteur, adsorption

RÉFÉRENCES

- Biddeci, G., Spinelli, G., Colomba, P., & Di Blasi, F., 2023, Halloysite Nanotubes and Sepiolite for Health Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(5), 4801, <https://doi.org/10.3390/ijms24054801>
- Capper, P., & Mauk, M. (Éds.), 2007, *Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* (1^{re} éd.). Wiley, <https://doi.org/10.1002/9780470319505>
- Chen, G., Li, X., Zhao, H., Qiu, M., Xia, S., & Yu, L., 2022, Revealing the mechanisms of mercury adsorption on metal-doped kaolinite(001) surfaces by first principles. *Journal of Hazardous Materials*, 431, 128586, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128586>
- Dong, J., & Zhang, J., 2018, Biomimetic Super Anti-Wetting Coatings from Natural Materials: Superamphiphobic Coatings Based on Nanoclays. *Scientific Reports*, 8(1), 12062, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30586-4>
- Mbognou, M.H.T., Lambert, S.D., Caucheteux, J., A. Farcy, C. Alié, N. Fagel, Emmanuel Djoufac Woumfo, J. G. Mahy, 2023, Hybrid clay-based materials for organic dyes and pesticides elimination in water. *J Sol-Gel Sci Technol* 105, 461–470, <https://doi.org/10.1007/s10971-022-06005-6>
- Nandi, B., Goswami, A., & Purkait, M., 2009, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin : Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 583-590, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>
- Tang, W., Zhang, S., Sun, J., Li, H., Liu, X., & Gu, X., 2017, Effects of surface acid-activated kaolinite on the fire performance of polypropylene composite. *Thermochimica Acta*, 648, 1-12, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.007>

The Variability of Textural Properties and Drying Characteristics of Dehydrated Sewage Sludge (Applied case - Liège Belgium)

S. L. PARRA*, M. AL SAYED and A. LÉONARD

Chemical Engineering Research Unit, PEPs, University of Liège, Belgium

slparra@uliege.be

RESUME

This study delves into the variability of drying behavior and textural properties of real samples of dehydrated sewage sludge (DSS), focusing on characterizing and correlate those parameters. A series of experiments including, dry matter content determination, volatile matter content analysis, convective micro-drying, convective macro-drying, texture profile analysis (TPA), penetrometry, volume and area change during drying, and amplitude sweep were conducted on DSS samples from five wastewater treatment plants (WWTP) located around the city of Liège (Belgium) as shown in figure 1, to explicate the diversity of DSS, covering the possible factors that can alter DSS drying, and texture such as origins, history of treatment, mechanical traits, and others.

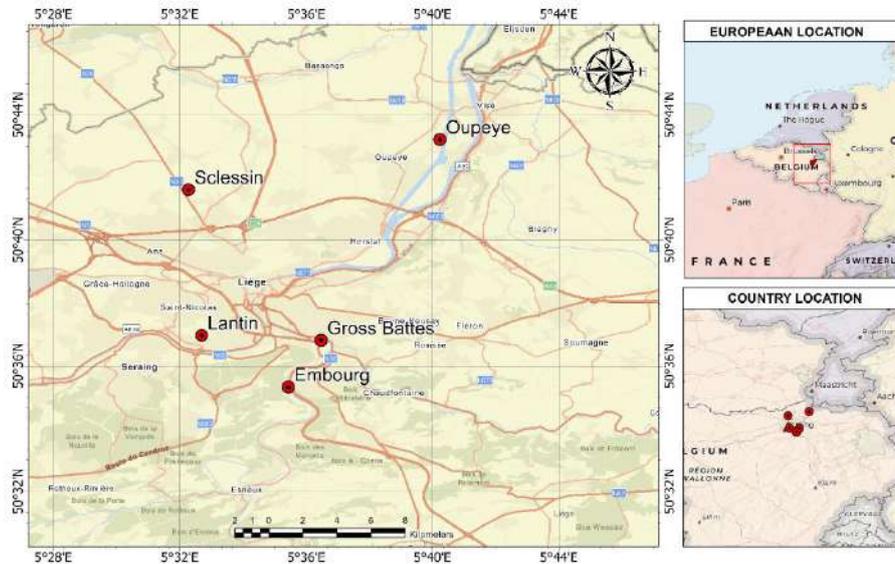


Figure 1: Map of Liège WWTPs considered in the study

Table 1 highlights the characteristics of the five WWTPs that were covered in this study, each utilizing similar or different treatment and mechanical methods. By characterizing properties such as adhesiveness, cohesiveness, hardness, viscoelastic, and rheological behavior, it is possible to establish their correlation with the drying process performance, as indicated by factors like drying rate, duration, and alterations in moisture content. The research provides a contribution to a better future, adding knowledge to a field that still has room for enhancement.

Table 1: Highlights of the WWTPs considered in the study

Station code	S1	S2	S3	S4	S4
Name	Embourg	Lantin	Gross Battes	Sclessin	Oupeye
Capacity [PE]	24300	31500	53100	135000	402000
Commisioning	Belt Filter	2003	2002	2001	2007
Dewatering technology	Belt Filter	Belt Filter	Belt Filter	Press Filter	Centrigration
Liming	X	X	X/√	√	X
Carbon treatment	√	√	√	√	√
Nitrogen treatment	√	√	√	√	√
Phosporus treatment	√	√	√	√	√
Bacteriological treatment (UV)	X	X	X	X	X

The findings may empower wastewater treatment facilities to make decisions regarding DSS handling by presenting the impact of rheological and texture properties on the drying behavior, aiming to enhance operational efficiency, reduce environmental impacts, and align with sustainable waste management practices. Finally, the DSS liming effect on the various parameters was analyzed, showing the benefits and possible limitations.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, valorisation, déchet.

MOTS-CLES LIBRES

Sewage Sludge; drying; texture, viscoelasticity.

RÉFÉRENCES

- Léonard, A.; Meneses, E.; Le Trong, E.; Salmon, T.; Marchot, P.; Toye, D.; Crine, M. Influence of back mixing on the convective drying of residual sludges in a fixed bed. *Water Research* 2008, 42, 2671–2677.
- Léonard, A.; Blacher, S.; Marchot, P.; Crine, M. Use of X-ray microtomography to follow the convective heat drying of wastewater sludges. *Drying Technology* 2002, 20, 1053–1069
- Fantasse, A.; Parra Angarita Sergio.; Angélique, L.; El Khadir, L.; Ali, I.; El Houssayne, B. Rheological Behavior and Characterization of Drinking Water Treatment Sludge from Morocco. *Clean Technologies* 2023, 5, 259–273.
- Al Sayed M. Léonard A., et al. Rheology and drying characteristics of sludge in the region of Liege. 2023.

Traitement des eaux usées industrielles : couplage entre procédés physico chimiques et phytotechnologie

Imane MAGDI^{1,2}, Mounia ACHAK^{2,3} et Edvina LAMY¹

¹*Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (EA 4297), Université de Technologie de Compiègne, France*

²*Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Energie, École Nationale des Sciences Appliquées, Université Chouaib Doukkali, Maroc*

³*Chemical & Biochemical Sciences. Green Process Engineering, Université Mohammed VI Polytechnique, Maroc*

imane.magdi@utc.fr

RESUME

L'industrie oléicole qui produit principalement l'huile d'olive génère deux résidus, l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). Les effluents liquides issus de l'extraction de l'huile d'olive se caractérisent par une forte hétérogénéité. Ils entraînent l'acidification du milieu, la destruction de la microflore bactérienne du sol, la pollution des ressources en eau superficielles et souterraines, ainsi que la disparition de la vie aquatique. Cette problématique est attribuée à leur forte demande chimique et biochimique en oxygène (DCO et DBO5), et à leur concentration en composés phénoliques. D'autres paramètres tels que la teneur en matières solides, le pH, la salinité, la teneur en carbone total, en azote (ammoniacal, organique, nitrite, nitrate) et en phosphore (organique et inorganique) contribuent également à leur impact environnemental. C'est pourquoi la recherche d'une solution technologique performante devient une nécessité urgente pour mettre en place des traitements durables et efficaces.

Dans ce travail nous visons à développer un procédé hybride intégrant les procédés de coagulation floculation, infiltration-percolation et des phytotechnologies de dépollution des effluents industriels et d'optimiser certaines étapes de dépollution et de valoriser et réutiliser les effluents traités. Le travail précédent de Bakri Alaoui et al. (2023), financé par la région Hauts-de-France, a porté sur l'amélioration des filtres multicouches en utilisant de nouveaux adsorbants naturels. Ces ajustements ont eu pour objectif de prévenir le colmatage et d'augmenter l'efficacité d'adsorption. Ce travail a montré que les bioadsorbants tels que le charbon de bois, les coquilles d'huitres et l'écorce d'argan, employés seuls comme milieu filtrant en colonne conduisent à un écoulement uniforme et ceci permet de traiter les effluents liquides d'une manière plus efficace de point de vue de rendement et de pourcentage d'abattement. Leur emploi dans un système stratifié multicouche, constitué des couches successives de matériaux différents, peut légèrement diminuer l'uniformité de l'écoulement, cela évite les phénomènes de colmatage qui sont observés pour les colonnes remplies de 100% d'adsorbants.

Dans ce projet il s'agit de coupler plusieurs processus de traitement : coagulation-filtration, infiltration percolation et phytotechnologies. Les études concernant l'élimination de la charge polluante des eaux d'origine agro industrielles ont montré que la coagulation-floculation permet une élimination importante des contaminants sous forme des petites tailles, mais les travaux de recherche de Sbai et Loukili (2015) montrent que la charge organique de ces effluents après traitement par coagulation floculation reste non conforme aux normes standards de rejet des eaux usées industrielles dans le milieu récepteur. Pour cette raison la coagulation-floculation est ajoutée comme une étape de prétraitement avant la technique d'infiltration-percolation en utilisant des colonnes remplies par une mixture de sable et des adsorbants naturels caractérisés par leur pouvoir adsorbants. Ce projet intègre ces techniques dans des essais dynamiques en continu à grande échelle, en utilisant des méthodes de traçage pour caractériser l'écoulement et estimer les paramètres hydrodynamiques. L'injection d'effluents pollués permettra d'estimer des bilans de matière et de déduire l'abattement de la charge polluante. L'alternance de couches perméables et imperméables vise à éviter le colmatage et par ce biais augmenter le temps de vie du filtre.

Dans le cadre de ce travail, la technique impliquant des adsorbants filtrants sera optimisée en utilisant un prétraitement par coagulation floculation, ensuite elle sera poursuivie par la technique de phytoépuration en utilisant un lit planté par *Phragmites australis*, *Typha latifolia* et *Arundo donax* (Figure 1) en mettant en évidence les potentialités épuratoires de cette mixture à épurer les eaux prétraitées. Ce projet de thèse intègre également des enjeux d'économie et de réutilisation de ressources, car l'eau traitée peut être réutilisée pour l'irrigation des cultures, contribuant ainsi à la conservation des ressources en eau et à la réduction des besoins en eau douce.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, réutilisation, valorisation.

MOTS-CLES LIBRES

Effluents industriels, filtration, Transfert, hydrodynamique, dépollution, adsorbants, filtres multicouches.

FIGURES

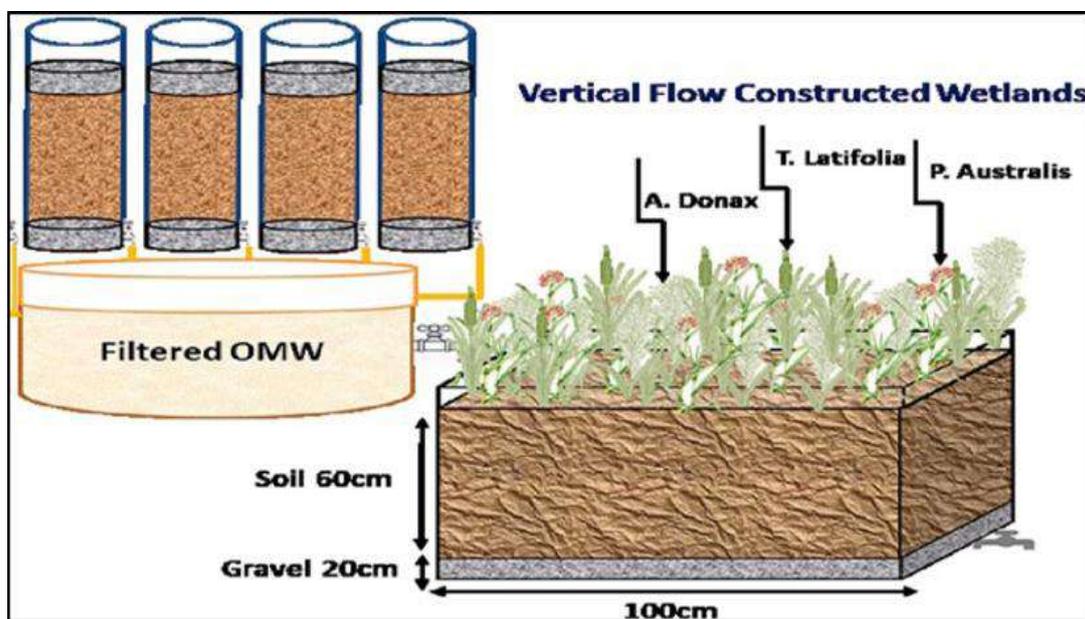


Fig. 1. Dispositif expérimental de la colonne d'infiltration percolation et la phyto-épuration

RÉFÉRENCES

SBAI, G., LOUKILI, M., 2015. Traitement des margines par un procede couplant la coagulation floculation et la voie electrochimique. European Scientific Journal, ESJ 11. 2015.

BAKRI ALAOUI Soufiane, ACHAK Mounia, CHHITI Younes, M'HAMDI ALAOUI Fatima Ezzahra, LAMY Edvina, Coupling the Infiltration-Percolation and Solar Distillation Technologies for the Treatment of Olive Mill Wastewater, 2022. DOI: 10.3303/CET2296018

ACHAK Mounia, BOUMYA wafaa, OUZZANI Naaila, MANDI Laila, Preliminary evaluation of constructed wetlands for nutrients removal from olive mill wastewater (OMW) after passing through a sand filter, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.06.007>

Dépollution des eaux souterraines : élimination des Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés par adsorption sur matériaux zéolithiques

Sophie DORGE¹, Wassim ALMOUALLEM^{1,2}, Ghinwa Ali MORTADA¹, Julien MICHEL³, Jean DAOU⁴,
Guillaume GERANDI¹ et Gwenaëlle TROUVÉ¹

¹Laboratoire Gestion des Risques et Environnement (UR 2334), Université de Haute-Alsace, France

²Agence de la transition écologique ADEME, France

³Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques Ineris, France

⁴Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (CNRS UMR 7361), France

sophie.dorge@uha.fr

CONTEXTE ET OBJECTIF

Dans les pays à forte tradition industrielle, de nombreux sites présentent des sols pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), composés organiques connus pour leurs effets délétères sur la santé humaine (effets systémiques, cancérigènes, mutagènes) et sur l'Environnement. Seize d'entre eux classés depuis 1976 comme polluants prioritaires par l'US EPA (US Environmental Protection Agency), sont actuellement suivis lors des diagnostics et programmes de surveillance, en raison de leur occurrence, de leur toxicité forte et de leur quantification aisée. Toutefois ces 16 HAP ne sont pas les seuls contaminants présents sur ces sites et d'autres familles de composés aromatiques, notamment les Composés Aromatiques Polycycliques Oxygénés (CAP-O), peuvent aussi contribuer aux impacts sur l'Homme et l'Environnement. Les CAP-O sont également des produits de la dégradation des HAP (par photooxydation ou biodégradation). Plus polaires que les HAP, ils sont donc plus solubles dans l'eau, ce qui implique une mobilité dans les sols, supérieure à celle des HAP et donc la formation de panaches de contamination plus étendus. Ainsi, au regard d'une toxicité potentiellement supérieure à celles des HAP, couplée à une potentielle migration dans les eaux souterraines sur des distances importantes en aval d'un site (par Schlanges, I en 2008), il est donc nécessaire d'éliminer les CAP-O présents sur les sites pollués, tout comme les HAP. Il existe de nombreuses méthodes de dépollution pour éliminer les HAP, mais certaines d'entre elles, comme l'oxydation chimique *in situ* ou encore les traitements basés sur la biodégradation des HAP, conduisent à la formation de CAP-O (par Lundstedt, S en 2006). L'objectif est de développer un nouveau procédé de dépollution économiquement viable et performant, à la fois pour le traitement des HAP mais aussi pour l'élimination des CAP-O présents dans les eaux souterraines. La voie envisagée est l'utilisation d'adsorbants minéraux poreux régénérables, pour piéger les polluants organiques présents dans l'eau, telles les zéolithes. En effet, ces aluminosilicates, contrairement aux matrices carbonées (charbons actifs, biochar, etc.) très efficaces dans le piégeage de nombreux polluants organiques (par Awad, A.M en 2020) mais parfois coûteuses et difficilement régénérables, sont très stables thermiquement. La régénération des zéolithes, par simple traitement thermique sous air pour éliminer les polluants sous forme gazeuse (CO₂, H₂O) sera donc très aisée. Les zéolithes sont considérées comme des matériaux compétitifs en termes de coût, de sélectivité de forme et d'efficacité d'adsorption. De par leur structure cristalline organisée et leur stabilité thermique élevée couplée à une acidité de Bronsted intrinsèque, elles sont en effet connues pour leur potentiel élevé d'adsorption vis-à-vis de molécules organiques à l'état de traces (par Braschi, I en 2016). Ce travail vise donc à tester l'adsorption de HAP et CAP-O par des zéolithes à partir d'eaux artificiellement contaminées pour déterminer les capacités et cinétiques d'adsorption.

METHODOLOGIE

Les tests de dépollution ont été réalisés en mode statique, en batch. 10 mg de zéolithe sous forme de poudre sont mis en contact avec une solution contaminée à une concentration en polluant de 1 mg/L. Deux polluants ont été étudiés séparément : la fluorénone (FLuone, CAP-O) et le fluorène (FLU, HAP). Les essais ont été effectués sur une zéolithe bêta purement silicique de type structural *BEA ($S_{\text{BET}} = 493 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $V_{\text{micro}} = 0.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), synthétisée à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse en milieu fluoré. Le pourcentage de sorption des polluants sur les zéolithes est déterminé en comparant la concentration initiale en polluant dans la solution avant test et celle après test, c'est-à-dire, après mise en contact avec la zéolithe. Les concentrations en polluants dans les eaux sont déterminées par analyse par HPLC/fluorimétrie/UV visible.

RESULTATS

Les résultats de piégeage (Fig. 1) sont présentés sous la forme d'une courbe représentant l'évolution de la concentration du FLU et de la FLUone en solution en fonction du temps de contact. Les concentrations en solutions diminuent rapidement de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ jusqu'à 72 et $91 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement pour le FLU et la FLUone au bout d'une minute seulement de contact avec l'adsorbant. Ce qui correspond à des pourcentages de sorption respectivement de 93 et 91% . Ensuite, les concentrations du FLU et de la FLUone continuent légèrement à diminuer pour atteindre leurs valeurs les plus basses respectivement de 30 et $39 \mu\text{g.L}^{-1}$ après 60 min d'agitation. Ces valeurs restent constantes jusqu'à 24 h d'agitation.

Pourcentage de piégeage au bout
de 60 min de temps de contact:
 97% pour FLU
 96% pour FLUone

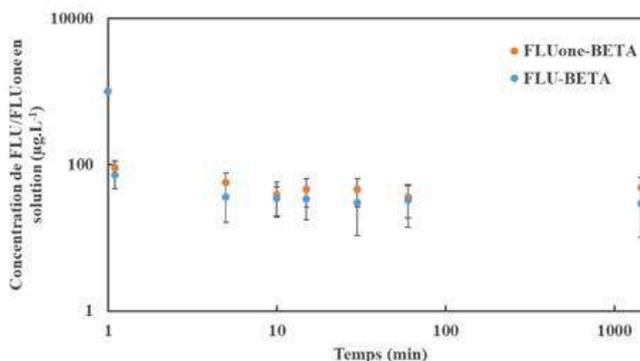


Fig. 1. Cinétiques de sorption pour le FLU et la FLUone sur la zéolithe bêta : $[\text{polluant}]_{\text{initiale}} = 1000 \mu\text{g.L}^{-1}$

CONCLUSIONS

Ces essais préliminaires montrent un potentiel très intéressant de la zéolithe bêta dans l'élimination des HAP et des CAP-O des eaux. La sorption du FLU et de la FLUone est quasiment complète après seulement 10 min de temps de contact, ce qui montre une capacité de piégeage quasiment instantanée de la zéolithe. Néanmoins, ces études préliminaires nécessitent des expériences supplémentaires pour mettre en évidence le potentiel de ce type de technique à l'échelle du laboratoire et ensuite à l'échelle industrielle dans une application dans le domaine des sites et sols pollués.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, potabilisation, réutilisation.

MOTS-CLES LIBRES

Dépollution, CAP-O/HAP, zéolithe, adsorption, régénération

RÉFÉRENCES

- Awad, A.M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M.S., Ba-Abbad, M.M., El-Naas, M and Mohammad, A.W., 2020, Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbants: an overview, *Journal of Molecular Liquid* 301:112335, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112335>
- Braschi, I., Blasioli, S., Buscaroli, E., Montecchio, D. and Martucci, A., 2016, Physicochemical regeneration of high silica zeolite Y used to clean-up water polluted with sulfonamide antibiotics, *Journal of Environmental Sciences* 05:302-312, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.07.017>
- Lundstedt, S., Y. Persson, Y. and Öberg, L., 2006, Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil, *Chemosphere* 65(8):1288-1294, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.031>
- Schlanges, I., Meyer, D., Palm, W.-U. and Ruck, W., 2008, Identification, quantification and distribution of PAC-metabolites, heterocyclic PAC and substituted PAC in groundwater samples of tar-contaminated sites from Germany, *Polycyclic Aromatic Compounds* 28(4-5):320-338, <https://doi.org/10.1080/10406630802377807>



THÈME 5 : MÉTHODES ET OUTILS AU SERVICE DES PROCÉDÉS



Comparaison entre méthodes de modélisation par substitution appliquées au procédé du biométhanol

Alessandro DI PRETORO¹, Stéphane NÉGNY¹ et Ludovic MONTASTRUC¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS/INP/UPS, France

alessandro.dipretoro@ensiacet.fr

RESUME

Dans le contexte socioéconomique actuel, le domaine du génie des procédés est considérablement impacté par les deux transitions fondamentales de l'ère contemporaine : la transition énergétique et la transition digitale. Si la première détermine quels sont les cas applicatifs d'intérêt pour la société, la dernière affecte surtout l'évolution des méthodes nécessaires pour la résolution des problématiques associées, qui deviennent de plus en plus complexe sous le point de vue computationnel faute de la croissance des données à traiter. Dans le domaine des systèmes industriels une des approches les plus exploitées pour la mitigation de l'effort de calcul est la modélisation par substitution. Cette méthodologie 'data-driven', qui remplace le modèle phénoménologique par un modèle analytique ou stochastique, permet en fait de réduire de plusieurs ordres de grandeur le temps nécessaire pour la simulation d'un procédé en gardant une précision assez élevée. Cependant, certaines imprécisions sur les bilans matière et énergie peuvent encore être constatées lors que le système modélisé implique la présence des réactions chimique, équilibre entre phases ou, en général, des corrélations non-linéaires. L'objectif de cette étude est donc la définition d'une procédure automatisée pour la réalisation d'un modèle de substitution ainsi que l'analyse de ses performances pour différentes tailles de dataset et différentes méthodes de modélisation. Ces dernières sont appliquées à un procédé chimique visant la conversion de l'énergie utilisée en biomolécules versatiles.

Parmi les vecteurs énergétiques de majeur intérêt, le biométhanol est l'un des plus intéressants car ce constituant est caractérisé par une densité énergétique élevée, elle facile à stocker car elle est liquide à température ambiante, et elle peut être à la fois utilisée comme combustible et en tant que produit intermédiaire pour la production de plusieurs composés largement utilisés dans l'industrie chimique (e.g. éther diméthylque, formaldéhyde, acide acétique etc.). C'est pourquoi, le procédé biogaz-to-méthanol est le candidat idéal pour mener cette étude. En particulier, l'objectif de la recherche est d'évaluer la possibilité de remplacer les opérations de reformage du biogaz et, ensuite, de conversion du biosyngas en méthanol par des modèles de substitution afin de réduire le temps de calcul par rapport à une simulation basée sur les modèle phénoménologiques (Bisotti, F. et al. en 2022). Vu la nature variable de la source utilisée pour la production de biogaz, le paramètre le plus important dans la caractérisation de ce procédé est donc la production en méthanol par rapport au domaine des possibles compositions du biogaz entrée.

La procédure détaillée pour la réalisation du modèle à partir des différentes propriétés du biogaz jusqu'à l'analyse des performances est schématisée en Figure 1. L'approche choisie pour l'échantillonnage est le Latin Hypercube Sampling (LHS) par McKay et al. en 1979, qui permet une couverture uniforme du domaine en évitant un espacement des points trop régulier. L'échantillonnage est généré par un script codé en Python pour plusieurs nombres des points et ensuite stocké dans un fichier .csv qui est automatiquement importé par le logiciel de simulation des procédés. Le simulateur utilisé dans cette étude est ProSimPlus®, qui permet l'importation des propriétés de l'alimentation du procédé grâce à un script VBA intégré dans le logiciel même. Une fois que les simulations ont été effectuées, le stockage des points qui constituent le dataset expérimental pour la modélisation a lieu dans le même fichier .cvs toujours au moyen d'un script VBA d'écriture. Pour la phase de modélisation on a décidé de comparer deux outils très populaires dans le domaine : le logiciel ALAMO® (Automated Learning of Algebraic Models for Optimization) qui exploite la méthode de Response Surface Methodology afin d'obtenir les coefficients des fonctions de base sélectionnées par l'utilisateur () et les plus classiques Réseaux de Neurones (ANN) multicouches qui ont été déjà appliqués dans les systèmes de procédés incluant syngas avec des bons résultats (Roell, G.W. et al. en 2022).

Finalement, afin d'évaluer et comparer les performances des deux méthodologies en termes d'efficacité computationnelle et de précision, l'erreur moyenne relative et le temps de calculs ont été choisi comme indicateurs. Le modèle obtenu avec ALAMO® est donc transféré dans un code Python, qui est aussi le langage utilisé pour l'implémentation de l'algorithme de réseau de neurones, qui effectue le calcul des indicateurs ainsi que la partie graphique pour la visualisation des résultats. Sur la base de ce dernier, l'étude montre que les deux méthodologie mise en place sont très efficaces pour modéliser la production intermédiaire de syngas et

celle finale de méthanol par rapport aux propriétés du biogaz en entrée. Plus précisément, au niveau de temps de calculs, les deux modèles sont capables de reproduire les valeurs de la simulation rigoureuse avec un temps computationnel au moins milles fois plus petit (le ratio varie en fonction de la quantité des points à générer). Le réseau de neurones montre une erreur moyenne qui ne dépasse jamais le 2% et qui est la valeur moyenne entre une grande quantité de points presque exacts et certains points singuliers hors trajectoires. Pour ALAMO® cette valeur seuil est décalée au 4.5% et on peut constater une erreur particulièrement élevée pour la composition de CO₂ car il est présent en très faible quantité et sa composition correspond à un chiffre très petit. Par contre, l'approche basée sur ALAMO® fournit directement une fonction analytique qui pourrait être ensuite exploitée pour autres applications comme par exemple l'optimisation des conditions opératoires et l'analyse de flexibilité.

En conclusion, à partir de cette étude on peut déduire que la modélisation par substitution est une solution qui garantie une précision assez élevée et qui permet d'améliorer l'efficacité computationnelle des simulations des procédés par plusieurs ordres de grandeur. Cependant, avant de parvenir à une généralisation de cette approche, la conversion d'un modèle phénoménologique en modèle data-driven pour des systèmes de procédés nécessite des analyses plus spécifiques car certains points dans le DoE donnent des valeurs incohérentes par rapport aux contraintes physicochimiques et les variables plus instables du mélange gardent un certain niveau de difficulté dans la caractérisation complète.

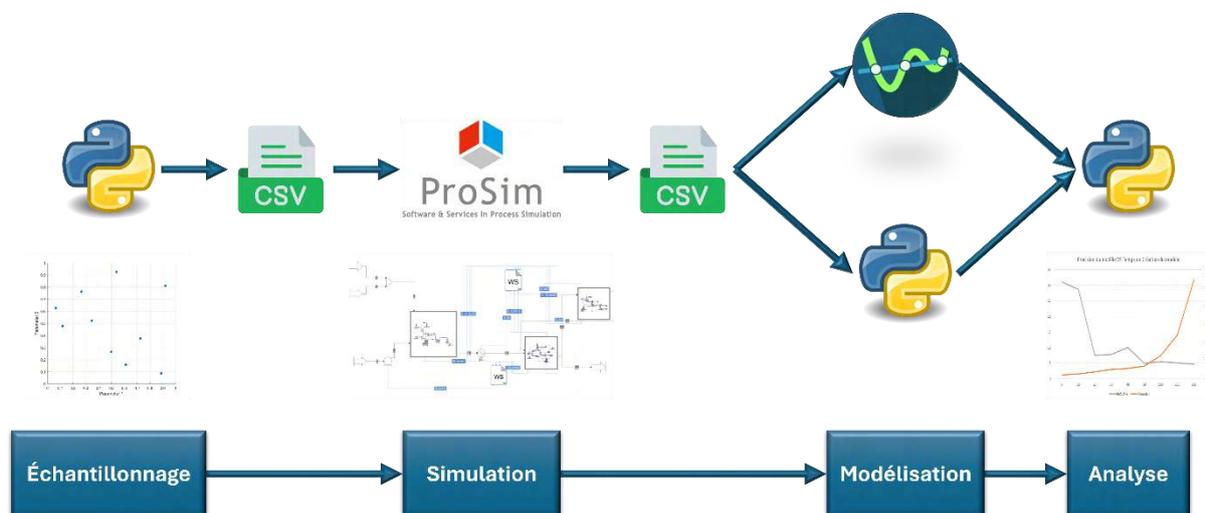


Fig. 1. Séquence des interfaces entre logiciels dans la procédure de modélisation par substitution

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés, Intelligence Artificielle, Digitalisation.

MOTS-CLES LIBRES

Modélisation par substitution, Latin Hypercube Sampling, Artificial Neural Network, ALAMO, Méthanol.

RÉFÉRENCES

- Bisotti, F., Fedeli, M., Prifti, K., Galeazzi, A., Dell'Angelo, A., Manenti, F., 2022, Impact of Kinetic Models on Methanol Synthesis Reactor Predictions: In Silico Assessment and Comparison with Industrial Data, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61(5):2206-2226 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04476>
- Cozad, A., Sahinidis, N.V., Miller, D.C., 2014, Learning surrogate models for simulation based optimization. *AIChE Journal* 60(6):2211-2227. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.14418>
- McKay, M.D., Beckman, R.J., Conover, W.J., 1979, A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code, *Technometrics* 21(2):239-245, <https://doi.org/10.2307/1268522>
- Roell, G.W., Sathish, A., Wan, N., Cheng, Q., Wen, Z., Tang, Y.J., Bao, F.S., 2022, A comparative evaluation of machine learning algorithms for predicting syngas fermentation outcomes. *Biochemical Engineering Journal*, 186:108578. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X22002479a>

Modélisation 2D et 3D de la séparation de phases pour un système ternaire dans le cadre de la formation de membranes polymères poreuses

Aoran WU¹, Jean-Pièrre MERICQ¹, Cyril CHEVARIN¹, Patrick GUENOUN², Charaf-eddine. MERZOUGUI², Hervé HENRY³, Abderraouf BOUNJAD³ et Denis BOUYER^{1*}

1. IEM (Institut Européen des Membranes), UMR5635, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, France

2. CEA Saclay, DSM-IRAMIS, UMR 3299 (CEA-CNRS), LIONS, France

3. Laboratoire de PMC (Physique de la Matière Condensée) École polytechnique – X, France

aoran.wu@umontpellier.fr

RESUME

Une grande majorité des membranes polymères sont préparées via des procédés de séparation de phases (SP) à partir d'un système polymère/solvant. Une démixtion thermodynamique provoque la formation de deux phases : une phase riche en polymère (la membrane finale après la solidification) et une phase pauvre en polymère (les pores après extraction du solvant).

Un défi majeur concerne la maîtrise et le contrôle des mécanismes de formation (morphogénèse), affectent drastiquement la structure finale de la membrane et par conséquent ses propriétés fonctionnelles que sont la perméabilité et la sélectivité. La dynamique de séparation des phases est décrite par l'équation de Cahn-Hilliard, la relaxation du paramètre d'ordre étant contrôlée via la minimisation locale de la fonction d'énergie libre de Ginzburg-Landau ^[1].

$$F_{GL} = \int_V \left(F_{FH} + \frac{1}{2} C(\phi) |\nabla \phi|^2 \right) dV \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + v \nabla \phi = \nabla \cdot \left(M(\phi) \nabla \frac{\partial F_{GL}}{\partial \phi} \right) \quad (2)$$

Dans ce travail, nous avons simulé la séparation de phase via des modèles 2D et 3D ; le potentiel thermodynamique a été décrit via la théorie de Flory-Huggins-De Gennes^[2] et la dynamique de SP a été couplée à des phénomènes de transfert de matière opérant à l'interface membrane/environnement extérieur. Les résultats des simulations sont analysés dans le domaine réel pour visualiser les morphologies obtenues et dans l'espace fréquentiel après une transformée de Fourier de façon à obtenir des résultats quantitatifs en termes de lois de croissance.

En couplant la séparation de phase aux phénomènes de transfert, nous avons simulé (i) l'évaporation du solvant qui se produit au cours du processus d'élaboration (dry casting), (ii) la condensation du non-solvant (VIPS process) et (iii) les échanges solvant/non-solvant (wet process).

Les figures 1 et 2 montrent par ailleurs les structures obtenues par séparation de phase via les procédés NIPS-immersion (solution de polymère plongée dans un bain de non-solvant) et la structure de simulation 3D de SP.

Ces travaux mettent en évidence l'impact des conditions opératoires et du procédé sur les morphologies membranaires ainsi que sur la dynamique en terme de cinétique (analyse par transformée de Fourier non représentée ici).

MOTS-CLES DU THEME

Séparation de phase, système ternaire, modélisation

MOTS-CLES LIBRES

NIPS, VIPS, Transfert de masse, Transfert du chaleur, Hydrodynamique

FIGURES

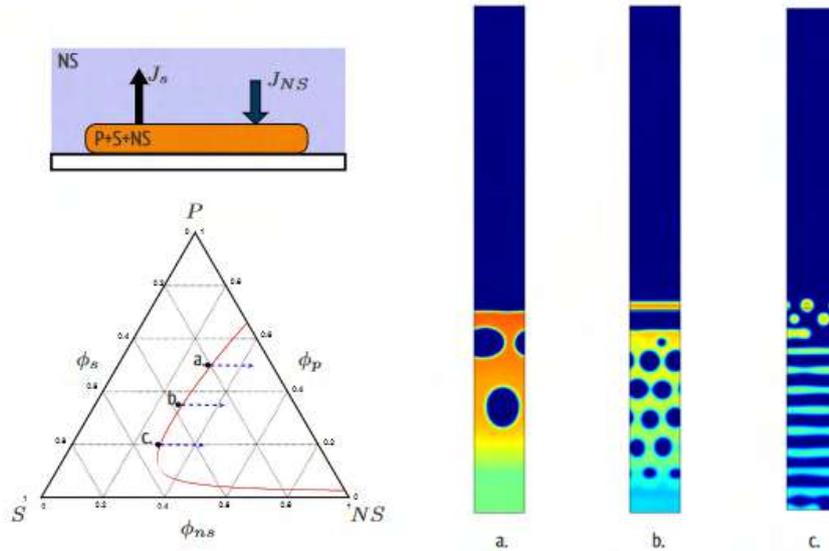


Fig. 1. Procédé de NIPS

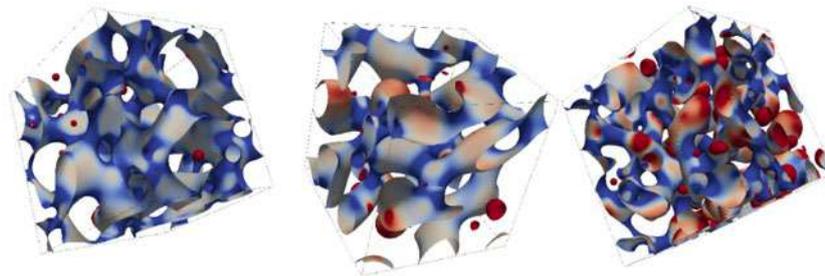


Fig. 2. Images morphologiques 3D de SP

REFERENCES

- [1] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
- [2] P.T.P.Aryanti, D.Ariono, A.N.Hakim and I.G.Wenten, *Flory-Huggins Based Model to Determine Thermodynamic Property of Polymeric Membrane Solution*, Journal of Physics 2018, 1090.

Polymères sensibles à la viscosité pour la mesure *in situ* de la viscosité dans les micro-canaux.

Dharshana NALATAMBY¹, Pierre LIDON¹, Simon HARRISSON² et Yaocihuatl MEDINA-GONZALEZ¹

¹Laboratoire du Futur, UMR 5258 CNRS-U. Bordeaux-Syensqo, France

²Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629 CNRS-U. Bordeaux-INP Bordeaux, France

yaocihuatl.medina-gonzalez@u-bordeaux.fr

RESUME

La viscosité est une propriété omniprésente des fluides et sa mesure est importante à la fois dans la recherche et dans l'industrie, car elle permet de prédire le comportement des écoulements et peut fournir des informations importantes sur les propriétés des fluides dans la recherche et dans l'industrie car elle permet de prédire le comportement des écoulements¹ et peut fournir des informations importantes sur les compositions moléculaires et les interactions à petite échelle. Dans le domaine médical, la viscosité peut donner accès à des données sur des états pathologiques. Par conséquent, la mesure de la viscosité est utilisée dans des domaines aussi variés que la synthèse chimique, le traitement et l'utilisation des polymères, le traitement du pétrole brut, le diagnostic médical, le jet d'encre et l'impression 3D, la formulation de produits cosmétiques, les boues pour la fabrication de batteries et le traitement des aliments, pour n'en citer que quelques exemples.

La viscosité d'un échantillon peut être mesurée à l'aide d'un rhéomètre mécanique ou d'un viscosimètre, mais les mesures à l'échelle microscopique nécessitent toutefois des équipements spécifiques, basés sur des propriétés macroscopiques moyennées sur l'ensemble, ce qui peut entraîner des artefacts. Parmi les efforts visant à développer des stratégies pour mesurer la viscosité dans des systèmes non accessibles aux viscosimètres mécaniques, les rotors moléculaires fluorescents (FMR) ont été récemment utilisés comme sondes de viscosité dans des systèmes tels que les aérosols (par Visynauskas et al, 2017), les canaux microfluidiques (par Nalatamby et al 2023) et les fluides confinés (par F. Guibouin et al 2023), ainsi que dans certaines cellules biologiques.

La sensibilité des FMR à la viscosité du milieu environnant découle de la trajectoire que suit le FMR lorsqu'il se détend d'un état excité : elle peut subir une relaxation radiative ou non radiative; ce dernier mode est lié au mouvement de rotation de la molécule. Les interactions à l'intérieur des fluides environnants, qui donnent lieu à la viscosité locale, influencent le taux de relaxation du FMR conduisant la molécule à se relaxer par la voie radiative en entravant la rotation moléculaire et en augmentant l'intensité et la durée de vie de la fluorescence observée. En effectuant un étalonnage préalable de l'intensité de fluorescence ou de la durée de vie du rotor dans des fluides de viscosité connue, il est possible d'obtenir une cartographie de la viscosité dans des échantillons et des systèmes inconnus.

L'objectif du travail présenté a été de proposer un matériau à base de polymère sensible à la viscosité et de l'utiliser pour fabriquer des surfaces sensibles à la viscosité. Ces matériaux ont ensuite été utilisés greffés sur des canaux microfluidiques pour permettre la mesure et la cartographie de la viscosité des fluides circulant dans ces canaux. Pour cela, un matériau polymère-FMR a été synthétisé et greffé à l'intérieur d'un canal microfluidique ; la capacité de ce matériau à répondre à la viscosité du milieu environnant a été caractérisée. Cette stratégie ouvre la voie à une nouvelle génération de matériaux pouvant être utilisés comme capteurs de viscosité simples et abordables.

Un monomère fluorescent sensible à la viscosité appelé MECVJ a été synthétisé par condensation d'un aldéhyde et d'un ester de méthacrylate. Les spectres d'absorption et d'émission du MECVJ dans des solutions DMSO-glycérol de différentes viscosités sont présentés dans la Fig. 1a, ce qui permet d'observer la dépendance de l'émission du MECVJ avec la viscosité du milieu environnant. La synthèse des matériaux polymères sensibles à la viscosité a été réalisée par polymérisation RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer). La Fig. 1b montre les variations obtenues dans l'émission de fluorescence du polymère en fonction de la viscosité du milieu environnant. La Fig. 1c montre l'étalonnage de l'intensité et du temps de vie de la fluorescence du polymère en fonction de la viscosité du milieu. Les polymères sensibles à la viscosité ont été greffés sur des surfaces en verre et un prototype de puce microfluidique sensible à la viscosité avec un canal microfluidique droit a été fabriqué. La réponse obtenue en utilisant le canal microfluidique a été enregistrée pour différents fluides (Fig. 2): tout d'abord, une solution de $\eta \approx 2$

mPa s a été injectée, marquée par le point (a) ; ensuite, un mélange eau/glycérol de $\eta \approx 843$ mPa s a été injecté et la fin de cette injection est marquée par le point (b) ; tandis qu'au point (c), la solution à faible viscosité a été réinjectée. Avec cette puce la viscosité a pu être mesurée et cartographiée.

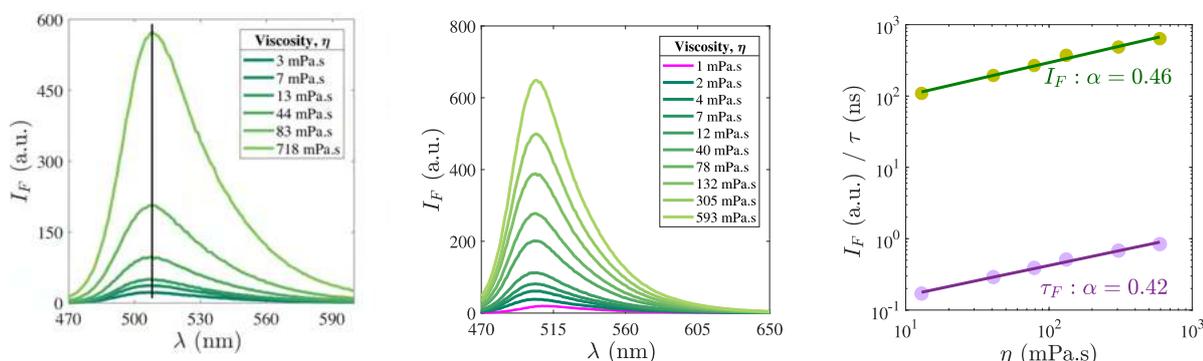


Fig. 1 a) Spectres d'émission du MECVJ dans des mélanges DMSO-glycérol, b) spectres d'émission du polymère dans différents mélanges de viscosité variable et c) Courbes d'étalonnage en échelle logarithmique du polymère, les valeurs d'intensité de la fluorescence (I_F) sont représentées par des points verts et du temps de vie de la fluorescence (τ_F) par des points violets.

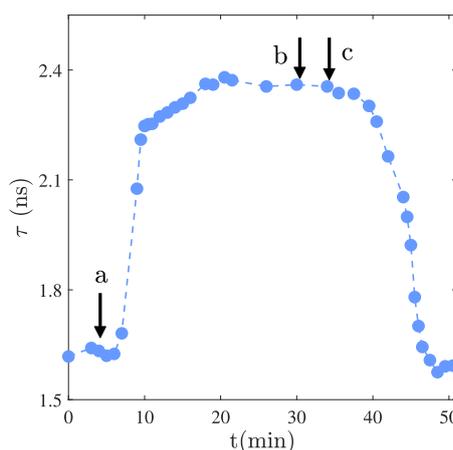


Fig. 2 Réponse en temps réel de la puce microfluidique sensible aux changements de viscosité fabriquée; une explication plus détaillée des points (a, b, et c) est fournie dans le texte.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données – process analytical technology - innovation

MOTS-CLES LIBRES

Rotors moléculaires, microviscosité, matériaux polymériques innovants, mesures in situ.

RÉFÉRENCES

- Nalatamby, D.; Gibouin, F.; Ordóñez-Hernández, J.; Renaudeau, J.; Clisson, G.; Farfán, N.; Lidon, P.; Medina-Gonzalez, Y. 2023 Capillary-based micro-optofluidic viscometer. *Industrial Engineering Chemistry Research* 32:12656–12667.
- Gibouin, F., Lidon, P., Nalatamby, D., Medina-Gonzalez, Y. 2024, Molecular Rotors for In Situ Viscosity Mapping during Evaporation of Confined Fluid Mixtures. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16:8066–8076.
- Kuimova, M.; Vyšniauskas, A.; López-Duarte, I.; Duchemin, N.; Vu, T.; Wu, Y.; Budynina, E.; Volkova, Y.; Cabrera, E.; Ramírez-Ornelas, D. 2013, Exploring viscosity, polarity and temperature sensitive of BODIPY-based molecular rotors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19:25252–25259

Impact de la fabrication additive sur les propriétés de surface : caractérisation des surfaces et conséquence sur le transfert de matière en réacteur gaz-liquide

Hélène CHAUMAT¹, Claire TENDERO², Carine JULCOUR¹ et Anne-Marie BILLET¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS, Toulouse, France

²Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS, Toulouse, France

helene.chaumat@inp-toulouse.fr

RESUME

La fabrication additive permet de réaliser des géométries inaccessibles jusqu'à présent par usinage mécanique, dit soustractif, ce qui révolutionne notamment le domaine des réacteurs. Cette technique est en outre de plus en plus mobilisée pour la fabrication de réacteurs-échangeurs.

De nombreuses publications caractérisent l'état de surface et la résolution des objets fabriqués additivement en étudiant l'impact des paramètres de fabrication (orientation de la pièce par rapport au support de construction, vitesse de balayage laser, température, ...) ou encore celui d'un post-traitement mécanique ou chimique (par exemple Venkata Phani Babu et coll. en 2022 pour la fusion de poudre des métaux, ou Lu et coll. en 2023 pour la stéréolithographie). Néanmoins, les préoccupations sont en général esthétiques et mécaniques - comme l'amélioration de l'adhérence d'une couche de peinture et d'autres revêtements susceptibles d'assurer une fonction d'étanchéité -, conduisant à rechercher la fabrication de pièces les plus lisses possibles, mimant celles obtenues par usinage.

Cependant, pour les contacteurs diphasiques utilisés en génie des procédés, une faible rugosité n'est pas forcément le gage de bonnes performances, notamment pour les réacteurs milli- ou micro-structurés, comme dans les réacteurs monolithes ou les micro-réacteurs à parois catalytiques, et dans les contacteurs ou réacteurs gaz-liquide à bulles lubrifiées. En effet, pour les phénomènes de transport ou de transfert au voisinage d'une paroi, une rugosité importante peut perturber les gradients locaux de vitesse (comme le montre Acosta-Cuevas J.M. et coll. en 2023 pour 3 procédés de fabrication additive) et/ou de concentration, modifier la structuration des écoulements, et favoriser un flux de chaleur (dans les échangeurs thermiques, par exemple) ou de masse. Des études commencent ainsi à relier la rugosité de mini-canaux obtenus par impression 3D aux performances thermo-hydrauliques, comme Jia J. and coll. en 2019 et Richermoz et coll. en 2023. Une bonne maîtrise des effets de surface pourrait ainsi permettre d'améliorer l'efficacité de ces appareils, et apparaît comme une piste nouvelle d'intensification des procédés. Ces aspects de surface semblent également cruciaux lors du changement d'échelle entre pilote de laboratoire et procédé industriel, qui se traduit souvent par un changement de matériau.

Au cours de précédents travaux de recherche au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, un effet significatif de la nature de matériau (illustré par la Fig. 1) et de son état de surface a pu être mis en évidence dans des canaux millimétriques d'une maquette froide de réacteur monolithe, notamment sur la nature des écoulements et la forme des bulles de Taylor. Les propriétés de surface ont ainsi certainement un impact direct sur les performances des phénomènes associés (transferts, réaction), mais celui-ci n'a été ni quantifié, ni totalement élucidé.

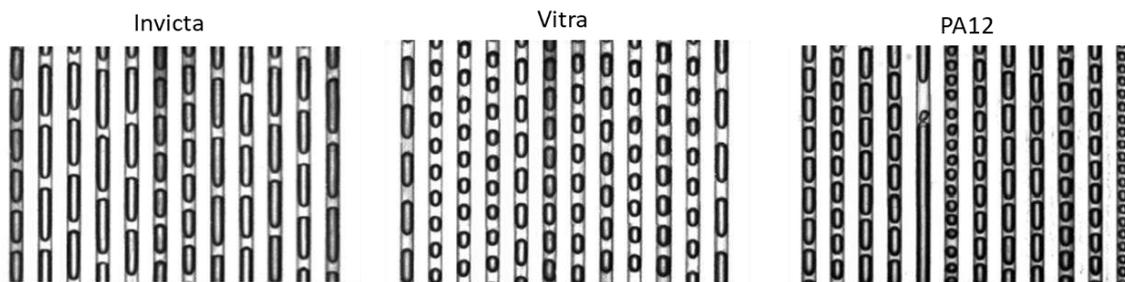


Fig. 1 : Impact du matériau du distributeur sur les tailles de bulles dans des conditions des débits liquide et gaz donnés.

Afin d'apporter de premières réponses sur l'impact des propriétés de surface des matériaux obtenus additivement sur les performances des appareils, différents matériaux (matériaux obtenus par usinage classique, utilisés comme référence, et matériaux obtenus par impression 3D selon plusieurs orientations d'impression) ont été caractérisés en termes d'angles de contact statique et dynamique et de rugosité. Cela a notamment permis de mettre en évidence l'impact de l'angle d'impression sur les résultats : les matériaux imprimés selon un angle de 45° ont des angles de contact plus grands et sont plus rugueux (cf. Fig. 2).

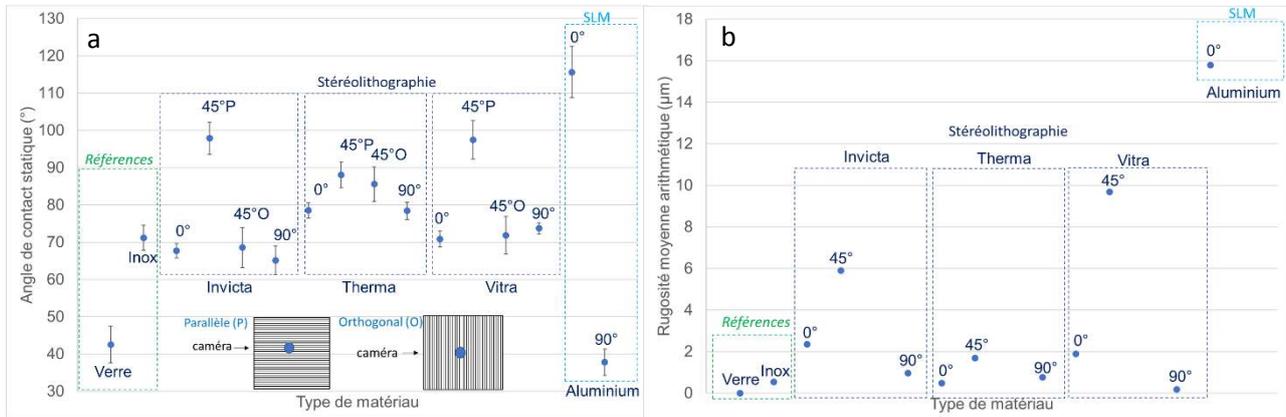


Fig. 2 : Angles de contact statiques (a) et rugosité (b) observés pour différents matériaux : usinage mécanique (référence) ou impression 3D (stéréolithographie ou SLM), selon plusieurs angles d'impression.

Plusieurs de ces matériaux ont alors été utilisés pour fabriquer une paroi pour une cellule de type Hele Shaw : on observe ainsi l'écoulement de bulles dans un liquide confiné entre 2 plaques espacées de quelques millimètres, l'une en verre et l'autre réalisée dans le matériau à étudier. Dans cette cellule, des coefficients de transfert gaz-liquide ont pu être obtenus par aération/désaération du milieu, pour divers angles d'inclinaison de la cellule. Ces essais ont permis de mettre en évidence que le coefficient de transfert de matière était supérieur pour les matériaux les plus rugueux. Ainsi, un premier lien est clairement établi entre la méthode d'impression, les propriétés de surface et le transfert de matière gaz-liquide.

MOTS-CLES DU THEME

Fabrication additive, Mesure - analyse de données, innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Réacteur gaz-liquide, Transfert de matière, état de surface.

RÉFÉRENCES

Venkata Phani Babu, V., Veeresh Kumar, G.B., 2022, A review on 3D printing process on metals and their surface roughness and dimensional accuracy, *Materials Today*, 64:523-530, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.018>

Lu, Y., Wang, L. Dal Piva, A.M.O., Tribst, J.P.M., Nedeljkovic, I., Kleverlaan, C.J., Feilzer, A.J., 2023, Influence of surface finishing and printing layer orientation on surface roughness and flexural strength of stereolithography-manufactured dental zirconia, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 143:105944, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.105944>.

Acosta-Cuevas J.M., Garcia-Ramirez M.A., Hinojosa-Ventura, G., Martinez-Gomez A.J., Perez-Luna V., Gonzalez-Reynoso, O., 2023, Surface Roughness Analysis of Microchannels Featuring Microfluidic Devices Fabricated by Three Different Materials and Methods, *Coatings*, 13:1676, <https://doi.org/10.3390/coatings13101676>.

Richermoz, N., Gloriod, D. Baffie T., Anxionnaz-Minviene, Z., Coste, P., 2023, Roughness Effect on Thermal-Hydraulic Performances of Additively Manufactured Meandering Mini-Channels, *Heat Transfert Engineering*, <https://doi.org/10.1080/01457632.2023.2275234>.

Des mélanges inflammables aux solutions sécurisées : vers la prédiction des dangers physiques des mélanges

Guillaume FAYET¹, Benoit TRIBOUILLOY¹ et Patricia ROTUREAU¹

¹Ineris, France

guillaume.fayet@ineris.fr

RESUME

La caractérisation des dangers physiques des mélanges revêt une importance cruciale dans la maîtrise de la sécurité des procédés industriels, notamment en ce qui concerne les risques d'incendie et d'explosion. Traditionnellement, ces dangers sont évalués à l'aide d'essais expérimentaux, mais ceux-ci peuvent être coûteux, complexes, chronophages et même dangereux pour les opérateurs. Dans ce contexte, des méthodes prédictives telles que les modèles QSPR (pour les relations quantitatives structure-propriété) ont été développées et utilisées comme alternatives rapides et économiques aux essais expérimentaux (Dearden, 2013, Nieto-Draghi, 2015) que ce soit dans un contexte réglementaire tel que REACH ou pour accompagner la recherche ou la substitution de substances chimiques.

Cependant, les principes de développement et de validation de ces modèles étaient jusqu'à récemment principalement destinés à prédire les propriétés des seuls produits purs, alors que dans la réalité, les substances utilisées à l'échelle industrielle sont plus souvent des mélanges de substances chimiques en constante évolution. Dans ce contexte, la caractérisation des dangers physiques des mélanges chimiques, au-delà de simples propriétés telles que le point d'éclair, devient essentielle pour assurer la sécurité industrielle. La nécessité de disposer de méthodes fiables et précises pour évaluer les risques associés à ces mélanges est incontestable, afin de prendre des décisions éclairées en matière de conception de produits, de sélection de substances dans les processus industriels et de gestion des risques.

Bien que la prédiction des propriétés de ces mélanges soit en expansion, elle présente encore de nombreux défis scientifiques et méthodologiques spécifiques (Fayet, 2023). Des travaux ont notamment été menés sur le développement de méthodes basées sur l'approche QSPR adaptées aux mélanges (Fayet, 2019a), comme illustré en Fig. 1, ainsi que sur des lois de mélanges pour la prédiction de l'inflammabilité de mélanges liquides ainsi que sur leur applicabilité à certains mélanges spécifiques, tels que ceux mettant en jeu des liquides chlorés (Fayet, 2019b).

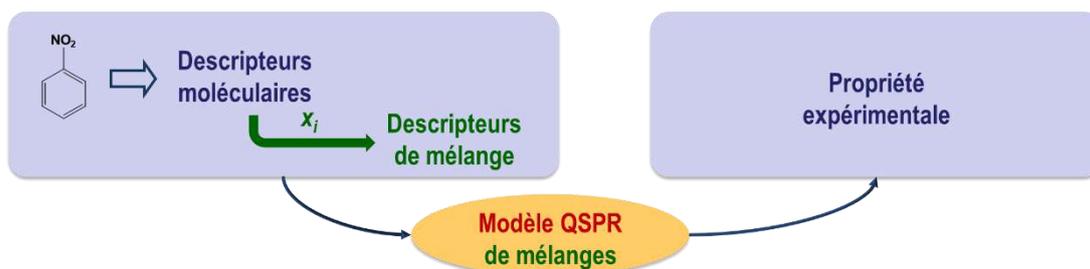


Fig. 1. Adaptation de l'approche QSPR au cas des mélanges

Cette contribution vise donc à présenter un état des lieux des modèles QSPR dédiés aux dangers physiques des mélanges. Un focus particulier sera également porté sur l'inflammabilité des mélanges liquides et les travaux menés à l'Ineris sur le développement et l'utilisation de modèles prédictifs en complément des tests expérimentaux.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données, Modélisation, simulation procédés, Innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Sécurité des procédés, Mélanges, Dangers Physiques, Méthodes prédictives, QSPR.

RÉFÉRENCES

Dearden J.C., Rotureau P., Fayet G., 2013, QSPR prediction of physico-chemical properties for REACH, *SAR and QSAR in Environmental Research*, 24:279–318, <http://dx.doi.org/10.1080/1062936X.2013.773372>

Fayet G., Rotureau P., 2019a, New QSPR Models to Predict the Flammability of Binary Liquid Mixtures, *Molecular Informatics*, 38:1800122, <http://dx.doi.org/10.1002/minf.201800122>

Fayet G., Tribouilloy B., Rotureau P., 2019b, Flash point of binary mixtures of chlorinated hydrocarbons with toluene and their predictability with existing mixing rule, *Process Safety Progress*, 34:745-764, <http://dx.doi.org/10.1002/prs.12127>

Fayet G., Rotureau P., 2023, QSPR models to predict the physical hazards of mixtures: a state of art, *SAR and QSAR in Environmental Research*, 34:745-764, <http://dx.doi.org/10.1080/1062936X.2023.2253150>

Nieto-Draghi C., Fayet G., Creton B., Rozanska X., Rotureau P., de Hemptinne J.C., Ungerer P., Rousseau B., Adamo C., 2015, A General Guidebook for the Theoretical Prediction of Physicochemical Properties of Chemicals for Regulatory Purposes, *Chemical Reviews*, 115:13093-13164, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00215>

Risques industriels de mélanges incompatibles de produits chimiques : le projet GRICHIM pour une meilleure prédiction du terme source

Alvaro-Andrés MARTINEZ², Thibaut NEVEUX², Clémentine LE GUENNIC², Sophie BOUILLE³,
Rodolphe REY³, Claire VILLEMUR¹, Etienne LORRIAUX¹, Peggy GRUEZ¹, Thierry DURUSSEL¹ et
Benjamin TRUCHOT¹

¹INERIS

²EDF

³UFCC

benjamin.truchot@ineris.fr

RESUME

L'étude de dangers est légalement obligatoire en France pour la grande majorité des installations industrielles et notamment pour toute ICPE (Installation classée pour la protection de l'environnement) soumise à autorisation. Un des principaux risques, qui concerne de nombreux domaines industriels, est le mélange incompatible avec de nombreux cas recensés en France au cours des 30 dernières années; concernant notamment les industries de traitement de l'eau, alimentaires, chimiques et métallurgiques. Essentiellement dus à une erreur humaine, ces accidents peuvent se produire lors de la livraison d'un produit chimique : à la suite d'une confusion sur le réservoir, deux produits non compatibles sont mis en contact, ce qui peut conduire à un événement grave et brutal, à dynamique rapide (rejet dangereux, p.ex. libération d'un nuage de Cl₂ par mise en contact d'acide fort et de Javel [1]). Ce risque est d'autant plus pernicieux que le mélange implique généralement des substances « classiques » et très largement utilisées, telles que la soude, l'eau de Javel, les acides (nitrique, chlorhydrique, sulfurique, phosphorique...), et dont le potentiel de danger est souvent sous-estimé.

Les études de dangers sont généralement basées sur une approche majorante et très simplifiée au regard de la complexité des phénomènes pour le calcul des termes sources (production d'un gaz) alimentant les études de dispersion atmosphérique. Attendu que les risques liés aux mélanges incompatibles dans les stockages de produits chimiques conduisent souvent à des distances d'effet importantes, il en ressort un enjeu important sur l'évaluation du terme source pour le dimensionnement de la sécurité des sites. Par ailleurs, une meilleure compréhension des mécanismes des réactions chimiques impliquées participe à l'identification de moyens de prévention (« barrières techniques de sécurité »), permettant ainsi d'éviter ou de détecter au plus tôt les phénomènes dangereux afin de supprimer ou limiter leurs conséquences.

Dans ce contexte, le projet GRICHIM a été initié entre INERIS, EDF, et UFCC. L'objectif est de proposer une méthode affinée du calcul du terme source ainsi qu'une meilleure compréhension des phénomènes physiques permettant de choisir des mesures de sécurité dites aval, c'est-à-dire intervenant après le déclenchement du phénomène, en adéquation.

Des premiers essais expérimentaux réalisés par l'INERIS ont vérifié que la phénoménologie de ces mélanges non-contrôlés (absence d'agitation) est complexe, avec plusieurs limitations cinétiques conduisant à la production de produits gazeux : micro-mélange (turbulence, injection), macro-mélange (cellules de convection, stratification), réactions (cinétiques chimiques), et dégazage (transfert de matière liquide-gaz). Ces phénomènes doivent alors être considérés afin de prédire les conséquences de mélanges incompatibles et notamment la dynamique de dégagement d'un produit gazeux.

Cette communication présentera le programme de recherche dans son ensemble et les premiers résultats expérimentaux et de simulation. Le programme comprend :

- Essais expérimentaux en laboratoire avec réactions réelles (produits et concentrations industrielles) et équivalentes produisant un gaz mesurable, voir Fig. 1.
- Essais expérimentaux sur pilote (200L) en réactions équivalentes (non-dangereuses), représentant les mêmes dynamiques, voir Fig 2.
- Modélisations numériques (CFD) pour l'études des effets de géométrie et dynamiques de mélange.
- Modélisations thermochimiques des différentes réactions.

L'objectif final est d'aboutir à un protocole pour l'étude de mélanges incompatibles, associé à un modèle de prédiction d'un terme source réaliste pour les couples de produits testés. A terme l'outil GRICHIM a vocation à être public.

MOTS-CLES DU THEME

Maîtrise des risques industriels ; modélisation, simulation procédés

MOTS-CLES LIBRES

réactions incompatibles ; dispersion toxique

FIGURES

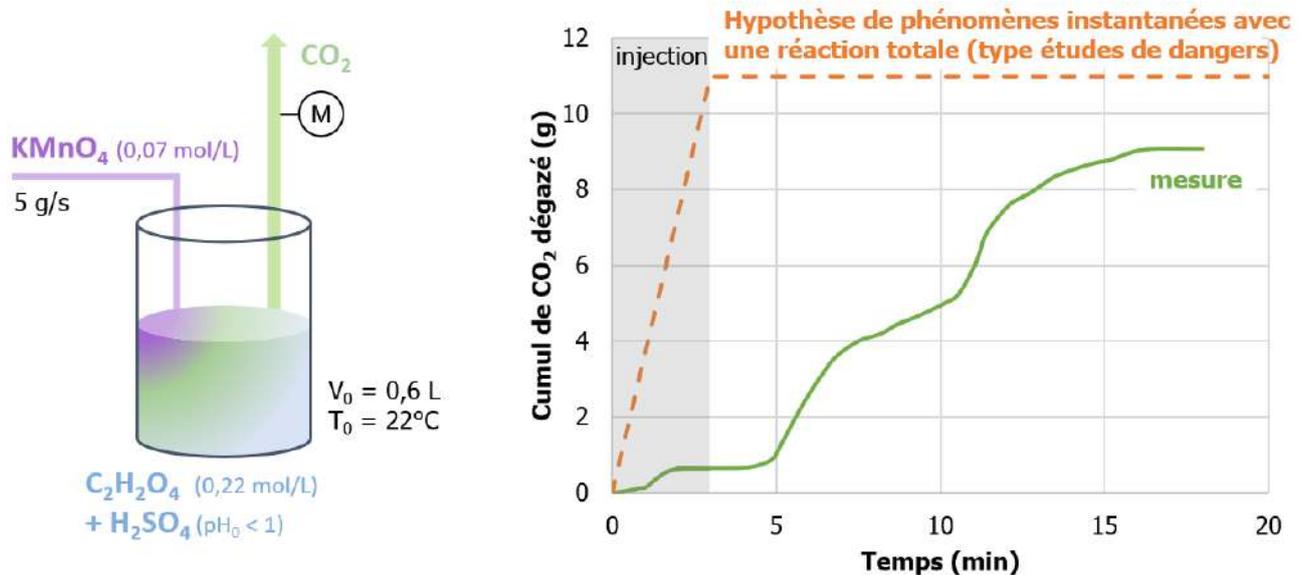


Fig. 1. Exemple de dynamique de dégazage en laboratoire avec une réaction équivalente : production cumulée de CO₂ gazeux par réaction du permanganate de potassium avec l'acide oxalique



Fig. 2. Photographie du dispositif pilote (cuve de 200 L) pour l'étude des mélanges incompatibles avec des réactions équivalents

RÉFÉRENCES

- [1] Chemical Safety and Hazard Investigation Bureau (CSB), *Key Lessons for Preventing Inadvertent Mixing During Chemical Unloading Operations. Chemical Reaction and Release in Atchison, Kansas.* <https://www.csb.gov/mgpi-processing-inc-toxic-chemical-release-/>, 2018.

Préparation d'émulsions doubles dans un réacteur agité : étude expérimentale et modélisation par bilans de population

Ranim CHAKLEH¹, Nouredine LEBAZ¹ et Nida SHEIBAT-OTHMAN¹

¹Univesite Claude Bernard Lyon 1, LAGEPP, UMR 5007, CNRS, Villeurbanne, Lyon

ranim.chakleh@univ-lyon1.fr

RESUME

Les émulsions doubles, également connues sous le nom de membranes liquides, sont des structures composées de fines gouttelettes dispersées dans des gouttes de plus grande taille qui sont elles-mêmes dispersées dans une phase externe. Elles peuvent être de type eau/huile/eau (E/H/E) ou huile/eau/huile (H/E/H). Elles sont utilisées dans diverses applications, notamment l'encapsulation de principes actifs dans les procédés pharmaceutiques, la préparation de produits agroalimentaires à taux de gras réduit (Heidari et al. en 2022) et l'élimination des polluants dans les procédés de traitement des eaux usées (Boyadzhiev et al. en 1984) entre autres.

Généralement, les émulsions doubles sont préparées avec un procédé en deux étapes : la première étape consiste à préparer une émulsion très fine avec un procédé à haute énergie (système rotor-stator, homogénéisateur à haute pression, procédé à ultrason, ...) ; dans la deuxième étape, l'émulsion initialement préparée est dispersée dans une phase continue (système rotor-stator, cuve agitée, ...), pour former la structure souhaitée. Pour assurer la stabilité du système, deux tensioactifs (hydrophile et lipophile) sont généralement utilisés. A cause de leur structure spécifique, les propriétés des émulsions doubles sont difficilement contrôlables. En effet, les distributions de taille des gouttes internes/externes dépendent des propriétés des deux phases et du procédé de dispersion (énergie dissipée, taux de cisaillement, ...). De plus, la taille des gouttes internes impose une pression de Laplace élevée, généralement contrebalancée par la pression osmotique en dissolvant un composé (ex. NaCl, glucose, ...) (Mezzenga et al. en 2004) dans la phase interne. D'autres mécanismes de déstabilisation peuvent avoir lieu telles que la libération des gouttes internes (diffusion, brisure des gouttes externes), coalescence des différentes phases.

Dans ce travail, la préparation des émulsions doubles de type E/H/E est basée sur la méthode en deux étapes avec l'utilisation d'un procédé rotor-stator pour l'émulsion interne et une cuve agitée pour la dispersion de cette émulsion. L'objectif est d'étudier expérimentalement l'influence des propriétés physicochimiques des deux phases et les paramètres du procédé sur l'évolution des distributions de taille des gouttes externes et le taux d'encapsulation (fraction de gouttelettes internes en fin du procédé). Un modèle numérique (Eq. 1) basé sur l'équation de bilan de population est développé pour décrire cette dynamique :

$$\frac{\partial n_M(t,v)}{\partial t} = R_{Br} + R_{clsc} \text{ and } \frac{\partial n_m(t,v)}{\partial t} = -R_{leak} \quad (1)$$

Où n_M et n_m sont les fonctions de densité en nombre des gouttes externes et internes respectivement, R_{Br} et R_{clsc} les vitesses de variation par brisure et coalescence respectivement et R_{leak} la vitesse de libération.

Les émulsions doubles E/H/E sont préparées avec des huiles silicones (à différentes viscosités) comme phase huileuse et de l'eau+glycérol comme phases aqueuses (interne et externe). Deux tensioactifs sont utilisés : l'Abil EM 97S dissout dans la phase huileuse et Tween 20 dissout dans la phase aqueuse externe. NaCl est utilisé comme régulateur de pression et traceur de libération de gouttes internes.

La première étape de préparation est une émulsification simple (émulsion inverse E/H) durant laquelle l'eau contenant le sel est dispersée dans l'huile à l'aide d'un ultraturrax pendant 6 min à une vitesse d'agitation de 12000 rpm. Cette étude, se focalise sur la deuxième étape effectuée dans une cuve agitée de capacité 1 L, à des vitesses d'agitation plus réduites par rapport à la première étape. Différents paramètres sont étudiés : la fraction de gouttes internes, le rapport des viscosités et la vitesse d'agitation. La taille des gouttes internes est mesurée directement après la première étape de préparation par diffusion dynamique de la lumière (Nano-ZS Malvern®) alors que celle des gouttes externes est déterminée *in situ* à l'aide d'une sonde vidéo (Sopat®). L'évolution de la quantité de sel libérée dans la phase externe est suivie *in situ* à l'aide d'une sonde de conductivité électrique.

La figure 1 (gauche) montre un exemple d'image obtenue par la sonde vidéo après 2 h dans le réacteur où on distingue bien les gouttes de l'émulsion double. La texture de ces gouttes est plus sombre que celle d'huiles simples, ce qui montre qu'elles encapsulent des fines gouttelettes aqueuses. Le traitement d'images nous permet d'accéder à l'évolution de la distribution de taille des gouttes pendant la préparation. La structure particulière des émulsions doubles est révélée par la microscopie optique (figure 1-milieu) où on distingue très bien les petites gouttelettes aqueuses encapsulées dans les gouttes d'huile. Cela confirme bien la formation de l'émulsion double dans la cuve agitée.



Fig. 1. Image *in situ* d'une double émulsion obtenue avec la sonde vidéo (gauche) ; image *ex situ* d'une émulsion double au microscope optique (milieu) ; profils de conductivité en fonction du temps (droite)

La figure 1 (droite) montre l'évolution de la conductivité électrique (relative à la quantité de sel libérée dans la phase externe) en fonction du temps dans le cas d'émulsions internes préparées dans les mêmes conditions mais avec une fraction aqueuse dispersée variable. Les profils sont croissants, montrant que la libération des gouttelettes internes a lieu pendant toute la période de préparation. Cette libération peut être expliquée par un transfert des gouttes internes vers la phase aqueuse durant les phases d'étirement (augmentation de la surface) avant la rupture des gouttes due à l'agitation. L'émulsion avec une fraction dispersée de 20 % atteint une conductivité deux fois plus élevée que celle à 10 %, mais l'écart grandit avec le temps. Il est à noter que la viscosité de l'émulsion interne est plus élevée pour une émulsion plus chargée. Il est donc naturellement plus difficile de casser les gouttes ayant une fraction dispersée plus élevée. Aussi, elle se comporte comme un fluide non-Newtonien dont le caractère rhéofluidifiant est directement proportionnel à la fraction dispersée (Lebaz et al. en 2023). Il est donc important de prendre en compte l'effet de cisaillement dans le noyau de brisure, qui est intégré dans le bilan de population pour prédire l'évolution de la taille des gouttes et la libération.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation.

MOTS-CLES LIBRES

Double-émulsion, cuve agitée, bilan de population, distribution de taille, libération.

RÉFÉRENCES

- Boyadzhiev, L., Bezenshek, E., Lazarova, Z., 1984, Removal of phenol from waste water by double emulsion membranes and creeping film pertraction, *Journal of membrane science* 21, 137–144.
- Heidari, F., Jafari, S.M., Ziaifar, A.M., Malekjani, N., 2022, Stability and release mechanisms of double emulsions loaded with bioactive compounds; a critical review, *Advances in Colloid and Interface Science* 299, 102567, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102567>
- Lebaz, N., Touma, K., Sheibat-Othman, N., 2023, An original continuous process for double emulsions preparation using static mixers: Focus on the viscosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 674, 131984. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131984>
- Mezzenga, R., Folmer, B.M., Hughes, E., 2004, Design of double emulsions by osmotic pressure tailoring, *Langmuir* 20, 3574–3582.

Densification de matériaux C/C par le procédé de r-CVI : comparaison expériences et simulations

Yann QUIRING¹, René FOURNET¹, Jonathan RAYNAUD² et Éric SCHAER¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000 Nancy, France

²MBDA, Centre-Val de Loire, France

yann.quiring@univ-lorraine.fr

RÉSUMÉ

L'infiltration chimique rapide en phase vapeur (R-CVI) permet de produire des matériaux composites à matrice céramique et plus particulièrement des matériaux carbone/carbone présentant de bonnes propriétés mécaniques à haute température. Un modèle de simulation numérique a été développé pour comprendre et améliorer le processus de R-CVI. Ce modèle permet de reproduire de façon quantitative un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus sur la densification de feutres en fibres de carbone. Par ailleurs, une étude de simulation paramétrique a permis de mettre en évidence les grandeurs opératoires les plus sensibles afin de proposer des pistes d'amélioration du procédé.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Modélisation, Simulation procédés, Innovation, R-CVI, CMC, CFD

INTRODUCTION

Les composites à matrice céramique (CMC) et plus particulièrement les matériaux carbone/carbone (C/C) sont apparus dans le domaine de la haute technologie aérospatiale, par exemple pour les boosters de fusée ou les freins d'avion, en raison de leur résistance aux températures élevées et de leur légèreté. Ces matériaux haute performance présentent plusieurs avantages, notamment d'excellentes propriétés mécaniques à haute température, une faible densité, une faible dilatation thermique et une bonne résistance à l'ablation.

Pour produire des matériaux C/C, l'infiltration chimique en phase gazeuse (CVI) est une technique qui a été largement étudiée par Ziegler et al. et Lacroix et al. [1], [2]. La CVI est un procédé chimique basé sur le craquage d'hydrocarbures pour créer des précurseurs de pyrocarbone (PyC) qui sont déposés dans une préforme poreuse. Ce pyrocarbone constituera la matrice du CMC tandis que la préforme poreuse sera renforcée. Il existe plusieurs types de CVI, mais cette étude se concentre sur deux techniques intéressantes :

- La I-CVI, qui implique une pression et une température constantes. Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre et permet d'obtenir de bonnes propriétés pour le produit final. C'est la plus utilisée en milieu industriel, mais les cycles de production sont très longs (plusieurs semaines).
- La r-CVI nécessite des débits de gaz, une température et une pression plus élevées que la I-CVI conventionnelle. Comme la I-CVI, le processus est isotherme et isobare. Les principaux avantages de cette technique sont la réduction des temps de cycle, la réduction de la porosité résiduelle et le contrôle du flux de gaz, mais un outillage spécifique doit être créé pour chaque matériau à renforcer.

Les objectifs de cette présentation concernent la simulation des différents phénomènes impliqués dans la densification, afin d'optimiser ce processus. Ces simulations sont réalisées à l'aide de COMSOL Multiphysics, et incluent des processus physico-chimiques, combinant les réactions chimiques, l'écoulement des gaz et le transfert de chaleur. Les simulations 2D ou 3D doivent permettre d'améliorer l'homogénéité de la matrice, dans le but de mieux comprendre et contrôler l'impact du flux de gaz, du chauffage et des paramètres du procédé sur la chimie et le dépôt.

COMPARAISON EXPÉRIENCE ET SIMULATION

Dans un premier temps, le modèle développé a été validé en effectuant des simulations et en les comparant aux données expérimentales obtenues lors de la densification de feutres de carbone. Dans ce but, l'ensemble du réacteur a été modélisé du point de vue de l'hydrodynamique, de la cinétique, du transfert de chaleur et de la porosité (zone de préchauffage des réactifs, partie réactive où se déroule la densification et sortie des gaz). Les résultats permettent d'observer les champs de vitesse et de température, les concentrations de produits et l'évolution de la densité, en fonction de l'espace et du temps.

Un point intéressant concerne la masse finale expérimentale mesurée dans le dispositif expérimental et celle simulée après 50h d'infiltration. On constate un écart d'environ 2%, correspondant à l'incertitude sur la mesure expérimentale de la masse (2045 ± 50 g). D'autre part, la Fig. 1 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par tomographie à rayons X (Fig. 1a) et la densité simulée (Fig. 1b). Sur la Fig. 1a, la courbe rouge correspond à la densité (résultats qualitatifs) obtenue sur l'axe vertical décrit par la ligne verte. Il est possible de voir qu'au sommet de la tomographie et de la simulation (près de la sortie du réacteur de densification), la densité est plus faible surtout sur la paroi interne (partie gauche de l'analyse tomographique). Au milieu et à l'entrée du réacteur, la densité semble être constante, tant du point de vue des simulations que de la tomographie. Enfin, les mesures de porosité sur la Fig. 2 montrent que la simulation décrit correctement le dépôt de PyC, à la fois qualitativement et quantitativement. Sur la paroi interne, la simulation semble densifier un peu trop la préforme, mais modélise bien la tendance. Cette divergence pourrait s'expliquer par des pertes de chaleur non prises en compte par le modèle. L'ensemble de ces résultats permet de montrer la fiabilité du modèle et son intérêt pour l'optimisation du procédé industriel.

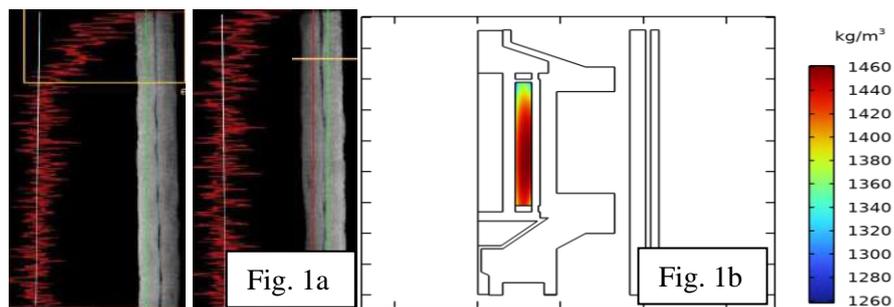


Fig. 1. Comparaison entre une tomographie par rayon X (Fig. 1a) et les résultats de simulation (Fig. 1b)

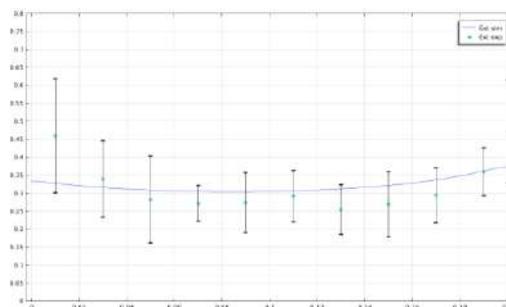


Fig. 2. Comparaison entre la porosité simulée et la porosité mesurée par microscopie optique sur le mur extérieur

CONCLUSION

Ce modèle a ensuite été utilisé pour illustrer l'influence des paramètres de procédé sur les résultats de la densification. Des pistes innovantes permettant de limiter les quantités de gaz et d'optimiser la répartition de pyrocarbone déposé sur les préformes seront illustrées.

REFERENCES

[1] I. Ziegler, R. Fournet, et P.-M. Marquaire, « Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 73, n° 2, p. 231-247, juin 2005, doi: 10.1016/j.jaap.2005.03.007.

[2] R. Lacroix, R. Fournet, I. Ziegler-Devin, et P.-M. Marquaire, « Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis », *Carbon*, vol. 48, n° 1, p. 132-144, janv. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.08.041.

Approche homogène pour un système électrolyte à proximité du point critique de l'eau

Elena VANDYUKOVA¹, Pascal MOUGIN² et Jean-Charles de HEMPTINNE¹

¹Département Thermodynamique et Simulation Moléculaire, IFP Energies nouvelles, France

²Département Physique Expérimentale des Fluides et Milieux Poreux, IFP Energies nouvelles, France

j-charles.de-hemptinne@ifpen.fr

RESUME

Dans le contexte du développement de la géothermie à grande profondeur, il est nécessaire de décrire les propriétés physicochimiques de systèmes contenant de l'eau salée avec des gaz dissous dans des conditions opératoires qui peuvent dépasser celles du point critique de l'eau. Dans ces conditions, les équilibres de phase se comportent très différemment de ce qui est observé dans les conditions ambiantes : du fait de la diminution importante de la constante diélectrique de l'eau, le sel ne se décompose plus en ions et devient plus soluble dans la phase vapeur que dans la phase aqueuse. Le point critique de ce mélange se déplace par rapport à l'eau pure. Il faut donc disposer d'une approche capable de restituer de manière continue les conditions haute température – haute pression et les conditions ambiantes et les modèles habituels qui sont basés sur une approche hétérogène ne peuvent de ce fait plus être utilisés.

Dans ce travail, nous utilisons une équation d'état (eCPA [1]) couplée avec un équilibre de phase réactif qui permet de décrire simultanément l'équilibre chimique et l'équilibre physique. Il utilise l'algorithme RAND qui minimise l'énergie libre [2]. Cela permet de considérer un équilibre entre sel non dissocié et espèces ioniques. Cette approche originale est validée par rapport aux coefficients d'activité ionique moyen, des données de tension de vapeur de l'eau pure et de sa masse volumique, ainsi que du diagramme de phases en présence de méthane et de CO₂ (Figure 1). Le nouvel outil permet d'étendre les calculs aux conditions monophasiques et aux conditions proche du point critique.

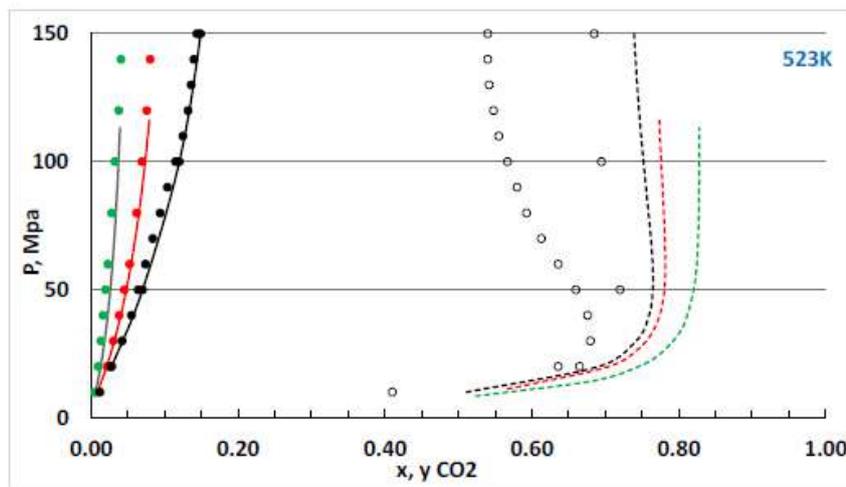
MOTS-CLES DU THEME

optimisation énergétique-nouvelles énergies, modélisation, simulation procédés

MOTS-CLES LIBRES

Thermodynamique, Point critique, Electrolyte, Equilibre réactif, Equation d'état

FIGURES



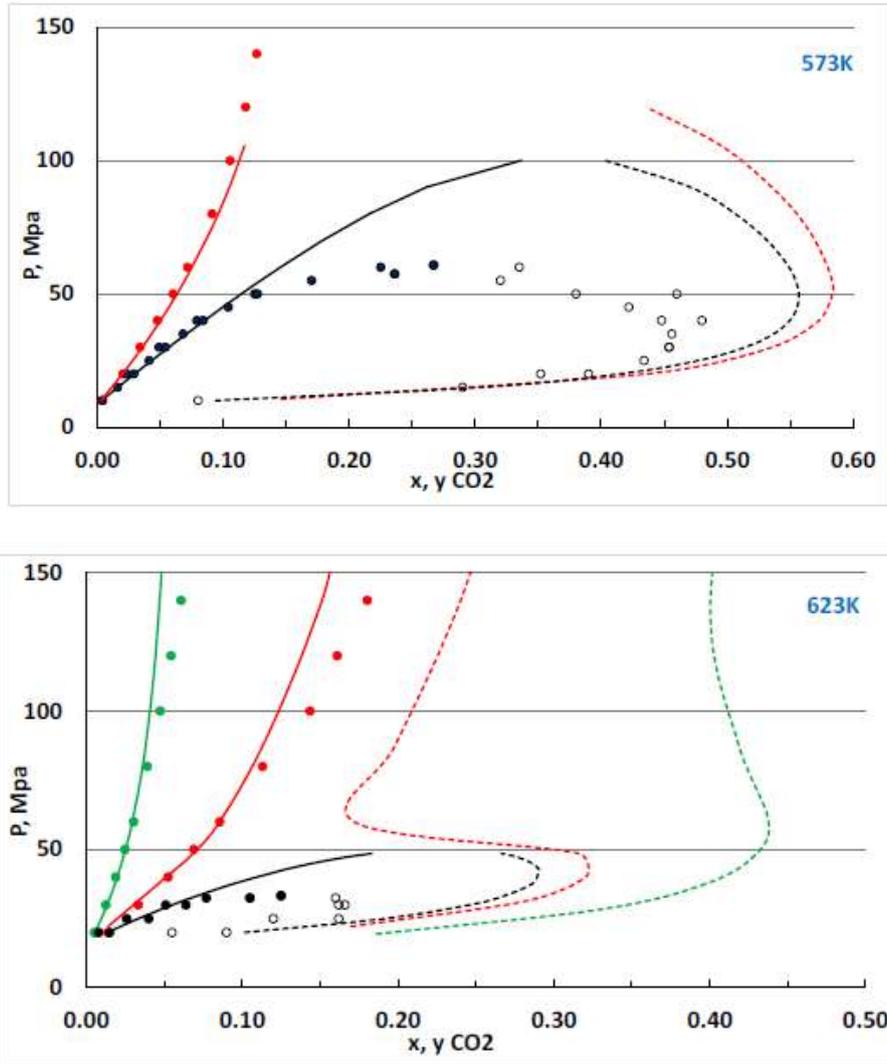


Fig. 1. Diagramme de phases du système $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ à 523 K, 573 K et 623 K. Les points sont les données expérimentales [3–5] ; en noir, sans sel ; en rouge, Molalité 1.09 ; en vert, molalité 4.28. Les symboles et les courbes pleines représentent les conditions de bulle et les symboles vide et la courbe en pointillé correspondent aux conditions de rosée.

REFERENCES

- [1] X. Courtial, N. Ferrando, J.-C. de Hemptinne, P. Mougin, *Geochim.Cosmochim.Acta* 142 (2014) 1–14.
- [2] C. Tsanas, J.-C. de Hemptinne, P. Mougin, *Chem.Eng.Sci.* 248 (2022) 117174.
- [3] S. Takenouchi, G.G. Kennedy, *Am.J.Sci.* 263 (1965) 445–454.
- [4] S. Takenouchi, G.G. Kennedy, *Am.J.Sci.* 262 (1964) 1055–1074.
- [5] K. Todheide, E.U. Franck, *Zeit.Phys.Chem.Neue Fol.* 37 (1963) 387–401.

Les équations d'état du XXI^e siècle : quel est l'état de la connaissance actuelle et quel horizon se dessine ?

Romain PRIVAT¹, Jean-Noël JAUBERT¹, Francisco PAES¹, Haziq-Ridwan BIN-ASMUNI¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, France

romain.privat@univ-lorraine.fr

RESUME

Les équations d'état sont nées avec les travaux précurseurs de Van der Waals à la fin du XIX^e siècle, au cœur d'une époque concentrée sur le développement des industries à travers l'exploitation des sources d'énergie thermiques fossiles. Ces modèles furent utilisés pour concevoir et paramétrer les cycles thermodynamiques moteurs sur lesquels reposait la fourniture d'énergie aux sociétés industrielles.

Que s'est-il passé depuis ?

Pendant tout le XX^e siècle, les équations d'état cubiques, issues de la théorie de Van der Waals, ont tenu le haut du pavé. Développées, entre autres, à l'aide de financements industriels massifs – notamment issus des grandes compagnies pétrolières, elles ont convaincu par leur capacité à décrire avec une précision très acceptable les diagrammes de phases ainsi que les propriétés énergétiques et volumiques de nombreux mélanges d'intérêt pour la production de l'exploitation du pétrole et son raffinage.

Depuis les années 1980 – parfois avant – des théories alternatives sont venues concurrencer celle de Van der Waals. Les équations cubiques font l'objet de critiques, souvent justifiées, concernant, pour l'essentiel, leurs difficultés à décrire, d'une part, les systèmes mélangeant molécules apolaires avec des molécules polaires et associées par liaison hydrogène (par exemple, des hydrocarbures et des alcools ou de l'eau) et d'autre part, les propriétés volumiques et la compressibilité des fluides. Leur formulation particulièrement simple sur le plan de la physique est régulièrement pointée du doigt et identifiée comme la source de leurs problèmes.

On recense essentiellement deux autres catégories d'équations d'état non issues de la famille des cubiques :

- Les équations d'état de type SAFT (SAFT signifie *théorie statistique des fluides associés*) sont obtenues par intégration de modèles moléculaires de type gros grains (*coarse-grain*) issus de la simulation moléculaire ; elles offrent l'avantage d'une formulation plus complexe agrégeant les contributions des phénomènes physico-chimiques présents à l'échelle moléculaire (dispersion, répulsion, association par liaison hydrogène, polarité etc.).
- Les équations d'état multiparamétriques spécifiques : ces modèles sont utilisés pour décrire un nombre limité de corps purs d'intérêt industriel fort (CO₂, eau, ammoniac réfrigérants ...) et de mélanges (dont les gaz naturels). Leur formulation fait apparaître plusieurs dizaines de paramètres ajustés par système. Citons par exemple les modèles GERG, BWRS, Span-Wagner ou Bender qui relèvent de cette catégorie.

Les équations d'état de type SAFT sont souvent opposées aux équations d'état cubiques tandis que les équations d'état spécifiques constituent une catégorie à part : leur supériorité par rapport aux deux autres types de modèles (cubiques et SAFT) est établie dès lors qu'il est possible de les utiliser.

La thermodynamique des fluides au XXI^e siècle :

Malgré les tentatives de remplacer les équations d'état cubiques par des modèles plus sophistiqués, malgré les lacunes bien documentées des équations cubiques, malgré leur ancienneté et leur simplicité, ces modèles existent toujours et l'industrie les utilise abondamment. Il n'est pas rare que l'ingénieur des procédés considère hâtivement que tout procédé, par défaut, est modélisable par l'équation de Peng-Robinson ou celle de Soave-Redlich-Kwong, les deux formes les plus courantes des équations d'état cubiques.

En parallèle, le monde des développeurs d'équations d'état de type SAFT est en effervescence : de nombreuses versions de ces modèles existent (PC-SAFT, SAFT-VR, SOFT-SAFT, CK-SAFT ...) et de nombreuses discussions scientifiques très riches nourrissent leur développement. En particulier, la question brûlante de la transférabilité des paramètres de l'équation mais également celle du choix des contributions à considérer selon les mélanges - et en particulier, la forme de la contribution pour l'association par liaison hydrogène - restent en débat. Notons que par *transférabilité*, on entend d'une part, le fait de pouvoir utiliser les mêmes paramètres d'association au sein d'une même famille chimique, et d'autre part, le fait de pouvoir utiliser les mêmes paramètres moléculaires dans les modèles de simulation moléculaire et ces équations d'état. Ajoutons également que la prédiction des paramètres de ces équations ou encore la diminution des temps de calcul – parfois prohibitifs associés à leur utilisation sont des questions prégnantes.

À travers cette présentation, nous livrerons notre opinion sur l'horizon du développement des équations d'état, domaine de recherche amont des procédés sans lequel l'idée même de modélisation des procédés serait compromise.

Ainsi, nous discuterons les points suivants :

- 1) Contrairement à ce que l'on pourrait penser, tout n'a pas été dit sur l'amélioration des équations d'état cubiques. À cet égard, de récents travaux mettent en exergue le potentiel insoupçonné de nouvelles règles de mélange reposant sur des modèles de coefficients d'activité inhabituels de type COSMO ou Wilson. Nous tenterons de montrer que ces modèles ont la capacité de faire bouger les lignes et d'accroître le champ d'application des équations cubiques.
- 2) Loin d'opposer les équations d'état cubiques aux équations de type SAFT, nous tenterons de montrer que certaines questions-clefs, dont celles mentionnées précédemment concernant la transférabilité des paramètres, le choix des contributions d'association ou la prédiction des paramètres ne sont pas résolues et doivent être retravaillées.
- 3) Nous présenterons un plaidoyer pour une comparaison juste et uniformisée des capacités des différentes équations d'état afin de faciliter le choix des modèles par l'ingénieur procédés. À cet égard, nous proposerons une méthodologie et l'appliquerons à la comparaison des modèles cubiques et SAFT.
- 4) L'extension du champ d'application des équations d'état à la prédiction des propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique et coefficients d'autodiffusion) sera présentée comme une potentialité nouvelle et prometteuse de ces modèles,
- 5) Enfin, nous discuterons l'avenir des équations d'état. En particulier, nous mettrons l'accent sur la prédiction des paramètres des modèles par des techniques de *machine learning* ainsi que sur l'intérêt d'explorer un modèle d'un nouveau type (ni cubique, ni SAFT, ni multiparamétrique) reposant sur l'application d'une loi des états correspondants étendue.

MOTS-CLES DU THEME (METHODES ET OUTILS AU SERVICE DES PROCÉDES)

Modélisation ; simulation procédés ; innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Thermodynamique ; état de l'art ; sélection de modèle.

Calcul des diagrammes de séparation par la résolution d'équations différentielles : une nouvelle approche algorithmique

Nataliya SHCHERBAKOVA¹, Ivonne RODRIGUEZ-DONIS², Vincent GERBAUD¹,
Olivier COTS³ et Joseph GERGAUD³

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, UNP, UPS Toulouse

²Laboratoire de Chimie Agro-Industriel, LCA, Université de Toulouse, INRA, Toulouse

³IRIT, Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS Toulouse

nataliya.shcherbakova@ensiacet.fr

RESUME

Les procédés de séparation, largement utilisés dans les industries chimiques, alimentaires et pharmaceutiques, permettent l'extraction de substances de grande valeur, l'élimination de polluants ou la récupération de solvants à partir de mélanges complexes multi-composants, notamment lorsqu'il s'agit de la transformation de la biomasse. Dans la perspective d'un développement durable et éco-responsable, la conception de nouveaux procédés doit être basée sur des outils et méthodes de Génie des Procédés qui mêlent connaissance des phénomènes physico-chimiques, lois de conservation et indicateurs d'impacts. Cependant, les logiciels de simulation mis en œuvre présentent des limitations numériques. Plus précisément, cela concerne le calcul et l'analyse des diagrammes thermodynamiques, qui décrivent les propriétés d'équilibre des composants dans les procédés de séparation, comme par exemple la méthode de Infinitely Sharp Split essentiel pour l'analyse de faisabilité et le design des unités de distillation (Petlyuk, F. et al. en 2015, Cignitti S. et al. en 2018, Rodriguez-Donis, I. et al., 2023). Dans de nombreux cas, la topologie de ces diagrammes est non triviale même pour les mélanges à trois composants, et les résultats des calculs effectués par les logiciels commerciaux peuvent être imprécis, voire incomplets, pour permettre une analyse et un design pertinents. Dans ce contexte, nous présentons une nouvelle approche mathématique permettant d'effectuer le calcul de différents types de courbes sur les diagrammes de séparation via l'intégration d'équations différentielles ordinaires. Cette approche conduit à un nouveau type d'algorithmes de calcul basés sur la continuation différentielle couplée à la différenciation automatique des modèles thermodynamiques.

La méthode peut être appliquée pour calculer des courbes pour tout type de diagrammes thermodynamiques utilisés dans les processus de séparation. Ces courbes, par exemple des courbes binodales ou des courbes d'univolatilité, sont censées représenter les solutions d'un système d'équations algébriques non linéaires de co-rang un dans l'espace d'état complet associé au mélange. L'approche algorithmique standard pour résoudre ce type de problème utilise les schémas numériques itératifs, comme Newton-Raphson ou autres, afin d'obtenir la solution. En plus d'être chronophage, elle ne garantit pas la qualité du résultat final, surtout lorsque la structure topologique du diagramme est complexe. Notre méthode alternative, appliquée au calcul de diagrammes ternaires, en utilisant les outils de la géométrie différentielle des surfaces permet un gain significatif en précision et en exhaustivité des propriétés topologiques des diagrammes thermodynamiques.

En général, toutes les courbes caractérisant la structure topologique des diagrammes thermodynamiques des mélanges ternaires sont des projections 2D dans l'espace des concentrations de certaines courbes définies dans un espace de dimension supérieure. Ainsi, le point clé de la méthode est d'établir l'espace d'état approprié du problème, en définissant comme variables d'état toutes les quantités physiques indépendantes qui changent le long de la courbe. La dimension de l'espace d'état est plus élevée que la dimension du diagramme. Les conditions algébriques qui définissent la courbe d'intérêt décrivent un ensemble d'hypersurfaces dans l'espace d'état. Leur intersection est une courbe dans l'espace d'état complet, appelée courbe génératrice, dont la projection dans l'espace des concentrations correspond à une courbe sur le diagramme sous-jacent dans l'espace d'état. Par exemple, les courbes d'univolatilité 2D des diagrammes ternaires sont les projections des intersections des hypersurfaces d'univolatilité et de la surface d'équilibre thermodynamique. La différenciation des équations algébriques originales donne un champ de vecteurs tangent à la courbe génératrice, i.e., un ensemble d'équations différentielles ordinaires (EDO). La résolution de ce système d'EDO produit la courbe génératrice et donc sa projection dans l'espace de concentrations. Sauf certains cas exceptionnels, les points

initiaux de l'intégration peuvent être trouvés en résolvant un problème de dimension inférieure sur la frontière de l'espace de concentrations. De plus, ce point de vue géométrique permet d'accéder facilement à des caractéristiques supplémentaires des diagrammes de séparation : points critiques, azéotropes, conditions de bifurcation, etc., et d'en obtenir la liste exhaustive, contrairement aux logiciels existants.

Deux types de diagrammes ternaires seront présentés pour illustrer la mise en œuvre de la méthode : les courbes binodales et spinodales sur les diagrammes de séparation de phase des mélanges ternaires dans des conditions isothermes-isobares (Shcherbakova, N. et al. en 2023), et les diagrammes d'univolatilité et de pincement des mélanges ternaires (Shcherbakova, N. et al. en 2017 ; Rodriguez-Donis, I. et al. en 2023). Dans le premier cas, l'espace d'état approprié associé à la séparation dans les mélanges biphasiques est de dimension quatre, de sorte que la courbe binodale est calculée comme projection d'une courbe génératrice à 4 dimensions. Dans le cas des courbes d'univolatilité, l'espace d'état complet est tridimensionnel, la température étant la variable d'état supplémentaire avec deux fractions molaires indépendantes.

Enfin, nous discutons des perspectives de mise en œuvre généralisée de la méthode présentée visant à créer une application numérique. La courbe génératrice peut être calculée avec une haute précision par un intégrateur d'EDO conventionnel. Les expressions mathématiques des EDO nécessitent l'accès aux dérivées des modèles thermodynamiques (coefficients d'activité, énergie libre de Gibbs, etc.). Celles-ci peuvent être générées en utilisant les outils de différenciation automatique. Le premier prototype d'un code, basé sur ce type de calcul, est décrit par Cots, O. et al. en 2021 pour le calcul de diagrammes de courbes d'univolatilité. Il utilise la méthode de continuation différentielle couplée à la différenciation automatique des expressions mathématiques des modèles thermodynamiques. Cette solution algorithmique peut être facilement adaptée à d'autres types de diagrammes, indépendamment du nombre de composants et du modèle thermodynamique choisi.

MOTS-CLES DU THEME

Process analytical technology, process modelling and simulation

MOTS-CLÉS LIBRES

Ternary diagrams, phase separation, univolatility curves, differential continuation, automatic differentiation.

RÉFÉRENCES

- Petlyuk, F., Danilov, R. and Burger, J., *A novel method for the search and identification of feasible splits of extractive distillations in ternary mixtures*, Chem. Eng. Res. Des. 99,2015, 132-148.
- Cots, O., Shcherbakova, N. and Gergaud, J., *SMITH: differential homotopy and automatic differentiation for computing thermodynamic diagrams of complex mixtures*. Computer Aided Chem. Eng., 50, 2021, pp. 1081-1086.
- Shcherbakova, N., Rodriguez-Donis, I., Abildskov, J. and Gerbaud, V., *A Novel Method for Detecting and Computing Univolatility Curves in Ternary Mixtures*. Chem. Eng. Sci., 173, 2017, pp. 21-36.
- Cignitti, S., Rodriguez-Donis, I., Abildskov, J., You, X., Shcherbakova, N. and Gerbaud, V., *CAMD for Entrainer Screening of Extractive Distillation Process Based on New Thermodynamic Criteria*. Chem. Eng. Trans., 69, 2018, pp. 223-228.
- Rodriguez-Donis, I., Shcherbakova, N., Parascandolo E., Abildskov, J. and Gerbaud, V., *Entrainer selection using the Infinitely Sharp Split method and thermodynamic criteria for separating binary minimum boiling azeotrope by extractive distillation* (2023, à paraître dans Chem. Eng. Res. Des).

Modélisation possibiliste des écosystèmes microbiens pour une meilleure compréhension des procédés biotechnologiques

Jérôme HARMAND¹, Valentina SOTO¹, Cédric GAUCHEREL², Elie DESMOND-LE QUEMENER¹ et Alain RAPAPORT³

¹LBE, INRAE, Univ. Montpellier, Narbonne

²AMAP-INRAE, CIRAD, CNRS, IRD, Univ. Montpellier, Montpellier

³UMR MISTEA, INRAE, Univ. Montpellier, Montpellier

Jerome.harmand@inrae.fr

RESUME

La compréhension des écosystèmes microbiens est un enjeu majeur pour les activités humaines : ils constituent notamment le cœur fonctionnel de tous les bioprocédés utilisés pour l'élaboration de nombreux produits d'industries majeures comme le traitement et la valorisation de l'eau et des déchets, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire... Ces systèmes sont caractérisés par un grand nombre d'entités – que l'on pourrait nommer ici « espèces » par simplicité - en interactions complexes entre elles et avec leur environnement. A noter que ces écosystèmes sont également de plus en plus utilisés en écologie, (Jessup *et coll.*, 2004). Plusieurs modèles permettant d'en appréhender les propriétés existent dans la littérature. Les modèles les plus fins reposent sur des formalismes mathématiques ou informatiques mais nécessitent pour être développés une connaissance très précise des processus et des interactions en jeu au sein de ces écosystèmes, *cf.* (Wade *et coll.*, 2016). Un problème alternatif est de disposer d'un grand nombre de données mais pas des connaissances qualitatives nécessaires pour concevoir un modèle analytique. De fait, le plus souvent, il n'est pas possible de décrire finement, et encore moins analytiquement, les équations dynamiques modélisant les dynamiques temporelles d'évolution des variables du système.

Pour modéliser ledit écosystème et en prédire le comportement à venir, une alternative consiste à recourir à la modélisation qualitative dite "possibiliste", *cf.* par exemple (Gaucherel *et coll.*, 2023). Un modèle possibiliste permet de décrire un système par des états « qualitatifs » pour lesquels les variables ne sont pas caractérisées par des grandeurs absolues mais par le fait que leurs valeurs sont simplement supérieures ou inférieures à des seuils (on parle d'une approche mono-valuée), voire éventuellement comprises entre plusieurs seuils (contexte multi-valué). Des règles permettant de passer d'un état à un ou plusieurs autres états décrivent l'ensemble des possibles conditionnés à ces règles et à l'état initial retenu. Par exemple, la modélisation d'un système proie-prédateur pourrait être constituée d'un état dans lequel la densité de proie est "faible" alors que la densité de prédateur est "grande" et un autre état dans lequel la densité de proies est "grande" et la densité de prédateurs "faible". On passerait d'un état à l'autre via des règles, en l'occurrence par deux processus de croissance dans un cas et de mortalité dans l'autre... L'intérêt de cette approche est de pouvoir décrire et analyser le plus parcimonieusement et intuitivement possible les états et devenir possibles de systèmes de façon qualitative, pour lesquels on dispose a priori, de relativement peu d'information et/ou de mesures.

Dans cette conférence, nous présentons une nouvelle approche permettant de « relier » des données à un modèle déterministe candidat (ou stochastique bien que certaines précautions doivent alors être prises) au sens où elle permet de valider ou d'invalider sa structure à partir de l'étude de son comportement qualitatif. Elle permet en outre d'explorer les « possibles » - via une comparaison des comportements qualitatifs des trajectoires simulées par le système dynamique ou mesurée - avec ceux obtenus via une modélisation possibiliste du système, et de fait, de valider ou invalider certaines hypothèses qui sous-tendent le modèle déterministe candidat (et remettent donc en cause sa structure). Par nature, l'approche crée un lien systématique entre modélisation déterministe ou stochastique et possibiliste d'un système. De manière plus «

subtile », elle permet d'identifier des situations dans lesquelles tous les possibles ne seraient pas explorés par le modèle déterministe candidat et le modèle possibiliste associé, invalidant par là-même les hypothèses de modélisation qui doivent alors être repensées.

S'il est vrai que l'on dispose en principe de relativement peu de connaissances quantitatives sur un écosystème, on dispose toutefois souvent d'une bonne idée des processus impliqués, notamment des interactions en œuvre au sein de ces écosystèmes. Pour certains procédés biotechnologiques, qui ont la particularité de se dérouler au sein de réacteurs fermés dans lesquels on peut donc réaliser des bilans, on dispose ainsi d'une bonne connaissance des équations décrivant la dynamique des principales variables du système sur la base de bilans de matière. Comme mentionné ci-dessus, on peut aussi disposer en outre d'une grande quantité de données.

Dans cet article, en prenant comme principe de décrire les différents états possibles de notre modèle qualitatif comme ceux situés de part et d'autre des points où leur dérivée s'annule, nous présentons une approche systématique et générique permettant d'explorer de manière exhaustive tous l'espace d'état d'un modèle dynamique d'un procédé ou d'un écosystème. La méthodologie proposée est caractérisée par plusieurs étapes : i) Tout d'abord, on écrit un modèle candidat sous la forme d'un modèle dynamique ; ii) Dans un second temps, ce modèle est utilisé pour générer un grand nombre de trajectoires ; iii) Ces trajectoires sont classées selon le nombre de fois que les dérivées des états passent par zéro, définissant par là-même les états du modèle qualitatif associé. A cette étape un second modèle est développé en parallèle en utilisant la plateforme jupyter d'extraction de modèles possibilistes EDEN, cf. (Pommereau *et coll.*, 2022) ; iv) Le modèle obtenu à l'étape (iii) est analysé en comparant ses propriétés à celles du modèle qualitatif obtenu via EDEN. A noter qu'une alternative à l'étape ii) consiste à utiliser des données réelles disponibles.

La méthode proposée a été testée sur le modèle du chemostat en considérant différents cas de compétitions entre plusieurs espèces en compétition sur une ressource. Plusieurs taux de croissance de ces espèces ont été considérés. Les résultats obtenus mettent en évidence i) une approche pertinente pour choisir entre plusieurs modèles lequel est le plus à même de représenter des données et ii) une grande robustesse de l'approche par rapport aux incertitudes paramétriques.

MOTS-CLES DU THEME [STYLE TITRE 1]

modélisation, simulation procédés

MOTS-CLES LIBRES [STYLE TITRE 1]

Ecosystèmes microbiens, biotechnologies, modélisation, qualitative

RÉFÉRENCES [STYLE TITRE 1]

Pommereau, F., C. Thomas, and C. Gaucherel (2022) Petri Nets Semantics of Reaction Rules (RR). A Language for Ecosystems Modelling. Application and Theory of Petri Nets and Concurrency. Pages 175-194, PTRE NETS, Bergen, Norway.

Gaucherel, C., S. Fayolle, R. Savelli, O. Philippine, F. Pommereau, and C. Dupuy (2023) Diagnosis of planktonic trophic network dynamics with sharp qualitative changes. PCI ecology. <https://doi.org/10.1101/2023.06.29.547055>.

Jessup, Christine M., Rees Kassen, Samantha E. Forde, Ben Kerr, Angus Buckling, Paul B. Rainey, Brendan J.M. Bohannon (2004) Big questions, small worlds: microbial model systems in ecology, Trends in Ecology & Evolution, Volume 19, Issue 4, Pages 189-197, <https://doi.org/10.1016/j.tree.2004.01.008>.

Wade, M.J., J. Harmand, B. Benyahia, T. Bouchez, S. Chaillou, B. Cloez, J.-J. Godon, B. Moussa Boudjemaa, A. Rapaport, T. Sari, R. Arditi, C. Lobry (2016) Perspectives in mathematical modelling for microbial ecology, Ecological Modelling, Volume 321, Pages 64-74, <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2015.11.002>.

Outils de modélisation et simulation des réacteurs enzymatiques à membrane pour la production continue d'hydrolysats protéiques.

Nastassia KAUGARENIA, Sophie BEAUBIER, Arnaud AYMES, François LESAGE et **Romain KAPEL**

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54000, France

romain.kapel@univ-lorraine.fr

RÉSUMÉ

La protéolyse enzymatique est largement utilisée dans l'industrie alimentaire, pour l'amélioration des propriétés fonctionnelles des protéines Neklyudov *et al.* 1999) ou la production d'hydrolysats bioactifs (Kitts & Weiler 2003). Ce procédé met en œuvre des enzymes qui catalysent l'hydrolyse de liaisons peptidiques. La propriété des hydrolysats dépend de la composition en peptides. Cette dernière est conditionnée par un ensemble complexe de facteurs tels que : les conditions opératoires de la protéolyse (pH, T, ratio E/S, concentration en substrat protéique), la spécificité de coupure de l'enzyme, la séquence de la protéine, avancement de la réaction, etc. Actuellement, la protéolyse enzymatique est mise en œuvre dans des réacteurs discontinus. Le coût de mise en œuvre de ces procédés est essentiellement impacté par le prix du catalyseur enzymatique qui est souvent limitant. Les réacteurs enzymatiques couplés à un procédé membranaire (réacteur enzymatique à membrane, REM) sont une excellente option technologique pour le passage des réactions de protéolyse en continue, permettant ainsi un gain en productivité et en cout de mise en œuvre important Rodrigues *et al.* 2013).

Toutefois, les REM sont des systèmes complexes qui mettent en jeu de nombreuses conditions opératoires liés à la protéolyse, mais aussi à la filtration membranaire. D'autre part, les produits sont des mélanges complexes pouvant être constitués de plusieurs centaines de peptides différents et les critères de performances sont nombreux. Ainsi, la mise au point des REM pour la protéolyse repose sur des démarches expérimentales lourdes et fastidieuses, ce qui limite leur utilisation.

Le travail proposé présente une méthodologie originale de simulation des performances des REM pour la protéolyse enzymatique. Pour cela, une démarche de modélisation de l'évolution de la composition en peptides au cours de la protéolyse enzymatique a été développée. Elle s'appuie sur un système d'équations cinétiques prédisant la disparition de la protéine, l'apparition et la disparition de fractions peptidiques au cours de la réaction. Ces modèles ont été obtenu par régression de données expérimentales en utilisant avec des modèles simples (ordre 1). Puis, un système de modélisation de la séparation de ces fractions peptidiques en ultrafiltration membranaire reposant sur un étalonnage des membranes et les équations bilan de la séparation en filtration membranaire a été développé. Enfin, les modèles cinétiques et de séparation ont été fusionné afin de prédire l'évolution de la composition en peptides dans le compartiment rétentat et du perméat soutiré dans le cadre d'un couplage réaction – séparation.

Cette nouvelle méthodologie a été mise en œuvre et validée pour la production continue d'un hydrolysat de protéines de colza présentant une activité de chélation d'ions métalliques divalents avec un fort potentiel de valorisation comme antioxydant biosourcé. La protease utilisée était la PROLYVE PAC®. Les conditions optimales de la réaction en batch ont été optimisées au préalable en utilisant une méthode développée précédemment au laboratoire (Beaubier et al., 2021). Les conditions optimales étaient (pH 3, 55°C pour un rapport E/S 1/448) Puis, les conditions de séparation expérimentales les plus adaptées à la séparation membranaire ont été recherchées seuil de coupure, vitesse de recirculation, PTM). Les conditions permettant le meilleur compromis flux de perméat / rétention des protéines et de l'enzyme et transmission des peptides ont été sélectionnées. Le jeu de conditions (seuil de coupure de 30 kg.mol⁻¹, à 2 bar de pression transmembranaire et un cisaillement de 3000 s⁻¹) a été sélectionné de manière à obtenir les meilleures performances séparatives : rétention des protéines et enzymes, transmission des peptides maximale et flux de perméat maximal).

L'outil de simulation de REM, et a été validé avec deux méthodes alternatives de fonctionnement d'un REM. A flux de perméat variable d'une part et à flux de perméat constant. La comparaison des données expérimentales et simulées les valeurs modélisée et expérimentales (concentrations des molécules et valeurs caractéristiques de REM), qui présentaient globalement une erreur acceptable de $\pm 20\%$. L'outil a été utilisé

pour étudier de nombreux scénarios de mise en œuvre et d'identifier les optimum de fonctionnement sur différents critères (conversion protéique, consommation d'eau/masse de peptides produits, index enzymatique et productivité).

MOTS-CLÉS DU THÈME

Simulation, Modélisation

MOTS-CLÉS LIBRES

Proteolyse enzymatique, Réacteurs Enzymatiques à Membranes, Hydrolysats protéiques, Modélisation.

FIGURE

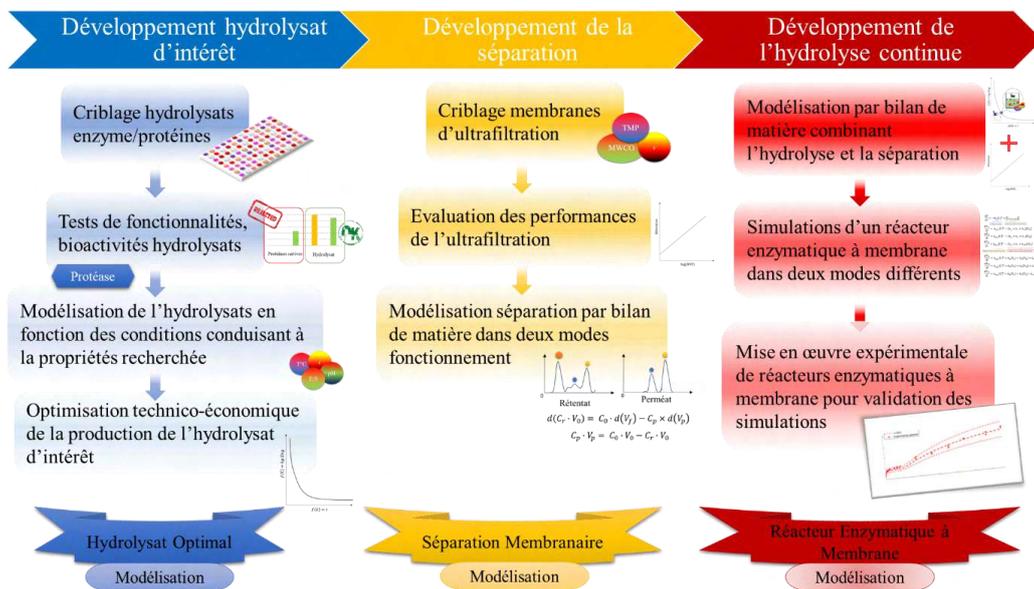


Figure 1. Méthodologie de simulation du fonctionnement d'un réacteur enzymatique à membrane.

RÉFÉRENCES

- Beaubier S., Framboisier X., Fournier F., Galet O. & Kapel R. 2021a. A new approach for modelling and optimizing batch enzymatic proteolysis. *Chemical Engineering Journal* 405: 126871.
- Neklyudov A.D., Ivankin A.N. & Berdutina A.V. 1999. Properties and Uses of Protein Hydrolysates. 36: 452–459.
- Rodrigues R.C., Ortiz C., Berenguer-Murcia Á., Torres R. & Fernández-Lafuente R. 2013. Modifying enzyme activity and selectivity by immobilization. *Chem. Soc. Rev.* 42: 6290–6307.

Outils de modélisation pour le développement de procédés de Nanofiltration et d'Osmose Inverse

Baptiste BOIT¹, Vincent COURBOIS¹

¹*Biotechnology and Process Development, Roquette Frères, France*

baptiste.boit@roquette.com

RESUME

De nombreux industriels comme Roquette sont confrontés à des défis complexes pour développer et améliorer leurs procédés en raison des pressions sur les coûts, des exigences de qualité de plus en plus élevées et des objectifs de durabilité. Ce travail doit être réalisé tout en se concentrant sur des processus de développement rationalisés et optimisés afin de réduire le temps d'étude, les coûts et d'améliorer l'efficacité globale. L'utilisation de la conception numérique via des techniques de modélisation de procédés peut permettre de répondre à tous ses enjeux.

Des études pour les procédés membranaires de nanofiltration ou d'osmose inverse dans le domaine des carbohydrates ont été proposées par Nabetani, H en 1992, Ruifang, W en 2012 ou Almazán, J.E en 2015. Elles ont permis la mise en œuvre d'approches basées sur la pression osmotique et la polarisation de concentration.

Cependant, ces méthodologies permettant le développement et l'utilisation de ces modèles peuvent s'avérer trop complexes pour permettre l'étude et le design de procédés à l'échelle industrielle. Un outil de modélisation pour les carbohydrates a donc été développé chez Roquette et implémenté dans le logiciel gPROM pour permettre de répondre à ce besoin.

Le modèle de flux de perméation est basé sur une approche utilisant la pression osmotique corrélée à la matière sèche et la théorie de polarisation de concentration (Fig.1). Ce modèle inclut l'effet de la température, les propriétés thermodynamique (a_w) des produits et la perméabilité à l'eau de la membrane.

La rejection des espèces en présence est corrélée avec le flux de perméation tels que décrit par Bouchoux, A. en 2004 (Fig. 2). En osmose inverse (OI) et nanofiltration, les conditions de polarisation sont telles que les rétentions observées se situent essentiellement dans une zone où cette dernière est une fonction du flux de perméation.

Ce modèle a été développé et validé à l'aide de données expérimentales à l'échelle pilote (en particulier sur le glucose) mettant en œuvre une méthodologie de mesures permettant de caractériser rapidement le système à modéliser.

Cette approche a ensuite été utilisée pour réaliser des études de scale-up et de sensibilité dans le cadre d'un projet industriel. Ceci a permis d'effectuer une comparaison rapide entre différentes configurations d'installation mais également d'optimiser les surfaces membranaires nécessaires, les consommations d'eau et d'énergie.

Cette présentation montrera clairement la valeur des modèles basés sur la physique et de la conception numérique dans les objectifs de transfert à l'échelle industriel et de production durable.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés, digitalisation – usine du futur.

MOTS-CLES LIBRES

Procédés membranaires, design, optimisation, consommation d'eau & d'énergie.

FIGURES

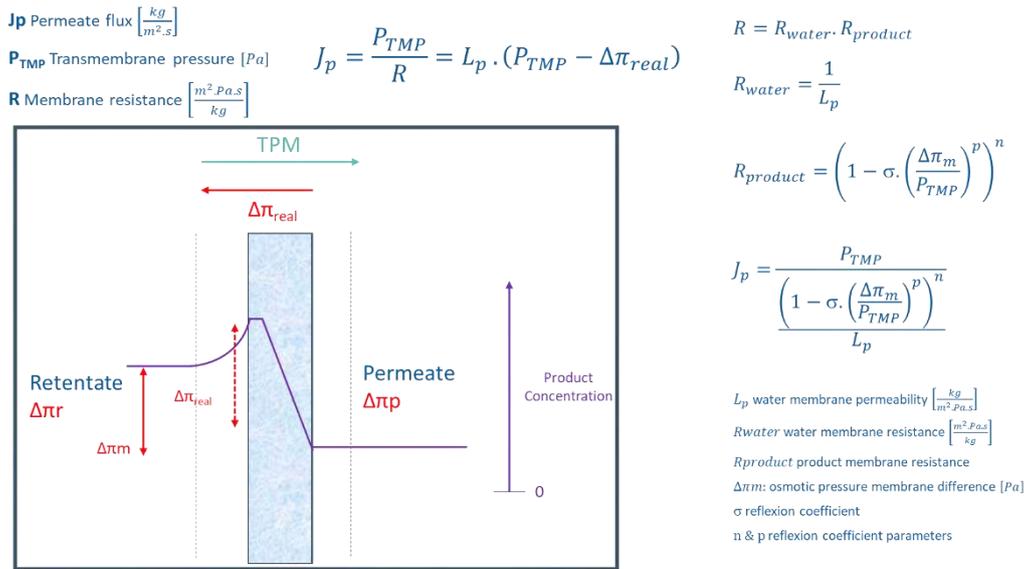


Fig. 1. Modèle de flux de perméat J_p

$$f_{rej,i} = 1 - \frac{C_{p,i}}{C_{f,i}}$$

$$f_{rej,i} = \frac{1}{1 + a_i \cdot J_v^{b_i}}$$

$C_{p,i}$ Mass concentration of component i in permeate stream $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

$C_{f,i}$ Mass concentration of component i in feed stream $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

J_v Membrane permeate flux velocity $\left[\frac{m}{s}\right]$

a_i, b_i , Rejection coefficient of component i

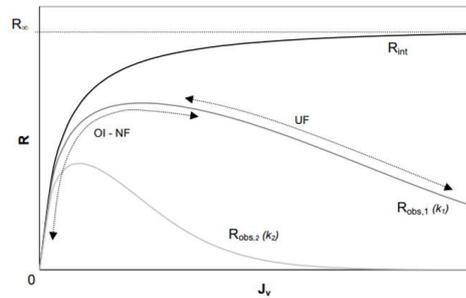


Figure II-7 . Evolution des rétentions intrinsèques et observées en fonction du flux de perméation - Influence du degré de polarisation sur $R_{obs} - k_1 \gg k_2$

Fig. 2. Modèle de réjection $f_{rej,i}$ du composé i

REFERENCES

Ruifang, W., Yunhua, L., Jiexiang, W., Guirong, Y., Chunjin, C., Bing, H.C., Modeling the permeate flux and rejection of nanofiltration membrane separation with high concentration uncharged aqueous solutions, Desalination, Volume 299, 2012, p. 44-49,

Almazán, J.E, Romero-Dondiz, E.M., Rajal, V.B., Castro-Vidaurre, E.F., Nanofiltration of glucose: Analysis of parameters and membrane characterization, Chemical Engineering Research and Design, Volume 94, 2015, p. 485-493,

Nabetani H., Nakajima M., Watanabe A., Nakao S.-H., Kimura S., Prediction of the Flux for the Reverse Osmosis of a Solution Containing Sucrose and Glucose, Journal of Chemical Engineering of Japan 25, 575-580, (1992)

Bouchoux, A., Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques. Génie chimique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. Français. NNT :2004TOU30203. tel-00712629

Procédés intensifiés de photooxygénation : vers une modélisation multi-physiques et multi-échelles

Eduardo FONTANA LAZZARI^{1,2}, Micheline ABBAS¹, Jean-François BLANCO¹, Jérémie DAUCHET², Fabrice GROS², Thomas VOURC'H², Jean-François CORNET² et Karine LOUBIERE¹

1 Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

2 Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

eduardo.fontanalazzari@toulouse-inp.fr

RESUME

Le génie des systèmes photoréactifs étudie la conversion directe, par interaction avec la matière, du rayonnement en diverses molécules d'intérêt. Les longueurs d'onde considérées doivent être suffisamment énergétiques et appartiennent, à l'UV, au visible ou au proche infrarouge. Dans le cadre de la transition énergétique et environnementale en cours, ces procédés sont de plus en plus nombreux, riches et variés. On peut citer de façon non exhaustive la production de biocarburants de 3^{ème} génération, la production de carburants solaires par photosynthèse artificielle, la mitigation et la réduction du CO₂, la dépollution des effluents ou la photochimie organique. Toutes ces applications mettent en jeu des technologies différentes qui ont leurs performances cinétiques et énergétiques entièrement contrôlées par la physique du transfert de rayonnement à différentes échelles, leur conférant une forte sensibilité à la géométrie et aux conditions aux limites. Ainsi, la simulation, le design inverse et l'optimisation de ces technologies nécessitent de développer des modèles de connaissance prédictifs et réifiés qui comportent a minima trois volets : (i) le calcul des propriétés radiatives du système photoréactif qui fait appel au corpus de l'électromagnétisme, (ii) la résolution de l'équation du transfert radiatif en milieu semi-transparent, et (iii) la formulation d'une loi de couplage thermocinétique, afin d'accéder au champ local des vitesses de réaction. Ces modèles, multi-physiques et multi-échelles, génèrent une complexité telle qu'ils ne peuvent être que très difficilement résolus par des méthodes déterministes classiques. La reformulation intégrale de leur solution offre l'avantage d'échantillonner statistiquement les observables que l'on souhaite calculer grâce aux dernières avancées de la méthode de Monte Carlo (Dauchet et al., 2013 ; Delatorre et al., 2014). Dans ces conditions, la méthode bénéficie d'une insensibilité du temps de calcul à la complexité géométrique et au nombre d'échelles décrites dans le modèle. Ces caractéristiques sont les seules garantes de la possibilité d'utiliser des modèles physiques multi-échelles pour réaliser du design inverse et de l'optimisation sous contrainte.

Coté applicatif, les technologies microstructurées continues irradiées par des LEDs constituent un des exemples de géométrie complexe de système photoréactif appliqué à la photochimie organique. Ces dispositifs ont permis de s'affranchir des limitations classiquement rencontrées dans des photoréacteurs batch éclairés par des lampes à mercure polychromatiques et énergivores (Loubière et al., 2016). De par leur petite échelle, et l'intensification des phénomènes de transferts résultante, ils permettent d'atteindre des rendements et des sélectivités accrus avec des temps d'irradiation courts (~min), et cela même avec des concentrations en chromophores élevées. En conséquence, depuis une dizaine d'années, le domaine de la « flow photochemistry » connaît un essor remarquable, essentiellement à l'échelle laboratoire même si des premiers exemples de transposition à l'échelle industrielle apparaissent (Zhang et Roth, 2023).

Ce travail se propose dans un premier temps de développer un code de Monte Carlo pour résoudre l'équation de transfert radiatif en géométrie complexe et pour un milieu absorbant, diffusant et luminescent. Différentes géométries de photoréacteurs seront prédéfinies, mais l'utilisateur pourra proposer sa propre CAO. Il devra également spécifier les propriétés radiatives spectrales de son milieu matériel et proposer une loi de couplage thermocinétique qui est spécifique à son application. Ce code sera distribué en tant que ressource *Open Source* à la communauté internationale après avoir été validé sur des résultats expérimentaux. Pour cela, le modèle de système photoréactif choisi relève du domaine de la photochimie organique. Cette voie de synthèse, respectueuse des principes de la chimie verte, donne accès à des molécules de haut degré de complexité moléculaire, souvent en une étape, dans des conditions douces et sans ajout de réactifs supplémentaires. L'oxygène singulet (¹O₂), oxydant puissant et sélectif en synthèse, peut être généré par photosensibilisation de l'oxygène moléculaire (triplet), le plus souvent dans le domaine du visible et en

présence d'une faible quantité d'un photosensibilisateur organique. Ce travail se focalisera sur la réaction entre l' α -terpinène et l' $^1\text{O}_2$ conduisant à la formation d'ascaridole (Radjagobalou et al, 2018). Les expériences seront d'abord réalisées dans un photoréacteur de géométrie simple cartésienne 1D (Figure 1a) afin de valider le modèle en condition d'écoulement parfaitement mélangé. Le modèle sera ensuite étendu pour l'application dans des réacteurs microfluidiques continus (Figure 1b). Ces microréacteurs sont très efficaces pour la mise en œuvre des réactions de photooxygénation car le transfert de matière gaz-liquide y est intensifié, ce qui garantit *a priori* que seul le transfert de rayonnement contrôle les performances du procédé. Par contre, ils rendent nécessaire d'intégrer la description de l'écoulement laminaire de Taylor dans la formulation du couplage, ce qui peut amener à résoudre le transfert radiatif dans des milieux possédant un champ de concentration (qui devra alors être intégré au code Monte Carlo utilisé).

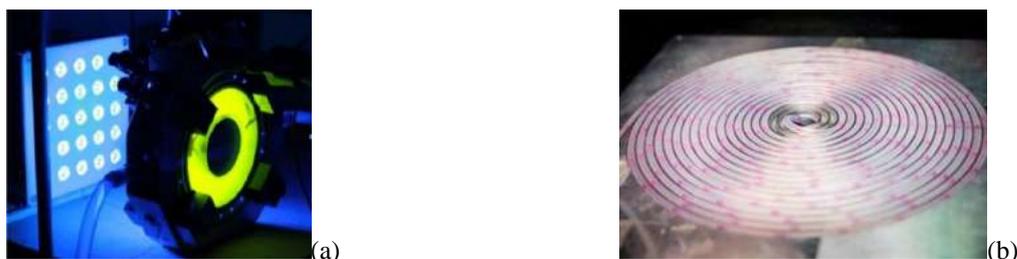


Fig. 1. (a) Photoréacteur de référence avec conditions hydrodynamiques parfaitement maîtrisées (Dahi et al., 2015) et (b) réacteur microfluidique en continu de forme spiralée (Radjagobalou et al, 2018).

La présentation que nous proposons à travers cette communication fera le point sur l'avancement du logiciel libre de résolution de l'équation de transfert radiatif en géométrie complexe par la méthode de Monte Carlo. Elle présentera l'état de l'art sur le calcul des propriétés radiatives du milieu photoréactif retenu et, avec une loi de couplage déjà connue de travaux antérieurs (Radjagobalou et al., 2018) discutera la confrontation du modèle de connaissance aux résultats expérimentaux obtenus dans le photoréacteur torique 1D. En perspective, l'extension à la modélisation et validation expérimentale dans le microréacteur spiralé sera envisagée, ainsi que l'utilisation de l'énergie solaire.

MOTS-CLES DU THEME

Génie des systèmes photoréactifs, Photochimie organique, Transfert de rayonnement.

MOTS-CLES LIBRES

Méthode de Monte Carlo, Oxygène singulet, Modélisation, Propriétés radiatives.

REFERENCES

- Dahi, G., Eskandari, A., Dauchet, J., Gros, F., Roudet, M., & Cornet, J.-F. (2015). A novel experimental bench dedicated to the accurate radiative analysis of photoreactors : The case study of CdS catalyzed hydrogen production from sacrificial donors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 98, 174-186.
- Dauchet, J., Blanco, S., Cornet, J.-F., El Hafi, M., Eymet, V., & Fournier, R. (2013). The practice of recent radiative transfer Monte Carlo advances and its contribution to the field of microorganisms cultivation in photobioreactors. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 128, 52-59.
- Delatorre, J., Baud, G., Bézian, J. J., Blanco, S., Caliot, C., Cornet, J. F., Coustet, C., Dauchet, J., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., Gautrais, J., Gourmel, O., Joseph, D., Meilhac, N., Pajot, A., Paulin, M., Perez, P., Piaud, B., ... Weitz, S. (2014). Monte Carlo advances and concentrated solar applications. *Solar Energy*, 103, 653-681.
- Loubière, K., Oelgemöller, M., Aillet, T., Dechy-Cabaret, O., & Prat, L. (2016). Continuous-flow photochemistry : A need for chemical engineering. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 104, 120-132.
- Radjagobalou, R., Blanco, J.-F., Dechy-Cabaret, O., Oelgemöller, M., & Loubière, K. (2018). Photooxygenation in an advanced led-driven flow reactor module : Experimental investigations and modelling. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 130, 214-228.
- Zhang, M., & Roth, P. (2023). Flow photochemistry—From microreactors to large-scale processing. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 39, 100897.

Modélisation multi-échelle d'un réacteur catalytique à lit fixe : développement d'un modèle 1D simplifié amélioré par des simulations multiphysiques d'un modèle 3D-CFD

Liantsoa RANDRIAMBOLOLONA^{1,3}, Arnaud COCKX¹, Philippe SCHMITZ¹, Marie-José HUGUET² et
Olivier PERUCH³

¹ *Toulouse Biotechnology Institute, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, Toulouse, France*

² *LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, INSA, Toulouse, France*

³ *Adisseo SAS, France*

liantsoa.randriambololona@insa-toulouse.fr

OBJECTIFS ET METHODES

Les réacteurs catalytiques à lit fixe sont largement utilisés dans le domaine des procédés et dans les industries chimiques. D'un point de vue industriel et académique, leur modélisation est importante pour une meilleure compréhension du couplage entre l'écoulement, le transfert de chaleur et les réactions. Les modèles réduits, et en particulier les modèles 1D, sont intéressants car ils nécessitent moins de temps de calcul et sont plus faciles à manipuler. Cependant, les corrélations utilisées dans ces modèles sont basées sur la littérature et ne décrivent pas nécessairement le système à modéliser avec une précision suffisante. Ainsi, de plus en plus d'auteurs étudient les modèles 3D-CFD de réacteurs à lit fixe couplant l'écoulement et le transfert de chaleur tels que dans les travaux de Das, S. et al. en 2017 et parfois les réactions chimiques comme dans les travaux de Zhou, X. et al. en 2013. Dans cette étude, on propose de développer un modèle 3D d'un réacteur monotube à lit fixe composé de particules sphériques avec le logiciel Comsol Multiphysics. La réaction catalytique a lieu en phase gazeuse. Les résultats de simulations de ce modèle 3D sont ensuite utilisés pour améliorer un modèle 1D de ce même réacteur à l'aide du logiciel gProms Process. Après une description géométrique du réacteur étudié, la méthodologie de simulation multiphysique est décrite.

- Configuration géométrique du réacteur à lit fixe :

Le rapport du diamètre interne du monotube sur le diamètre des particules est $N = d_{cyl}/d_p = 5$. La hauteur totale du tube étudié est $H_{cyl} = 54d_p$ et des conditions pseudopériodiques sont utilisées pour simuler l'ensemble du réacteur. Cette méthode utilisée par des auteurs comme Nijemeisland, M. et Dixon, A.G. en 2004, permet de simuler des géométries plus grandes telles que des configurations industrielles, sans perdre en qualité au niveau du maillage et des résultats de la simulation.

- Configuration de la modélisation multiphysique : couplage de l'écoulement laminaire, du transfert de chaleur et de la réaction chimique

Une vitesse du mélange gazeux et à température uniforme est imposée à l'entrée du réacteur. La température de la paroi est maintenue constante. Dans un premier temps, l'écoulement et le transfert de chaleur sont étudiés, le transfert de chaleur se faisant uniquement du côté de la paroi (les deux phénomènes étant couplés, car les propriétés du fluide dépendent de la température). Une fois cette première étape validée, une simple réaction d'oxydation de l'espèce A en l'espèce B est ajoutée : $A + O_2 \rightarrow B + H_2O$. Les conditions aux limites sont les mêmes que précédemment, mais la température de la paroi agit maintenant comme un système de refroidissement car la réaction est exothermique. La réaction affecte alors le transfert de chaleur et donc également l'écoulement dans le réacteur (couplage de trois phénomènes).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Une étude préliminaire sur la sensibilité au maillage a été réalisée et un maillage composé de 2,5 millions d'éléments pour un tube à lit fixe de 15 cm³ a été sélectionnée pour le modèle périodique 3D qui contient 109 particules sphériques générées avec la méthode DEM. Des simulations d'écoulement et de transfert de chaleur sont d'abord effectuées. La température d'entrée est fixée à $T_0 = 200^\circ C$ et la température de paroi à $T_w = 300^\circ C$. Différentes valeurs de nombre de Reynolds sont étudiées, mais seul $Re_{in}=138$ (avec un débit de 1,79m³/h), correspondant à un écoulement majoritairement inertiel, est présenté ici (voir Fig. 1).

Les résultats sur les pertes de charges dans le réacteur sont en très bon accord avec la corrélation proposée par Ergun, S. en 1952, qui sera donc utilisée dans le modèle 1D pour décrire l'écoulement. Le champ de température issu de la simulation 3D est similaire aux résultats des précédents travaux comme ceux de Das, S.

et al. en 2017 et Nijemeisland, M. et Dixon, A.G. en 2004. Des corrélations globales de transfert de chaleur dans la littérature, telle que celle proposée par Leva, M. en 1947 sont en accord avec nos résultats. Toutefois, une corrélation de transfert thermique axial qui tient compte de manière plus précise de l'effet d'entrée est proposée et mis en place dans le modèle 1D (voir Fig. 2).

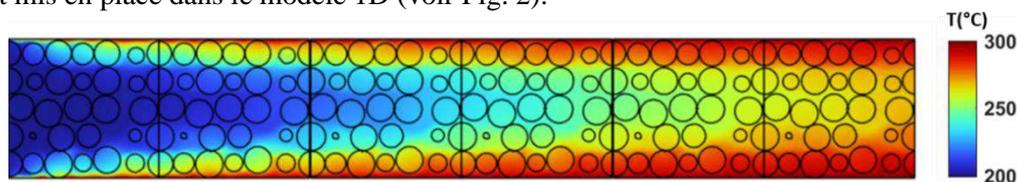


Fig. 1. Champ de température sur la coupe médiane du réacteur, simulation de l'écoulement et du transfert thermique en absence de réaction chimique pour $Re_{in}=138$

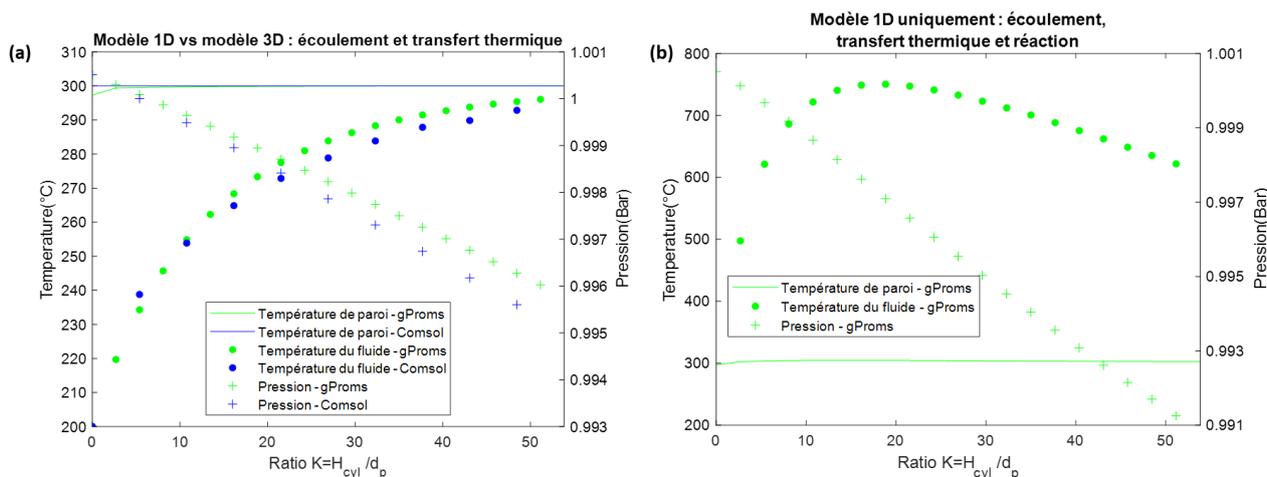


Fig. 2. Comparaison des résultats des modèles 1D et 3D sur les profils de température et de pression :
(a) Couplage de l'écoulement et du transfert thermique,
(b) couplage de l'écoulement, du transfert thermique et de la réaction chimique pour le modèle 1D

Les profils de pression et de température issus des simulations du modèle 1D sont en bon accord avec ceux du modèle 3D. La Fig. 2 (b) montre l'évolution de la température axiale en présence d'une réaction chimique, avec une augmentation significative de la température due à l'exothermicité de la réaction, suivie d'une diminution progressive due au refroidissement par la paroi. Des simulations de type CFD pour le modèle 3D impliquant la réaction chimique étudiée ici sont en cours et les résultats seront comparés à ceux du modèle 1D.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, Simulation procédés

MOTS-CLES LIBRES

Réacteur à lit fixe, CFD, transfert de chaleur, modèle 1D

RÉFÉRENCES

- Das, S., Deen, N.G., Kuipers, J.A.M., 2017. A DNS study of flow and heat transfer through slender fixed-bed reactors randomly packed with spherical particles. *Chemical Engineering Science* 160:1–19. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.008>
- Leva, M., 1947. Heat Transfer to Gases through Packed Tubes. *Industrial & Engineering Chemistry* 39:857–862. <https://doi.org/10.1021/ie50451a014>
- Nijemeisland, M., Dixon, A.G., 2004. CFD study of fluid flow and wall heat transfer in a fixed bed of spheres. *AIChE Journal* 50:906–921. <https://doi.org/10.1002/aic.10089>
- S. Ergun, 1952. Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress* 48:89–94.
- Zhou, X., Duan, Y., Huai, X., Li, X., 2013. 3D CFD modeling of acetone hydrogenation in fixed bed reactor with spherical particles. *Particuology* 11:715–722. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.10.009>

Les stratégies de montée en échelle et de simulation de procédés de séparation de gaz par membrane basés sur des matériaux haute performance nécessitent une réévaluation approfondie : étude de cas sur la purification du biogaz et du gaz naturel.

Omar ABDULMAJID¹, Rainier HREIZ¹, Christophe CASTEL¹ et Éric FAVRE¹

¹Université de Lorraine, LRGP, CNRS, France

omar.abdul-majid@univ-lorraine.fr

RESUME

Les procédés de séparation de gaz par membranes sont considérés aujourd'hui comme une technologie clé pour plusieurs applications industrielles. Récemment, des améliorations spectaculaires des performances de séparation ont été rapportées avec des matériaux nanostructurés pour différents mélanges gazeux. Cette percée pose question en termes d'impact sur la stratégie de simulation des procédés, la conception et la méthodologie de montée en échelle.

Plus spécifiquement, l'approche de modélisation classique, qui reste le point de départ principal des études de conception de procédés de séparation des gaz avec des membranes polymères disponibles commercialement, est remise en question [Abdul Majid O. et al., 2023]. Cette étude vise à démontrer la nécessité de développer une stratégie de simulation très différente et rigoureuse lors de l'évaluation du procédé de séparation des mélanges gazeux par des membranes à haute performance pour une application industrielle. Des erreurs significatives peuvent en effet survenir en présence de limitations au transfert de matière (polarisation de concentration) et/ou de conditions non isothermes le long de la membrane.

Une série d'expériences à l'échelle laboratoire avec une membrane zéolite à haute perméance / haute sélectivité est rapportée et analysée par des simulations CFD pour la séparation du mélange CO₂/CH₄ [Abdul Majid O. et al. 2024]. Une stratégie générique lors de l'utilisation de matériaux haute performance, comprenant des recommandations pour une montée en échelle efficace, sera détaillée.

Une membrane tubulaire en zéolite [Yu L. et al., 2022] est utilisée dans des meures des gaz purs et des mélanges pour différentes conditions de pression, température, composition d'alimentation (d'un mélange CO₂/CH₄) et débit d'entrée.

Dans un deuxième temps, cet ensemble de données expérimentales est analysé à l'aide d'un modèle classique de type 1D ainsi que des simulations CFD (logiciel ANSYS Fluent) afin d'évaluer rigoureusement l'impact des hypothèses simplificatrices employées dans la modélisation classique. L'objectif global est d'extraire des outils d'évaluation rapides et de proposer une méthodologie pertinente pour une conception de procédé rigoureuse basée sur un ensemble de paramètres clés.

Sur la base d'une comparaison systématique du modèle classique et des simulations CFD présentée dans la Fig. 1, l'impact de la polarisation de concentration est mis en évidence. Une forte sensibilité paramétrique est obtenue, avec une interaction complexe entre les conditions opératoires et l'erreur résultante sur les performances clés de la séparation.

Une nouvelle méthode de calcul simplifiée est développée et peut être utilisée pour prendre en compte la nouvelle résistance au transfert de masse dans le cas des membranes à haute performance (polarisation de concentration). Cette méthode rapide et efficace peut également être utilisée pour générer des cartographies

afin d'évaluer quantitativement l'impact de la polarisation de concentration pour une large gamme de conditions opératoires. Les cartes générées seront présentées et discutées.

L'impact du changement de température dans le module est également étudié sur la base des simulations CFD incluant l'effet Joule-Thompson.

Enfin, une étude de conception de procédé est détaillée pour la séparation du mélange CO₂/CH₄ pour le traitement du biogaz et du gaz naturel (évaluation de la surface de la membrane pour un ensemble de données d'entrée).

La méthodologie globale, combinant l'extraction des valeurs de perméances à partir des données expérimentales, les outils simplifiés de modélisation de la polarisation de concentration et de la chute de température, les simulations classiques et améliorées en 1D et CFD sera présentée et discutée.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation, procédés, séparations, mesures.

MOTS-CLES LIBRES

CFD, Polarisation de concentration, transfert de masse, transfert de chaleur, membranes, zéolites.

FIGURES

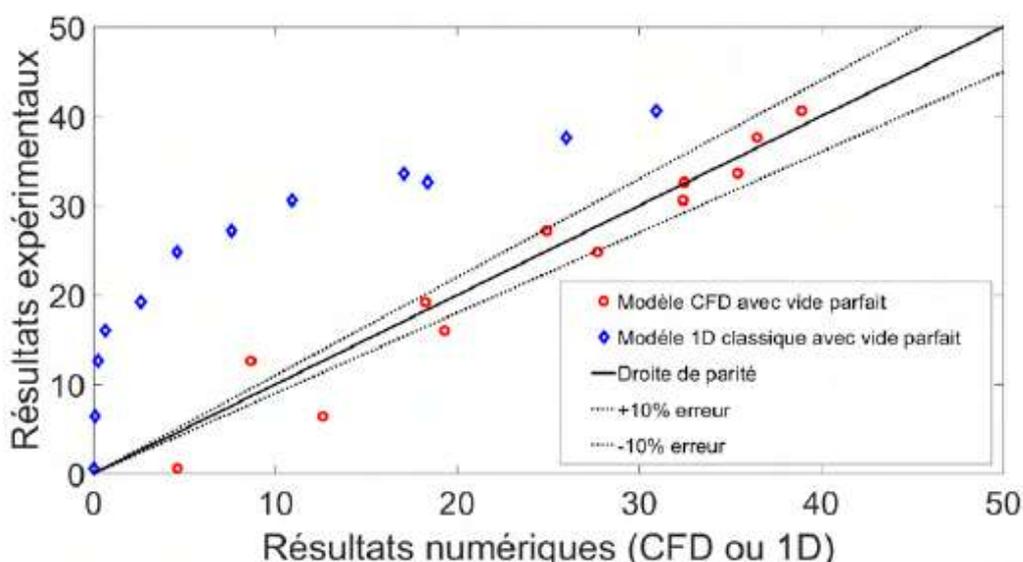


Fig. 1. Comparaison de la pureté du mélange au rétentat (résultats numérique vs expérimentaux)

RÉFÉRENCES

Abdul Majid, O.; Hreiz, R.; Castel, C.; Favre, E. Impact of concentration polarization on membrane gas separation processes: From 1D modelling to detailed CFD simulations. *Chem. Eng. Sci.* **2023**, 281, 119128.

Abdul Majid, O.; Kuznetsova, M.; Castel, C.; Favre, E.; Hreiz, R. Impact of Concentration Polarization Phenomena on Gas Separation Processes with High-Performance Zeolite Membranes: Experiments vs. Simulations. *Membranes* **2024**, 14, 41

Yu, L.; Nobandegani, M.S.; Hedlund, J. Industrially relevant CHA membranes for CO₂/CH₄ separation. *J. Membr. Sci.* **2022**, 641, 119888. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02479583>

Résolution du bilan de population en régime stationnaire par la méthode d'accélération du point fixe vectoriel : application à la modélisation de la précipitation oxalique du néodyme dans un réacteur à effet vortex

Cristian Camilo RUIZ VASQUEZ¹, Murielle BERTRAND¹, Isabelle RAMIERE², Nouredine LEBAZ³,
Denis MANGIN³

¹ CEA, DES, ISEC, DMRC, Université Montpellier, France

² CEA, IRESNE, DEC, France

³ Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, LAGEPP UMR 5007, France

Cristian-Camilo.RUIZVASQUEZ@cea.fr

RESUME

L'objectif des travaux de recherche est de développer une modélisation de la précipitation d'oxalate de néodyme combinant la résolution du bilan de population, les bilans matière et l'hydrodynamique. Le verrou scientifique vient de la prise en compte à la fois des mécanismes de nucléation, croissance, agglomération en présence d'un maillage hydrodynamique dans une configuration spécifique (agglomérats ouverts, formation d'un vortex...). Les écoulements au sein du réacteur à effet vortex sont modélisés par CFD selon l'approche de Simulation des Grandes Echelles par E. Saikali en 2020. Ainsi un modèle multizone, comprenant plusieurs compartiments parfaitement mélangés, est entièrement identifié et paramétré à partir des résultats d'un calcul CFD (Figure 1). La modélisation du réacteur vortex à l'état stationnaire est abordée en tenant compte de l'écart à l'idéalité à travers les coefficients d'activité et des cinétiques de nucléation, croissance et agglomération par M. Bertrand en 2012.



Figure 1. Modélisation et découpage en zones du réacteur vortex.

Une méthodologie pour la modélisation du réacteur à effet vortex a été mise en place, elle repose sur la décomposition de l'écoulement vortex en plusieurs zones. Dans un premier temps, la simulation d'une zone isolée est abordée à travers le concept classique de la littérature du cristalliseur MSMPR (Mixed Solution Mixed Product Removal). Elle constitue l'unité minimale de découpage du réacteur à effet vortex et son assemblage avec plusieurs unités du même type permet la description de l'écoulement vortex.

La modélisation d'un compartiment est basée sur le développement d'un outil numérique modulaire permettant l'étude et la validation des systèmes mathématiques associés aux bilans de population et de matière sur les deux phases. L'originalité du travail réside dans la résolution directement en stationnaire du système d'équations et l'application de la méthode de la sécante croisée (méthode d'accélération du point fixe) pour résoudre le bilan de population concernant la formation des agglomérats ouverts par C.C. Ruiz Vasquez en 2021. Ceci se traduit par une réduction importante de ressources informatiques nécessaires à la résolution du bilan de population par rapport à l'approche traditionnelle.

Dans un deuxième temps, l'interaction entre plusieurs volumes homogènes a été étudiée. La modélisation des structures incluant un recyclage nécessite l'ajout d'une deuxième méthode d'accélération du point fixe vectoriel. Ainsi, la modélisation a été appliquée à la précipitation d'oxalate de néodyme dans un schéma à 5

zones décrivant l'écoulement du réacteur à effet vortex. Le modèle global développé permet de suivre l'évolution de la fonction de distribution (Figure 2) et des compositions au sein du réacteur, de caractériser le transfert de matière et l'évolution des phénomènes de précipitation dans chacune des zones. Il permet également des études de sensibilité aux différents paramètres procédés et chimiques : zone d'alimentation, température, temps de séjour, concentration, vitesse d'agitation ..., tout en gardant une performance numérique compatible avec le besoin industriel.

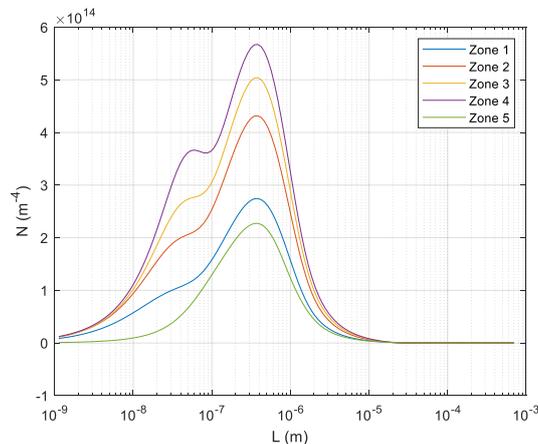


Figure 2. Evolution de la taille de particule dans chaque zone du réacteur à effet vortex.

Une méthode adaptée à la modélisation de la précipitation de l'oxalate de néodyme à l'état stationnaire a été développée dans une géométrie non standard. Elle inclut des algorithmes d'accélération du point fixe et présente des améliorations par rapport aux méthodologies traditionnelles de résolution du bilan de population, notamment en termes de :

- **Performance** : l'approche directe de l'état stationnaire aboutit à un temps de réponse adéquat pour le pilotage et le design des opérations de précipitation.
- **Robustesse** : la modélisation permet la caractérisation des phases dispersée et continue dans une plage étendue des conditions opératoires (température, temps de passage, vitesse d'agitation, etc.).
- **Adaptabilité** : le code est capable de prendre en compte d'autres systèmes chimiques que celui présenté dans cette étude, mais aussi d'autres types de schémas multizones.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés, usine du futur, innovation

MOTS-CLES LIBRES

Modèle multizones, précipitation, bilan de population, oxalate de néodyme.

REFERENCES

- E. Saikali, G. Bois, M.G. Rodio, U. Bieder, M. Bertrand, N. Leterrier & Y. Dolias, 2020. Influence of the hydrodynamics and the reaction-rate formulation in modelling infinitely-fast irreversible reactions in a turbulent un-baffled chemical reactor. *Chem. Eng. Science*, 214,
- M. Bertrand, E. Plasari, O. Lebaigue, P. Baron, N. Lamarque, F. Ducros, 2012. Hybrid LES-Multizonal Modelling of the uranium oxalate precipitation. *Chem. Eng. Science*, 77 95-104.
- C. C. Ruiz Vasquez, N. Lebaz, I. Ramière, S. Lalleman, D. Mangin, et M. Bertrand, « Fixed point convergence and acceleration for steady state population balance modelling of precipitation processes: application to neodymium oxalate », *Chemical Engineering Research and Design*, nov. 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2021.11.030.

Modeling of Stripping in Hollow Fiber Membrane Contactors, Application to Removal of dissolved Oxygen from Water

Omar ALJASEM ALHMIEDY*, Bouchra BELAISSAOUI and Sabine RODE

Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France.

omar.aljaseem-alhmiedy@univ-lorraine.fr

ABSTRACT

Introduction

In many industrial processes, dissolved gases, present in low concentrations in liquid effluents, need to be removed via stripping. This can be achieved by creating a vacuum, using a carrier gas or a combination of both. The reference technology for stripping applications is the packed column. Hollow fiber membrane contactors (HFMC) are an alternative technology that offers potential process intensification through volume reduction. Compared with packed columns, they offer significantly higher specific contact areas and mass-transfer coefficients. One of the challenges in developing membrane contactors is their geometrical optimization, including fiber and module dimensions. In particular, prohibitive pressure drop and fluid maldistribution must be avoided for both phases involved.

Methodology

The research work presents a simple but rigorous modeling approach for the design of HFMC for stripping volatile components from liquids. The model considers liquid plug flow and invariant gas-side concentrations for a given vacuum pressure. In addition, it accounts for the counter-pressure exerted by the stripped gases on the vacuum-side, thus providing a realistic estimate of system performance. Indeed, models published in previous literature generally neglect this parameter when relating measured stripping performance to the mass transfer process. This omission can lead to inaccurate performance predictions and hinder the optimization of these systems.

To validate the modeling approach, experimental data on the stripping of dissolved oxygen from water in commercial modules were exploited (data provided by the supplier). The flow through the module is shown schematically in Figure 1. The gas-liquid contact mode is cross-flow. The liquid is distributed through a perforated cylindrical central tube. It flows radially around the fibers and is evacuated at the periphery. Vacuum is applied to the fiber lumen. Geometric details for the referenced modules are given in Table 1.

Results and discussion

An example of the stripping efficiency and corresponding mass transfer coefficients as a function of the ratio of liquid flow rate to membrane surface area (Q_l/A) is shown in Figure 2a and 2b respectively. It turns out that, in the investigated domain, the mass transfer coefficient K is almost constant. This is consistent with the high stripping efficiencies of the experiments which, combined with the laminar nature of the liquid flow around the fibers, lead to developed concentration profiles (Ghadiri, Marjani, and Shirazian 2013).

THEME KEYWORDS

Modelling, processes simulation.

FREE KEYWORDS

Hollow Fiber Membrane Contactor, Stripping, Degassing, Water Treatment.

FIGURES

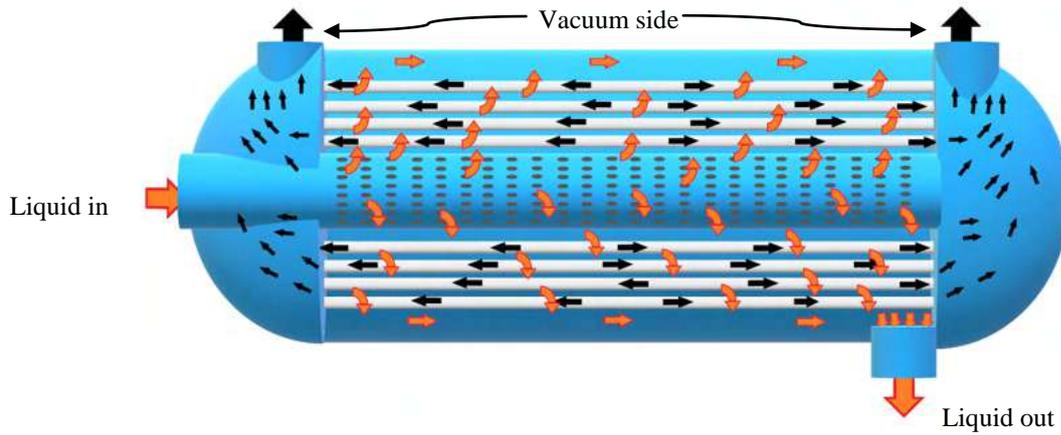


Fig. 1. Schematic representation of liquid and gas flow through the module SEPAREL EF-series HFMC

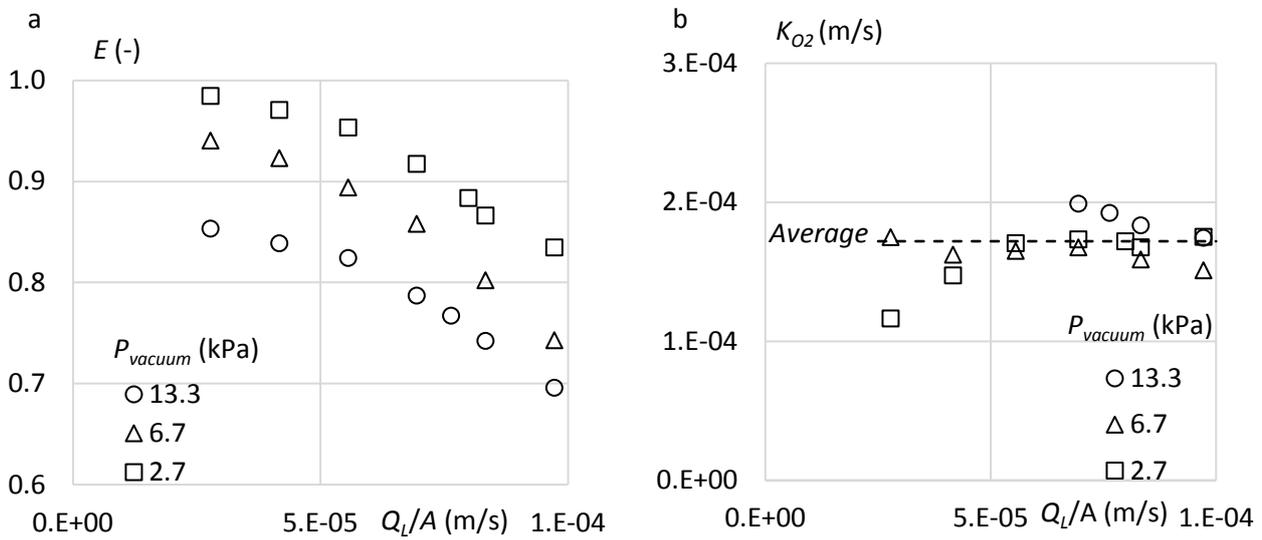


Fig. 2. a) Experimental efficiency data for oxygen stripping in a SEPAREL EF 020-30 HFMC
b) corresponding mass transfer coefficient using the developed mode

TABLES

Table 1. Geometric details for the referenced modules provided by the supplier

Module	EF-010-A60	EF-020-A30	EF-040P
Outer module diameter (m)	0.170	0.170	0.180
Module length (m)	0,430	0,680	0,673
Membrane Surface area, A (m ²)	7	20	40
Inner / outer mean fiber diameter (m)	1.4 *10 ⁻⁴ / 2.1 *10 ⁻⁴		

REFERENCES

Ghadiri, Mehdi, Azam Marjani, and Saeed Shirazian. 2013. "Mathematical Modeling and Simulation of CO₂ Stripping from Monoethanolamine Solution Using Nano Porous Membrane Contactors." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 13 (March): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.11.030>.

Modélisation thermique d'un moule de production d'articles en verre par centrifugation

Jean-Luc HARION

CERI Matériaux et Procédés - LGCgE, IMT Nord Europe, France

jean-luc.harion@imt-nord-europe.fr

RESUME

La centrifugation du verre à l'état liquide pour la production d'articles verriers est un procédé connu depuis de longues années. Chez Arc, leader mondial des arts de la table et partenaire industriel de ces travaux, la production d'articles des arts de la table (assiettes, bols, plats...) par centrifugation représente une part très significative du volume de production global, tant en verre classique sodo-calcique qu'en verre opal. Le principe de la centrifugation est illustré sur la Figure 1. Une goutte de verre à l'état liquide est déposée sur un moule. Après une très courte durée de stabilisation, une rotation très rapide (env. 1000 tr/mn, voir Figure 2) est imposée au moule. Cette rotation génère un étalement du verre liquide sur le moule et la production de l'article souhaité. La durée totale de cycle, c'est-à-dire un tour de tambour support des moules, est de l'ordre de 15 s. Durant ce cycle, et après la fin de mise en forme de l'article, différents systèmes de refroidissement sont actionnés pour, d'une part refroidir suffisamment le verre pour qu'il soit solidifié et puisse poursuivre son parcours de production, et d'autre part refroidir le moule qui doit rester dans une gamme de température compatible avec une production de la meilleure qualité possible. Les systèmes de refroidissement ne sont pas appliqués de façon continue, mais de façon intermittente (Figure 1). La présence de verre et sa température, qui constitue la source de chaleur, sont également instationnaires.

Différents systèmes de refroidissement du moule sont utilisés : jets d'air latéraux, spray d'eau pulvérisée sur la partie inférieure, conduction vers le support de moule, refroidissement du verre sur la partie supérieure. De plus, la rotation à grande vitesse du moule génère également un refroidissement qui ne peut être négligé. En considérant comme système le moule, constitué d'acier, la stabilisation des niveaux de température sera assurée par un équilibre entre les différents transferts thermiques à chaque cycle. La température de surface en début de cycle (lors de la tombée de goutte de verre, $t = 0$ s Figure 1) doit être précisément maîtrisée de façon à produire des articles de qualité. Cette précision nécessaire, associée au nombre et à l'instationnarité des transferts assurant l'équilibre, rend le réglage relativement complexe et la stabilisation relativement longue. Par ailleurs, les cycles de production d'un article sont tendanciellement raccourcis pour tendre vers plus de flexibilité et d'agilité de production. Une optimisation du temps de réglage et de stabilisation devient alors un enjeu important. Ainsi, un projet de recherche visant à améliorer et optimiser le refroidissement des moules de centrifugation a été initié par Arc France R&D. Cette communication présente les premiers résultats de simulations numériques des moules de centrifugation. Afin de préserver la confidentialité, une géométrie et courbe de centrifugation simplifiées sont utilisées.

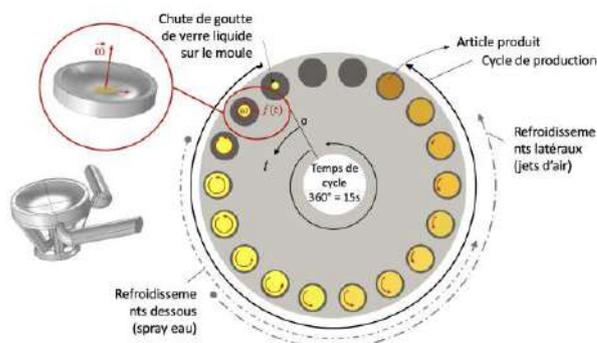


Fig. 1. Principe et éléments clés d'un process industriel de centrifugation

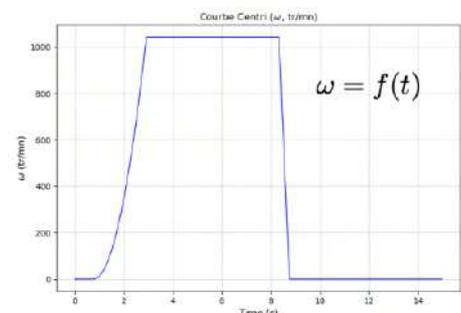


Fig. 2. Courbe de centrifugation

Les simulations numériques sont réalisées avec OpenFOAM. Les géométries paramétrées et maillages sont produits sur la plateforme Salomé (Figures 3(b)). Certaines simulations de caractérisation de conditions aux limites ont été réalisées avec Comsol Multiphysics.

La physique modélisée est simple puisqu'il ne s'agit que de conduction dans un solide de propriétés thermiques connues, considéré comme homogène et isotrope. La difficulté majeure porte sur les conditions aux limites (voir Figures 3(a) et (c)). Pour la partie supérieure du moule, en première approche, une condition limite mixte est utilisée (codedMixed dans OpenFOAM) : Température de contact pour la zone en présence de la goutte de verre, coefficient de transfert fonction de ω et du rayon pour la partie externe.

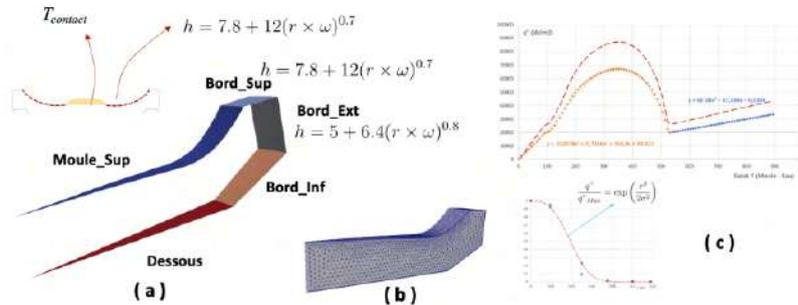


Fig. 3. Éléments de définition des conditions aux limites : (a) Bord supérieur, extérieur goutte de la partie supérieure du moule et bord extérieur : définition d'un coefficient de transfert en fonction du rayon et de ω . Contact verre-moule : température de contact (b) Maillage, (c) Condition aux limites de la face inférieure (spray eau) flux et fonction de répartition spatiale

Cette première simulation n'est pas pleinement satisfaisante car la température de contact dépend de la température de verre et de la température de moule. Un second calcul complémentaire incluant le verre en fin de centrifugation (différentes épaisseurs) et le moule en acier a donc été mis en œuvre (Figure 4). Ce calcul permet de quantifier l'évolution de flux thermique verre-moule et de remplacer la condition mixte par une condition limite de flux uniquement.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5. Les évolutions temporelles de flux de chaleur sur les différentes faces du moule permettent, par intégration, de définir un bilan énergétique par cycle. L'équilibre thermique du moule est atteint quand le bilan thermique sur un cycle est nul.

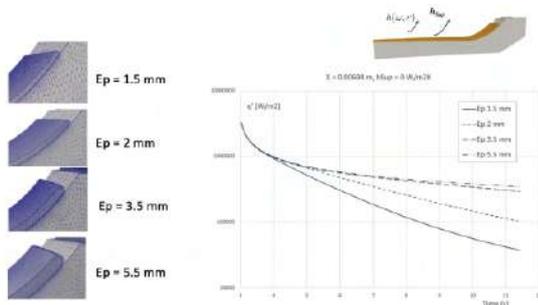


Fig. 4. : Calculs bi-matériaux verre-acier : détermination de l'évolution temporelle de flux de chaleur à l'interface verre-moule en fonction de l'épaisseur de fin de centrifugation

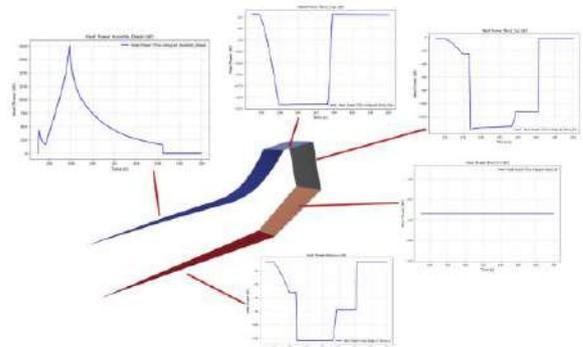


Fig. 5. : Évolutions des flux sur les faces du moule au cours du dernier cycle simulé

MOTS-CLES DU THEME Méthodes et outils au service des procédés : Modélisation, innovation

MOTS-CLES LIBRES : Centrifugation du verre, efficacité de procédé

RÉFÉRENCES

- OpenFOAM, <https://www.openfoam.com/>
- Plateforme Salome, <https://www.salome-platform.org/>
- Comsol Multiphysics, <https://www.comsol.fr/>

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier le partenaire industriel de ces recherches, Arc France R&D pour la qualité des échanges et de la collaboration depuis maintenant de nombreuses années.

Simulation tridimensionnelle de la réponse thermique d'un échantillon de matériau hétérogène irradié par une micro-onde monomode.

Luis BAUTISTA ADAMES¹, Lionel ESTEL² et Florent BOURGEOIS³

¹Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques LSPC, Normandie Université INSA, France.

²Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques LSPC, Normandie Université INSA, France.

³Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, France.

luis.bautista_adames@insa-rouen.fr

1. RESUME

Les micro-ondes sont une technologie de chauffage particulière qui présente un intérêt pour l'intensification des procédés. Notre domaine d'étude est le chauffage électromagnétique de solides hétérogènes pour la réutilisation des matériaux. Dans ce travail, nous traitons du cas du béton. En effet, avec environ 30 milliards de tonnes produites chaque année dans le monde, le béton est le matériau le plus utilisé dans le monde, avec un problème croissant de recyclage et de disponibilité. Le béton est un matériau solide hétérogène, composé d'une phase continue (mortier) et d'une phase discontinue (granulats) [1]. Des études ont montré que le chauffage par micro-ondes améliore le recyclage du béton. Cependant, l'interaction entre les ondes électromagnétiques et un solide hétérogène reste un sujet complexe. La conception de processus continus à grande échelle nécessite une optimisation de l'énergie et une homogénéité du traitement. Pour bien comprendre le processus de chauffage par micro-ondes, il est nécessaire de disposer d'un modèle de chauffage par micro-ondes couplé au transfert de chaleur et de matière. Le logiciel COMSOL® Multiphysics est utilisé pour la simulation du champ électrique et de l'évolution de la température. Pour cette étude, un dispositif expérimental monomode est utilisé. Des mesures de masses, de puissances et de températures ainsi qu'une analyse des propriétés diélectriques sont également effectuées. Les prédictions de la simulation sont ensuite comparées aux mesures expérimentales.

Méthodes et équipements expérimentaux.

Nous présentons un modèle tridimensionnel complet qui a été développé pour étudier l'interaction des micro-ondes avec un cylindre en béton. Le modèle comprend la physique du chauffage électromagnétique à l'aide des **équations de Maxwell et du théorème de Poynting** [2], ainsi que le **transfert de chaleur de Fourier** pour les solides. Pour cette étude, nous avons utilisé des cylindres en béton fabriqués selon les exigences des normes européennes et en respectant la taille des agrégats par rapport au volume du cylindre en béton. Afin de vérifier la fiabilité du modèle, les résultats de simulation du modèle numérique sont comparés aux résultats expérimentaux (**Fig. 1**). Grâce à l'expérimentation et à la simulation, nous avons pu comparer l'évolution de la température dans l'échantillon, pour un temps de chauffage de 10 minutes, une fréquence de 2,45 GHz et une puissance de 100 W.

Le projet utilise des cylindres en béton de 20 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur, qui sont placés verticalement à l'intérieur de la cavité. La simulation utilise un maillage précis par éléments finis et les équations de transfert de chaleur dans les solides. Certaines des propriétés des matériaux nécessaires à la simulation d'un échantillon de béton standard ont été extraites de la base de données du logiciel de simulation, tandis que pour d'autres, les permittivités des constituants du béton ont été mesurées en laboratoire.

Résultats et discussion

La simulation numérique 3D d'une éprouvette de béton chauffée par des micro-ondes monomodes implique généralement l'estimation de la dissipation de l'énergie des micro-ondes dans le béton. La modélisation électromagnétique doit prendre en compte les conditions aux limites [3], pour décrire l'intensité des champs électriques (E) et magnétiques (H). Simultanément, la résolution des équations de transfert de chaleur et de masse permet de prédire les augmentations de température à l'intérieur de l'échantillon. La valeur de la permittivité a été analysée pour effectuer le calcul de simulation et comparer les résultats de la simulation et les résultats des mesures réelles. Nous avons calculé la variable

statistique RMSE, qui quantifie l'écart entre les mesures expérimentales et les simulations pour un intervalle de temps courts.

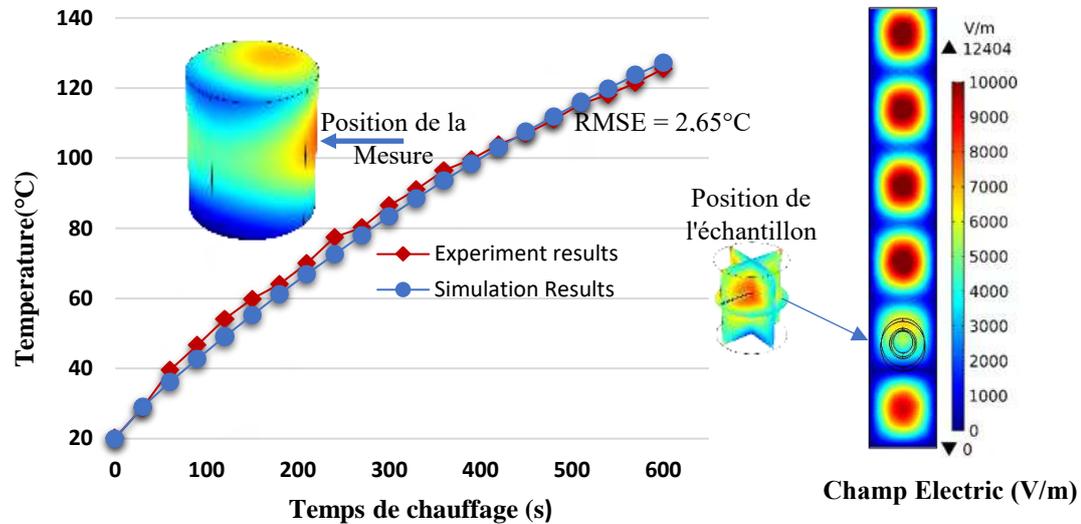


Fig. 1 : Profils de température expérimentaux et simulés de l'échantillon de béton.

Conclusions

Dans cette étude, la détermination des propriétés diélectriques de matériaux hétérogènes et la résolution couplée des équations de Maxwell et du transfert de chaleur avec COMSOL Multiphysics ont permis d'obtenir des profils de température proches des mesures. Les simulations ont été validées par des mesures de température en chauffage transitoire. Après validation des modèles, des simulations ont été réalisées pour étudier les effets de la puissance des micro-ondes et de la fréquence appliquée, grâce aux mesures de propriétés en fréquence et en température.

Il a été conclu que l'évolution de la température et la distribution des champs électriques et magnétiques sont très sensibles à la puissance des micro-ondes et à la fréquence appliquée. L'influence des dimensions de l'échantillon sur la vitesse de chauffage par micro-ondes a également été étudiée et il a été observé que la hauteur de l'échantillon était préjudiciable à la vitesse de chauffage.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédée, innovation

Mots-CLES LIBRES

Chauffage par micro-ondes, simulation multiphysique, recyclage des déchets, matériaux hétérogènes.

REFERENCES

- [1] K. Bru, S. Touzé, F. Bourgeois, N. Lippiatt, and Y. Ménard, "Assessment of a microwave-assisted recycling process for the recovery of high-quality aggregates from concrete waste," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 126, pp. 90–98, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.minpro.2013.11.009.
- [2] I. Polaert, S. Bastien, B. Legras, L. Estel, and N. Braïdy, "Dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ at 2.45 GHz and heating capacity for potential uses under microwaves," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 374, pp. 731–739, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.09.027.
- [3] Y. Xiao et al., "Study on mechanism of strength weakening of concrete subjected to microwaves in microwave-assisted concrete recycling," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 213, p. 124353, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124353.

Etude d'une bulle en ascension entre deux murs parallèles : Dynamique et transfert de matière gaz/liquide

Mariam TRAORE¹, Yoan PEHAUD¹, Soufiane ABDELGHANI-IDRISSI¹ et Abderrahmane KHERBECHE¹

¹Université Gustave Eiffel, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (EA 4508), France

abderrahmane.kherbeche@univ-eiffel.fr

RESUME

Le contexte actuel nous oblige à privilégier des procédés propres, sûres et optimisées pour pallier le manque de ressources et assurer une transformation et une réutilisation saine de la matière. Dans la plupart des procédés multiphasiques, les phénomènes hydrodynamiques et de transfert de matière gaz-liquide sont des processus clés. Ainsi pour aboutir à des procédés performants, une connaissance profonde et précise à des échelles locales spatiales et temporelles de ces phénomènes est essentielle. Ceci nécessite une utilisation d'outils analytiques robustes et précises pour une meilleure compréhension des phénomènes clés. Ce projet de recherche expérimental opte pour l'utilisation d'outils optiques par caméra rapide couplés à des méthodes analytiques innovantes non-intrusives pour étudier localement l'hydrodynamique et le transfert de matière à l'échelle d'une seule bulle, pour l'intérêt qu'elle présente pour les procédés multiphasiques.

Une bulle d'air confinée d'un diamètre équivalent $d_{eq} = 3,33 \pm 0,035$ mm en ascension dans une cellule Hélé-Shaw 2D à base de PMMA (PolyMéthylMethAcrylate) (10 cm de large, 20 cm de hauteur et 3 mm d'épaisseur) a été confinée expérimentalement entre deux parois verticales parallèles et suivie par visualisation optique. La distance S (mm) entre le centre d'injection de la bulle et la surface des parois a été variée avec un facteur de confinement $S^* = 1,5, 2, 2,5, 3, 5$ et 10 ; de tel sorte que $S = S^* \cdot d_{eq}$. Une source de lumière froide uniforme a été installée pour l'acquisition d'images par caméra rapide à raison de 150 images/seconde. Ces images ont été traitées en utilisant le logiciel ImageJ permettant d'extraire des informations précises sur la taille de bulle et sa dynamique par le suivi de la trajectoire de son centre, sa vitesse sur les deux axes x et y , la déformation de sa surface et l'angle d'inclinaison de son grand axe par rapport à l'horizontale. Le suivi du transfert d'oxygène du gaz (air) vers le liquide (eau ultra-pure) a été effectué par l'utilisation d'un colorant sensible à la présence d'oxygène (résazurin) (Dietrich et al., 2013), permettant à travers une approche mathématique de traitement d'images par le logiciel Matlab de mesurer avec grande précision l'évolution du flux de matière instantanée φ_{O_2} (mg/L.s) et calculer le coefficient de transfert de matière côté-liquide k_L pour aboutir à une corrélation du nombre de Sherwood en fonction du facteur de confinement.

En plus, l'analyse de la dynamique a permis d'établir un bilan de forces agissantes sur la bulle prenant en compte l'effet de masse ajoutée et la présence des deux murs. La compétition entre la force de flottabilité F_B et les forces hydrodynamiques, notamment la force de traînée F_D et de portance F_L , ont été analysés en fonction du temps. L'équation de Kirchhoff généralisée a été établie pour analyser le bilan de forces et le mouvement des bulles et corréler ces grandeurs aux mesures de transfert de matière gaz/liquide.

L'analyse du mouvement de la bulle confinée en ascension a permis de montrer que sa trajectoire est verticale une fois générée (Fig. 1-a), puis se transforme en zigzag dont l'oscillation change d'amplitude et de fréquence en fonction du confinement S^* . Plus la bulle est confinée, plus sa vitesse aux deux axes x et y diminue, plus l'amplitude d'oscillation de son centre diminue et sa fréquence d'oscillation augmente (Fig. 1-b). Pour les murs les plus confinés ($S^* = 1,5$ et 2), un bondissement de la bulle contre les murs a été observé après une certaine hauteur (≈ 10 cm) qui semble dépendre des caractéristiques physiques du liquide, de la diminution de la taille de la bulle par les pertes de matière, et des conditions de surface du solide des murs. Ces effets sont investigués dans une étude en cours. L'analyse de bilan de forces rend compte de l'importance du confinement surtout sur la force de traînée qui ralentit la bulle. On constate une force supplémentaire apportée par la présence des murs qui devient prédominante quand le bondissement des bulles est entamé (Fig.1-c). La visualisation du transfert de matière gaz/liquide a montré que l'oxygène transféré est accumulé dans des

tourbillons de vortex symétriques (Von-Karman) détachées de part et d'autre dans le sillage de la bulle. La présence des murs parallèles confinant la bulle provoque des zigzags plus précoces et active un détachement prématuré des filaments d'oxygène dans la structure du sillage. La quantification de l'oxygène transféré a permis de calculer le flux de matière en fonction du temps. On en a conclu que : (1) le flux de matière suit la dynamique des bulles, notamment la vitesse axiale. Les oscillations de ces vitesses dans le mouvement zigzag (Fig-1-b) par la succession d'épisodes accélération/décélération ont montré leur influence sur l'évolution zigzag du flux de matière φ_{O_2} (Fig. 1-d) (2) Plus le confinement de la bulle est élevé, plus le flux de matière est élevé malgré que la vitesse faible. Cependant, ceci est valable jusqu'à une certaine limite où l'effet de ralentissement devient critique vis-à-vis du transfert ($S^* < 2$) (3) Le bondissement semble apporter un effet supplémentaire en augmentant localement le flux φ_{O_2} .

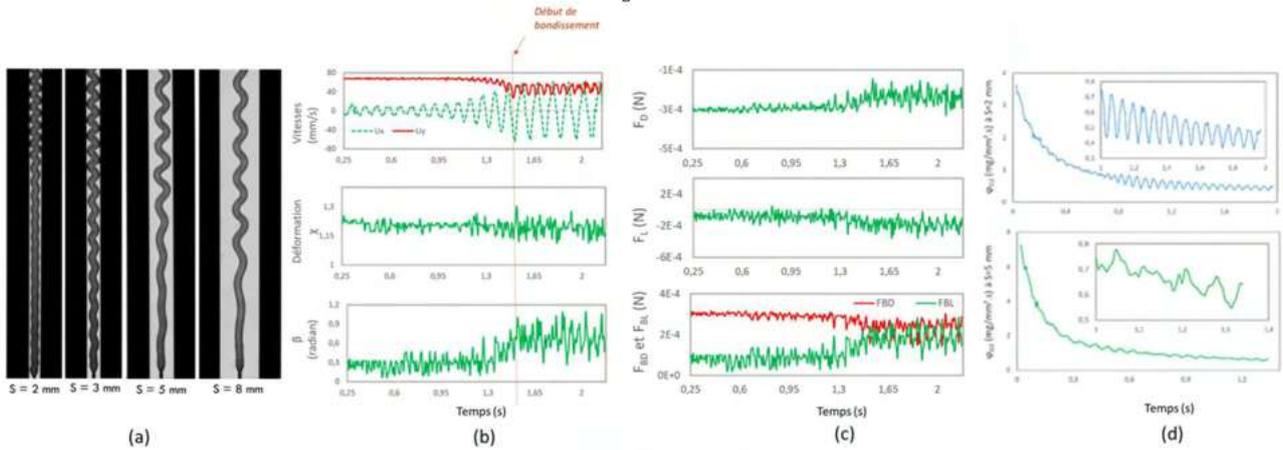


Fig. 1. Résultats de l'effet du confinement sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz/liquide (a) Superposition d'images acquises par caméra d'une bulle en ascension en fonction de la distance inter-murale montrant la trajectoire de la bulle confinée (b) Evolution des paramètres de dynamique de bulle entre deux murs parallèles de $S^* = 2$ (c) Bilan de forces autour une bulle en ascension entre deux murs parallèles $S^* = 2$ (d) Evolution du flux de matière en fonction du temps pendant l'ascension d'une bulle entre deux murs de $S^* = 1,5$ et $2,5$.

Cette étude expérimentale a contribué à la compréhension de l'effet du confinement d'une bulle sur sa dynamique et sur le transfert de matière. Elle révèle plus de détails sur les phénomènes locaux de transfert de matière et améliore nos compréhensions de l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz/liquide locale dans les procédés multiphasiques industriels.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure optique, analyse de données, process analytical technology.

MOTS-CLES LIBRES

Bulle, confinement, Hydrodynamique, transfert de matière, Visualisation optique.

REFERENCES

- Dietrich, N., Loubiere, K., Jimenez, M., Hebrard, G., Gourdon, C., 2013. A new direct technique for visualizing and measuring gas-liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel. Chem. Eng. Sci. 100, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.041>
- Xiang, S., Jian, Z., Kherbeche, A., Thoraval, M.J., 2022. Experimental study of single bubble rising near vertical wall in hele-shaw cell. Chem. Eng. Sci. 255, 117647. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117647>

Vers un échantillonnage 4.0 : « Etape de correction de l'échantillon primaire assistée par Deep Learning »

Pascal GUERIN¹

¹ Centre de Recherche Composants – CRC, Framatome, France

pascal.guerin@framatome.com

RESUME

Le Zr métallique de haute pureté qui sert de matière première aux composants de l'assemblage de combustible fait intervenir le procédé Kroll suivi d'une étape de purification sous vide. Le matériau métallique obtenu est appelé pile d'éponge de Zr en référence à son taux de porosité important. Afin d'être utilisé comme matière première dans les alliages de Zr, cette pile d'éponge doit être broyée en fragments qualifiés de grains d'éponge. Cela constitue un lot constitué de plusieurs tonnes de grains.

La teneur en éléments résiduels de chaque lot de grains peut varier légèrement d'une part et, la composition de chaque grain du lot peut également être faiblement différente d'autre part. De ce fait, ces grains sont échantillonnés pour analyse chimique à la suite d'un tri reposant sur des critères visuels représentatifs de ces variations de composition (lors d'une étape qualifiée de tri visuel industriel) puis conditionnés en lot de plusieurs tonnes de composition maîtrisée et dédiée à la fabrication de différentes nuances d'alliage. L'analyse de ces lots est d'importance puisqu'elle conditionne ensuite le calcul de charge et donc la composition chimique des différents alliages élaborés.

L'échantillonnage est réalisé en amont afin que les étapes de tri visuel industriel, de conditionnement ainsi que l'analyse chimique du lot soient réalisées en parallèle et ce, pour des raisons de productivité industrielle.

Afin d'assurer un bon niveau de reproductibilité entre le lot industriel et l'échantillon analysé, ce dernier est « corrigé », également par un tri (qualifié de tri laboratoire) sur des critères visuels, de manière analogue au lot conditionné. Cette étape de correction d'échantillon, bien décrite dans la théorie de l'échantillonnage, garantit la représentativité de l'échantillon.

Afin d'optimiser cette étape de correction en apportant une aide à la décision aux opérateurs, un outil de tri par computer vision est développé. Il s'agit d'un algorithme basé sur la méthode des réseaux de neurones avec entraînement supervisé. La démarche a notamment consisté à construire une base de données d'images de grains d'éponge annotés selon les critères de tri utilisées par les trieurs. Un algorithme a ensuite été entraîné et optimisé sur ces données. Les résultats obtenus sont extrêmement encourageant et mettent en évidence que cette méthodologie est adaptée à l'opération de tri et qu'elle présente un très bon niveau de précision (fig. 1). La robustesse des analyses obtenues va conduire à initier une première phase test de cette méthode en production à l'horizon 2025.



Fig. 1. Support de correction de l'échantillon de grains par tri (à gauche) et résultats de l'outil développé (à droite)

MOTS-CLES DU THEME

Intelligence artificielle, digitalisation, usine du futur

MOTS-CLES LIBRES

Solides divisés, zirconium, échantillonnage, correction, réseau de neurones

Étude numérique de la dispersion de particules dans une turbulence homogène et isotrope

Hamid BELLACHE¹, Pierre CHAPELLE¹ et Jean-Sébastien KROLL-RABOTIN¹
¹Institut Jean Lamour UMR 7198, CNRS/Université de Lorraine, France
 hamid.bellache@univ-lorraine.fr

RESUME

Les performances mécaniques telles que la tenue en fatigue des pièces métalliques dépendent fortement de la propreté inclusionnaire définie en termes de densité numérale, de taille et de composition (Zhang et Thomas, 2003). Les inclusions étant des précipités non-métalliques aux propriétés mécaniques différentes de la matrice, elles constituent des sites privilégiés d'amorce de microfissures (Braun et al., 1979). Pour répondre à la demande de plus en plus exigeante concernant la qualité des matériaux, l'étude des comportements inclusionnaires pendant les étapes d'élaboration en phase liquide des alliages motive des travaux de recherche récents sur les mécanismes de transport, dispersion et capture des inclusions dans les réacteurs métallurgiques (Dupuy et al., 2015 ; Joishi, 2019). L'objectif du présent travail est d'étudier numériquement la dispersion de particules dans une turbulence homogène et isotrope. Les simulations sont mises en œuvre à l'échelle mésoscopique, en considérant des particules ponctuelles dans une turbulence complètement résolue par simulation numérique directe (DNS), s'appuyant sur une méthode de Boltzmann sur réseau (LBM) (Sungkorn et Derksen, 2012) pour résoudre la dynamique de l'écoulement. La modélisation des forces appliquées par le fluide sur les particules est assurée par un suivi lagrangien de particules prenant en compte l'inertie des particules et les forces de traînée, de masse ajoutée, de gradient de pression dynamique, et de portance par glissement dans un cisaillement. Les particules sont supposées solides et sphériques, et de diamètre inférieur aux plus petites échelles de turbulence.

Dans un premier temps, une turbulence homogène et isotrope est générée par un forçage linéaire, avec un rapport de 20 % entre les grandes échelles de turbulence et la taille du domaine de simulation, et un rapport de 4 % entre l'échelle de Kolmogorov et les grandes échelles de turbulence. Deux modèles de forçage sont comparés, à savoir, le modèle de Lundgren (2003) et celui de Carroll et Blanquart (2013). Leur comparaison porte d'une part sur les évolutions temporelles de l'énergie cinétique et du taux de dissipation et d'autre part sur la distribution statistique des invariants tensoriels du gradient de vitesse (A_{ij}). Ces résultats sont discutés à la lumière de considérations théoriques et de comparaison à la turbulence forcée simulée avec d'autres méthodes de résolution LBM et pseudo-spectrale (PS) (Valiño et al., 2010). La figure 1-a présente l'évolution temporelle du rapport du taux de dissipation moyen dans le volume simulé ε sur la valeur cible ε_0 qui contrôle le forçage. Elle montre de bons résultats avec des valeurs autour de l'unité. La Figure 1-b présente à titre d'exemple la densité de probabilité (PDF) de l'invariant $Q = (A_{ii}^2 - A_{ij}A_{ji})/2$ adimensionné de la même manière que (Valiño et al., 2010) et montre un très bon accord entre les différentes simulations.

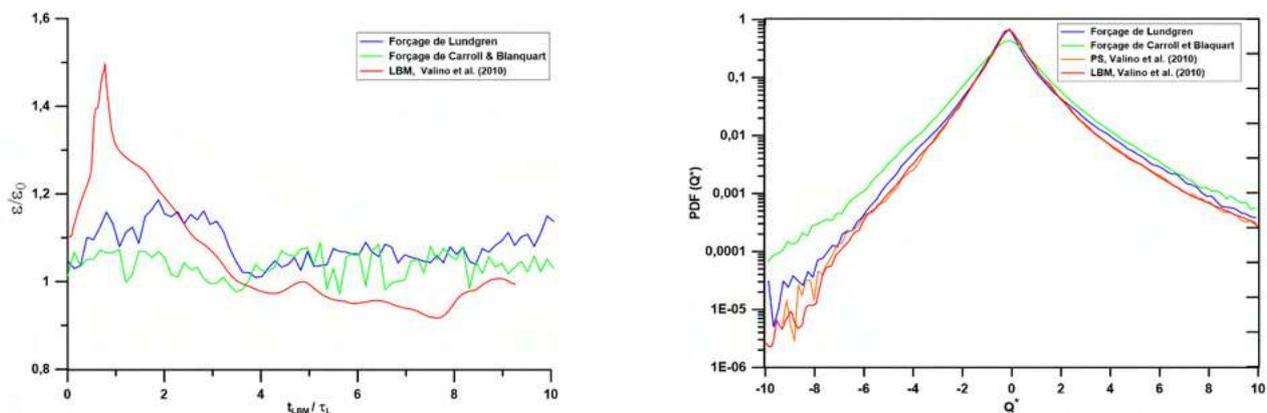


Fig. 1. (a) Évolution du rapport $\varepsilon/\varepsilon_0$ au cours du temps adimensionné par le temps caractéristique des grandes échelles de turbulence. Comparaison avec le modèle de Valiño et al. (2010). (b) PDF de l'invariant Q adimensionné par l'ensrophie moyenne $Q_w = \omega/4$ (ω étant le module de la vorticité). Comparaison avec le modèle de Valiño et al. (2010).

Une fois les simulations validées et la turbulence caractérisée, la dispersion de particules est calculée par suivi lagrangien dans les mêmes conditions de simulation que la première partie. Deux systèmes sont considérés :

les aérosols, caractérisés par une masse volumique très grande devant celle de la phase fluide et les hydrosols dont la masse volumique est plus proche de celle de la phase fluide. Pour les aérosols, l'inertie des particules et la force de traînée prévalent sur les autres forces de couplage avec la phase fluide, alors que dans le cas des hydrosols, les autres forces jouent un rôle au moins aussi important. Les aérosols sont complètement caractérisés par leur nombre de Stokes (Wood, 1981), mais le comportement des hydrosols est piloté par un second paramètre, le rapport de leur taille par rapport aux échelles spatiales de turbulence. L'effet de ces deux paramètres est analysé en variant la masse volumique et le diamètre des particules simulées. La réponse des particules à la turbulence est quantifiée en calculant les autocorrélations temporelles lagrangiennes, ainsi que l'évolution de leur concentration au cours du temps. L'impact relatif des différentes forces agissant sur le mouvement des particules est quantifié grâce aux distributions des densités de probabilité du rapport de chaque force avec la force de traînée. La Figure 2 représente une capture instantanée de la dispersion de 60 000 aérosols pour deux valeurs du nombre de Stokes $\tau_{p\eta}^+$ (0,01 et 5). Les particules les plus inertielles ($\tau_{p\eta}^+ = 5$) présentent une dispersion hétérogène en raison de leur éjection vers l'extérieur des tourbillons. Au contraire, les particules de petite taille ($\tau_{p\eta}^+ = 0,01$) agissent comme des traceurs en suivant parfaitement les lignes de courant du fluide, d'où une meilleure homogénéité dans l'écoulement.

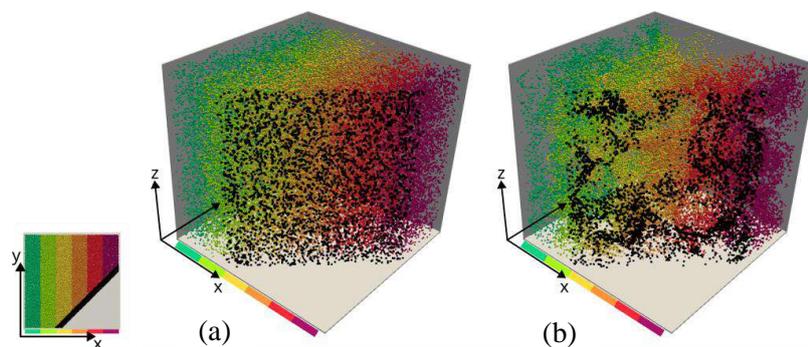


Fig. 2. Dispersion instantanée d'aérosols pour un rapport de densité particules/fluide de 125. Les points noirs illustrent la répartition des particules dans une section perpendiculaire au plan xy. (a) $\tau_{p\eta}^+ = 0.01$, (b) $\tau_{p\eta}^+ = 5$.

MOTS-CLES DU THEME

Simulation, modélisation

MOTS-CLES LIBRES

Turbulence homogène et isotrope, DNS, LBM, aérosols, hydrosols

RÉFÉRENCES

- Braun, T.B., Elliott, J.F. and Flemings, M.C., 1979, The clustering of alumina inclusions, *Metallurgical and Materials Transactions B* 45(1):171–184, ISSN 1543-1916.
- Carroll, P.L. and Blanquart, G., 2013, A proposed modification to Lundgren's physical space velocity forcing method for isotropic turbulence, *Physics of Fluids* 25(10):105114. <https://doi.org/10.1063/1.4826315>.
- Dupuy, M., Xayasenh, A., Duval, H. and Waz, E., 2016, Analysis of non-Brownian particle deposition from turbulent liquid-flow, *AIChE Journal* 62(3):891-904. <https://doi.org/10.1002/aic.15068>.
- Joishi, M., *Numerical investigation of particle deposition in a turbulent boundary layer with forced turbulence in the external flow*, PhD thesis, Université de Lorraine, 2019. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02555988>.
- Lundgren, T.S., 2003, Linearly forced isotropic turbulence, *Annual Research Briefs* 14.
- Sungkorn, R. and Derksen, J.J., 2012, Simulations of dilute sedimenting suspensions at finite-particle Reynolds numbers, *Physics of Fluids* 24:123303. doi: 10.1063/1.4770310.
- Valiño, L., Martín, J. and Házi, G., 2010, Dynamics of isotropic homogeneous turbulence with linear forcing using a Lattice Boltzmann Method, *Flow, Turbulence and Combustion* 84(2):219-237.
- Wood, N., 1981, A simple method for the calculation of turbulent deposition to smooth and rough surfaces, *Journal of aerosol Science* 12(3):275–290.
- Zhang, L. and Thomas, B.G., 2003, State of the art in evaluation and control of steel cleanliness, *ISIJ International* 55(7):271–291. ISSN 0915-1559, 1347-5460.

Détection du régime permanent pour le mélange de poudres en continu

Marie-Anne BATEL¹, Cendrine GATUMEL¹ et Henri BERTHIAUX¹

¹Laboratoire RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, France

marie-anne.batel@mines-albi.fr

RESUME

Le mélange de poudres en continu offre de nombreux avantages par rapport au procédé batch mais sa mise en œuvre industrielle demande de maîtriser les phases transitoires dues au démarrage ou aux changements de conditions opératoires par exemple. Nous nous intéressons ici au démarrage car c'est une phase transitoire inévitable pendant laquelle le mélange produit est écarté à cause de sa non-conformité, il est donc nécessaire de déterminer le début du régime permanent. Cette détection est rendue difficile par la nature discrète des poudres et il n'existe pas de méthode quantitative permettant d'identifier le régime permanent dans le cas du mélange de poudres en continu. L'objectif de cette étude est de contribuer à y remédier.

Le mélange en continu est réalisé dans une maquette similaire au mélangeur industriel Gericke GCM 500, avec un volume utile de trois litres. Le mobile d'agitation est un arbre muni de 16 pales. Les poudres choisies pour cette étude sont des poudres à écoulement libre qui diffèrent par leurs tailles de grains. Il s'agit de la semoule et du couscous dont le mélange est sujet à la ségrégation, conduisant ainsi à un temps de démarrage plus élevé. Les grains de couscous sont plus gros et sont colorés en noir afin de créer une différence de couleur avec les petits grains de semoule. Un système d'analyse d'images développé par Ammarcha et al. (2017) permet d'analyser la composition du mélange en ligne, en sortie du mélangeur. La vidéo du mélange est décomposée en une succession d'images en nuances de gris, puis un double seuillage est appliqué à chaque image afin de distinguer les pixels correspondant aux grains de chacune des deux poudres. Cela permet de calculer la fraction en pixels blancs de chaque image, qui est directement liée à la teneur en semoule. Il s'agit d'un signal discret dans le temps.

Le régime permanent est atteint lorsqu'un des paramètres du système lié à la qualité du mélange devient stable. Il faut donc observer l'évolution d'un paramètre au cours du temps. Une stratégie pour détecter le régime permanent consiste à analyser une propriété du mélange. Il peut s'agir de la teneur en composant clé remplacée ici par la fraction en pixels blancs, de la moyenne glissante de la fraction en pixels blancs, ou de l'intensité de ségrégation via l'écart-type glissant de la fraction en pixels blancs. Pour la propriété choisie, un critère doit être déterminé afin de détecter le début du régime permanent. Ces propriétés présentent d'importantes fluctuations ce qui complexifie la détection du régime permanent. Ces fluctuations sont dues à la nature discrète des poudres, à la formation de tas et d'avalanches, à l'hétérogénéité du mélange à l'échelle d'observation et à la rotation des pales dans le mélangeur. La rotation des pales influence de façon non négligeable la fraction en pixels blancs mesurée en sortie du mélangeur ajoutant une composante périodique au signal. Il est donc difficile de détecter le régime permanent grâce à l'analyse des propriétés du mélange. Une autre stratégie pour détecter le régime permanent consiste à appliquer des méthodes de traitement du signal comme des tests statistiques. Le signal de la fraction en pixels blancs peut également être lissée grâce à un filtre afin de réduire l'amplitude des fluctuations, ce qui permet d'appliquer un test de détection du régime permanent basé par exemple sur la pente d'une régression linéaire ou sur la variance. Nos résultats montrent que la meilleure méthodologie consiste à filtrer le signal de la teneur en pixels blancs puis d'y appliquer un test de détection du régime permanent basé sur la variance.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données

MOTS-CLES LIBRES

Mélange de poudres, procédé continu, démarrage

RÉFÉRENCES

Ammarcha, C., Gatumel, C., Dirion, J.L., Cabassud, M. and Berthiaux, H., 2017, Continuous powder mixing of segregating mixtures under steady and unsteady state regimes: Homogeneity assessment by real-time on-line image analysis, *Powder Technology* 315:39-52, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.010>

Etude hydrodynamique du transport pneumatique de solides non-conventionnels et simulation CFD-DEM

Manuela QUEZADA HENRY¹, Elias DAOUK¹, Mikel LETURIA¹, Jelena MACAK², Mathieu MORIN², Fabrice BONNY³, Antoine FLAMENT³, Thierry DESTOOP⁴ et Khashayar SALEH¹

¹ TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable), Université de Technologie de Compiègne-ESCOM, France

² IFP Energies Nouvelles, IFP, France

³ NEU-JKF Process, NEU-JKF, France

⁴ Thierry Destoop Consulting, France

Manuela-lucia.quezada-henry@utc.fr

RESUME

Le transport pneumatique est une méthode de transport de solides divisés largement utilisée depuis des décennies dans de nombreux procédés industriels. Cette technique présente plusieurs avantages, tels que de faibles coûts opératoires, la facilité d'installation et une faible maintenance. La technologie de transport pneumatique est bien développée et l'opération est globalement maîtrisée, lorsqu'il s'agit de matériaux granulaires « conventionnels » (e.g., granulés, pellets, minerais, etc.). Dans le présent contexte de transition énergétique et d'urgence climatique, les procédés de valorisation de déchets solides et de la biomasse deviennent plus courants et gagnent en importance. Dans ces procédés, des systèmes de transport pneumatique sont souvent utilisés pour déplacer ces matériaux solides divisés entre les différentes opérations unitaires de manière fiable (Kuang 2020). Cependant, ces matériaux « non-conventionnels » présentent de nombreuses difficultés lors de leur manipulation, pouvant provoquer des blocages et des arrêts intempestifs. En effet, une des spécificités de ces solides divisés non conventionnels est leur grande hétérogénéité en termes de propriétés physiques et physico-chimiques : distributions de taille larges, formes très irrégulières (*i.e.*, non sphériques), masses volumiques et compositions variables, etc. Cette hétérogénéité est encore accentuée par la variabilité de leurs provenances et origines. Pour augmenter l'efficacité, éviter les arrêts et améliorer la mise en œuvre du transport pneumatique dans ces procédés de valorisation, il est impératif d'apporter une meilleure compréhension du lien entre les caractéristiques physiques des particules et le comportement hydrodynamique global de ces matériaux lors du transport (Shi 2022, Rajabnia, 2023).

Dans la présente étude, le transport pneumatique de différents matériaux granulaires a été évalué expérimentalement et numériquement, en partant de matériaux de référence « conventionnels », pour ensuite les comparer à des matériaux « non-conventionnels » plus complexes. L'objectif principal est de développer un modèle numérique fiable et efficace pour la simulation et l'optimisation du transport pneumatique de biomasse et de solides recyclés à l'échelle industrielle.

Dans un premier temps, une étude expérimentale du transport pneumatique de différents matériaux granulaires a été réalisée dans une installation à échelle pilote (Fig. 1), présentant une longueur de 25 m et un diamètre interne de 66 mm. Les essais expérimentaux de transport ont d'abord été menés en utilisant des granulés de polypropylène, considérés dans cette étude comme matériau de référence, et ensuite avec des matériaux plus complexes et hétérogènes, tels que des granulats de caoutchouc broyé, des pellets de bois, de la paille et du plastique broyé. Préalablement, des caractérisations en laboratoire ont été réalisées pour évaluer et déterminer les propriétés physiques et comportementales des matériaux étudiés (distribution de taille, paramètres de forme, masse volumique, perméabilité, etc.). Ces solides divisés ont été transportés sous différentes conditions opératoires et divers taux de charge, afin d'évaluer l'effet du débit de gaz et du débit de solide sur leur comportement hydrodynamique. Les pertes de charge dans les différentes sections de la ligne de transport (horizontale, verticale, coudes) et la vitesse du gaz en sortie du système ont été mesurées en continu au cours des expériences. À partir de ces mesures, les courbes du diagramme de phase correspondant aux différents débits de solide ont été tracées pour chaque matériau étudié. Le passage du solide lors des essais a été enregistré avec une caméra rapide pour ainsi déterminer les profils de vitesse des particules pendant le transport à l'aide de la technique PIV (*Particle Image Velocimetry*).

Ensuite, des simulations numériques ont été effectuées suivant une approche CFD-DEM (*Computational Fluid Dynamics-Discrete Element Method*), afin de reproduire les expériences de transport pneumatique et développer un modèle pour le transport de solides non-conventionnels. Dans une première étape, le transport des granulés plastiques a été modélisé en les considérant comme des particules sphériques. Différents modèles de traînée ont été testés et comparés. L'effet des conditions opératoires, particulièrement du débit de solide et de la vitesse du gaz, a été analysé numériquement, ainsi que l'effet de la taille de particule sur l'hydrodynamique. La validité des résultats issus des simulations a été vérifiée par comparaison avec les données expérimentales, notamment les pertes de charge dans les différentes sections, la vitesse des particules et le diagramme de phase. Dans une deuxième étape, le transport pneumatique de solides non-sphériques a été simulé. Pour cela, les paramètres DEM et le modèle de traînée ont été modifiés et ajustés, pour rendre compte de la non-sphéricité des particules. Les résultats ont été comparés aux expériences de transport des matériaux irréguliers et « non-conventionnels ».

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés, mesure

MOTS-CLES LIBRES

Transport pneumatique, CFD-DEM, hydrodynamique, simulation, échelle pilote, PIV, camera rapide.

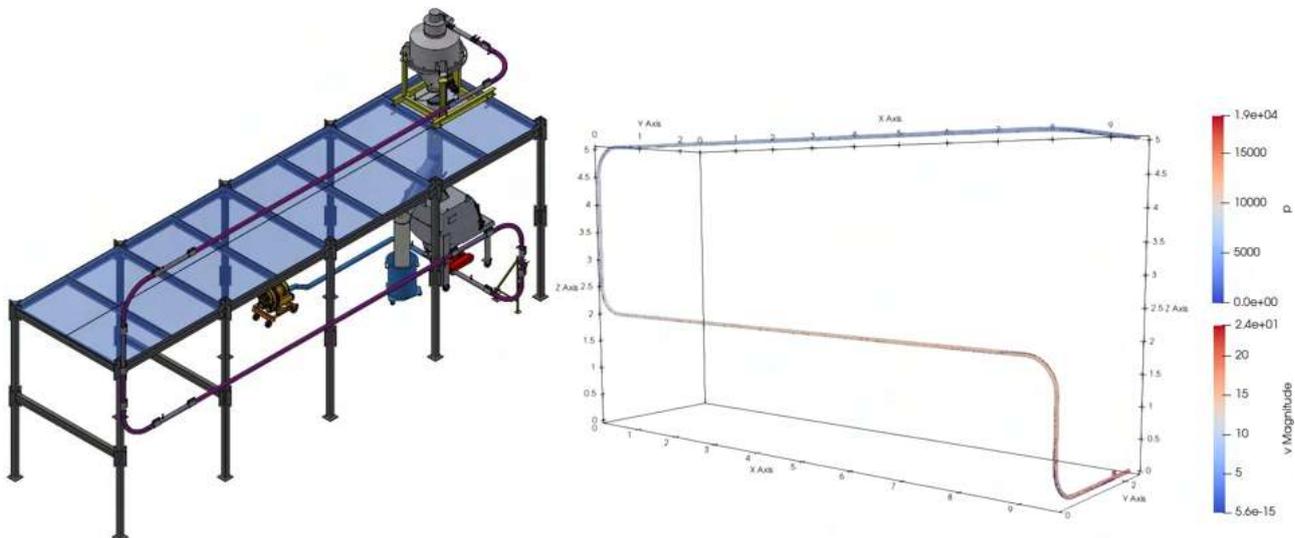


Fig. 1. Schéma du système pilote de transport pneumatique et simulation CFD-DEM du système.

RÉFÉRENCES

- Kuang, S., Zhou, M. and et Yu A., 2020, CFD-DEM Modelling and Simulation of Pneumatic Conveying: A Review ». *Powder Technology* 365: 186-207,
- Rajabnia, H., Orozovic, O., Williams, K., Lavrinec, A., Ilić, D., Jones, M.G., and Klinzing, G.E., 2023. Optimizing Pressure Prediction Models for Pneumatic Conveying of Biomass: A Comprehensive Approach to Minimize Trial Tests and Enhance Accuracy. *Processes* 11, no 6, :1698.
- Shi, Q., and Mikio Sakai., 2022, Recent Progress on the Discrete Element Method Simulations for Powder Transport Systems: A Review, *Advanced Powder Technology* 33, no 8:103664.

Apports de simulations DEM et CFD à la modélisation phénoménologique de réacteurs gaz / solide consommable

Marie DEBACQ^{1,2}

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120 Palaiseau, France

²Cnam, 2 rue Conté, 75003 Paris, France

marie.debacq@agroparistech.fr

RÉSUMÉ

Cette communication vise à illustrer pour deux exemples de réacteurs gaz / solide consommable (four tournant et four à vis), l'apport de simulations DEM (*Discrete Element Method*) et CFD (*Computational Fluid Dynamics*) pour la modélisation phénoménologique. Loin de s'exclure mutuellement, ces approches sont complémentaires et s'enrichissent les unes les autres.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Modélisation, simulation procédés.

MOTS-CLÉS LIBRES

Discrete Element Method, Computational Fluid Dynamics, four tournant, four à vis.

1. INTRODUCTION

Les outils de simulation DEM (*Discrete Element Method*) et CFD (*Computational Fluid Dynamics*) se sont démocratisés. Il existe désormais des outils distribués sous licence libre (*open-source*) performants et qui font référence : LIGGGHTS en DEM ou OpenFOAM en CFD. Il est même possible de les coupler.

Pourtant les modèles phénoménologiques gardent tout leur intérêt pour représenter des procédés impliquant des phénomènes de transfert couplés et des écoulements complexes de granulaires ou de poudres, tels que les réacteurs gaz / solide consommable. D'un point de vue opérationnel et industriel, cet intérêt réside notamment dans leur capacité à fournir des résultats pour des temps de calculs faibles (quelques minutes pour simuler le régime permanent), permettant ainsi d'explorer de nombreux jeux de paramètres opératoires, voire d'utiliser ces modèles pour le contrôle-commande des unités de production. D'un point de vue scientifique, ces modèles permettent une capitalisation intégrée des connaissances et de la compréhension des phénomènes dont ces réacteurs sont le siège.

2. CAS D'ÉTUDE

Nos travaux nous ont amenés à étudier deux technologies de contacteurs gaz/solide utilisés pour mettre en œuvre des réactions gaz / solide consommable, tous deux conduisant à un écoulement macroscopique proche du piston pour le solide ; le gaz y circule à co- ou contre-courant du solide :

- le four tournant : constitué d'un cylindre long, légèrement incliné par rapport à l'horizontale et tournant à faible vitesse, éventuellement muni d'équipements internes et utilisé en tant que réacteur ou séchoir ;
- le four à vis : vis sans fin tournant à faible vitesse dans un long cylindre horizontal.

Bien que le four tournant soit capable de traiter des granulométries diverses, nos travaux récents nous ont conduit à étudier plutôt des granulaires, par conséquent à nous orienter vers la DEM pour simuler le comportement de ces « grosses » particules. Tandis qu'en four à vis, des poudres très fines (et même cohésives) font l'objet de nos travaux actuels, nous menant donc vers la CFD pour simuler ces écoulements denses de poudres.

3. MÉTHODOLOGIES DE CALIBRATION DES SIMULATIONS

Dans les deux cas, la mise au point des simulations a été effectuée à l'aide d'expériences dans un tambour tournant commercial (GranuDrum : 84 mm de diamètre ; 20 mm de profondeur) sur les produits d'intérêt.

Pour la CFD, le modèle d'écoulement granulaire dense (également appelé loi $\mu(I)$) et sa résolution ont été implémentés dans OpenFOAM. Ses deux principaux paramètres sont directement issus de l'expérience (valeurs de l'angle de talus dynamique mesurées à faible vitesse de rotation (valeur minimale) et à forte vitesse de rotation (valeur maximale)). La comparaison expérience/simulation a été réalisée en isolant l'interface entre la poudre et l'air pendant la rotation en régime permanent à l'aide d'un code écrit en Python. Les résultats

obtenus sont illustrés sur la Fig. 1. Le temps de calcul est de l'ordre de vingt minutes par seconde simulée.

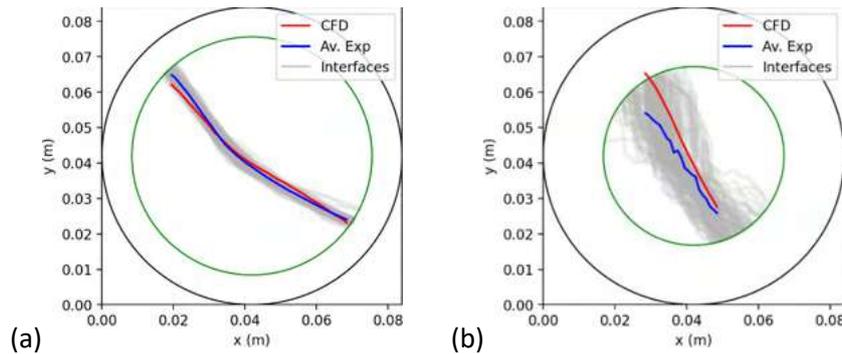


Fig. 1. Simulations CFD (en rouge) de l'interface poudre/air dans un tambour tournant de 84 mm de diamètre et comparaison avec l'expérience équivalente dans un GranuDrum (ensemble des profils expérimentaux en gris et moyenne en bleu) : a) corindon brun F180 et b) farine de riz ; pour une vitesse de rotation de 8 rpm.

Pour la DEM, la mise au point de la simulation passe par une longue étape de calibration, réalisée à l'aide de méta-modèles, conduisant au choix des coefficients de frottement et de roulement paroi/grains et entre grains. Pour cette étape de calibration, l'angle de talus dynamique est utilisé pour comparer expériences et simulations. Le temps de calcul est de plus d'une heure par seconde simulée (sur une machine un peu ancienne).

4. RÉSULTATS DE SIMULATION EMBLÉMATIQUES

Une fois des simulations satisfaisantes obtenus pour la configuration correspondant au GranuDrum, les mêmes paramètres ont été utilisés pour réaliser d'autres simulations : écoulement de la poudre dans une vis sans fin par CFD (non-illustré ici) ; étude du mélange de deux populations de grains identiques, mais de couleurs différentes, dans un « grand » tambour par DEM (Fig. 2).

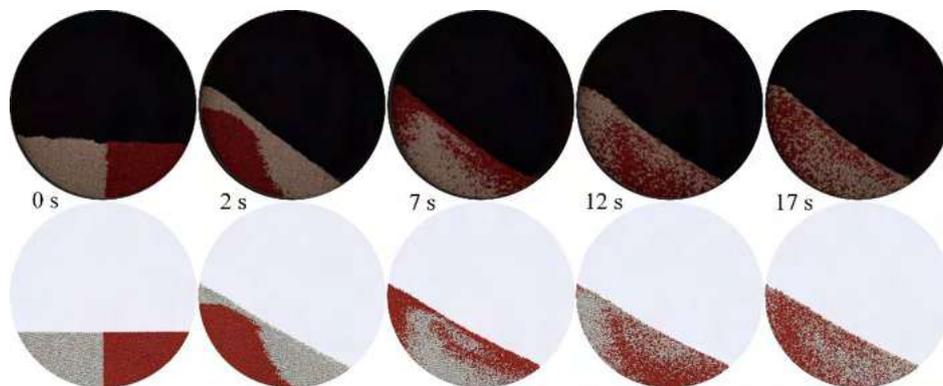


Fig. 2. Simulations DEM (en bas) du mélange de graines de quinoa dans un tambour tournant de 24 cm de diamètre et comparaison avec l'expérience équivalente (en haut), pour une vitesse de rotation de 6,92 rpm.

5. USAGES POUR LES MODÈLES PHÉNOMÉNOLOGIQUES

Une fois calibrées, les simulations DEM ou CFD permettent : d'observer ce qu'il n'est pas possible de visualiser expérimentalement, pour mieux comprendre et modéliser (cœur du lit de poudre par exemple) ; d'accéder à des grandeurs utiles pour les modèles phénoménologiques mais plus difficiles voire impossibles à obtenir expérimentalement (flux de matière entre zones de poudre par exemple) ; de questionner ou conforter des hypothèses simplificatrices du modèle lui-même ou d'analyser d'expériences de détermination de paramètres de ce modèle (coefficient de transfert par exemple).

CONTRIBUTEURS DE CES TRAVAUX

Lucas CHATRE, doctorant ; Marcela V. C. MACHADO, post-doctorante ; Hyannis DARGENT, Aka DOCHE, Kaouthare FERHAT, Xavier LEMERLE et Caitline MORAIS DE MOURA, étudiants en master Bertrand HEYD, Kevin LACHIN, Bruno LENFANT, Artemio PLANA-FATTORI et Stéphane VITU, SayFood ; Marc BATAILLE, Florian HERBELET et Tojonirina RANDRIAMANANTENA, CEA Marcoule ; Elias DAOUK, Mikel LETURIA et Khashayar SALEH, TIMR Compiègne

Couplage Hydro-cinétique de méthodes numériques pour modéliser le comportement de réacteurs pilotes complexes : Application aux méthaniseurs en voie solide

Arnaud DUJANY¹, Yahia BEROUD¹, Thierry RIBEIRO² et André PAUSS³

¹Institut Polytechnique UniLaSalle – Université de Picardie Jules Verne, U2R 7511, Bassin Ressources Réservoirs (B2R), France

²Institut Polytechnique UniLaSalle, Université Artois, ULR 7519, Transformations et Agroressources, France

³Alliance Sorbonne Université, Université de Technologie de Compiègne (UTC), Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR), France

Arnaud.dujany@unilasalle.fr

RESUME

La digestion anaérobie en voie solide (comprenant un taux de matière solide supérieur à 15%) est un procédé peu répandu à l'échelle industrielle mais présentant un fort intérêt pour la dégradation de substrats à fort taux de matière solide tels que les pailles, le fumier de bétail et l'ensilage de maïs (Degueurce et al., 2016). Elle représente plus de 1700 installations, 2,5 TWh de production électrique, 7 TWh de biomthane et 7,9 TWh de production de chaleur fin 2022 en France (Methafrance, 2024). La digestion anaérobie représente encore de nombreux verrous scientifiques faisant l'objet d'études présentes dans la littérature telles que la diversité microbienne, la modélisation numérique du phénomène ou encore l'optimisation opérationnelle du procédé. Concernant la digestion anaérobie en voie solide, l'hétérogénéité du massif solide au sein du réacteur est l'un des verrous scientifiques limitant la compréhension et la maîtrise du procédé. En effet, l'hétérogénéité du massif solide peut varier fortement d'un réacteur à un autre, dépend de l'avancement du phénomène, est substrat-dépendant et impacte directement le rendement du procédé (André et al., 2015). Peu de travaux existent dans la littérature sur l'étude de ces massifs solides et sur la percolation inhérente de la phase liquide au sein du massif solide. Des travaux concernant la modélisation du procédé de digestion anaérobie en phase solide existent mais ceux qui prennent en compte les phénomènes physiques propres à la percolation sont souvent complexes, peu flexibles d'un substrat à un autre et leurs paramètres difficilement identifiables.

L'objet de ce travail est de proposer un modèle numérique simple et opérationnel intégrant l'hydrodynamique de percolation et la modélisation biochimique du phénomène de digestion anaérobie. Pour cela, un modèle de distribution des temps de séjour a été intégré à une modélisation biochimique AM2 simplifiée. Le modèle utilisé pour coupler ces deux phénomènes est un gradostat, représenté par une combinaison de chemostats identiques et en série interconnectés par leurs flux massiques. Le chemostat utilisé est un modèle de distribution des temps de séjours défini par le modèle de Cholette et Cloutier, permettant une modélisation des bilans et des flux de matière représentant la présence de volumes morts et de chemins préférentiels au sein du massif solide étudié. Le modèle construit est défini par la Fig. 1.

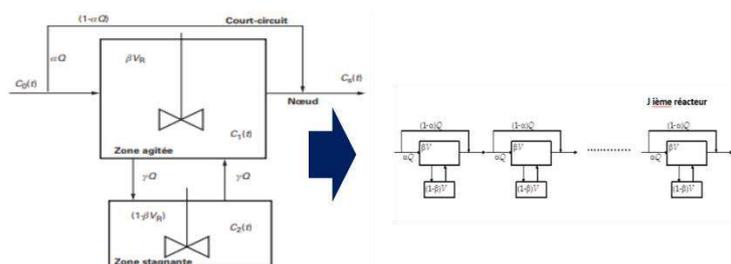


Fig. 1. Schéma du gradostat de Cholette et Cloutier utilisé

Dans un premier temps, un modèle mathématique a été développé sur la base des bilans du modèle de Cholette et Cloutier en gradostat série (Didi et al., 2023) en simplifiant le modèle biochimique AM2 (Coutu et al., 2022). Des digestions anaérobies en voie solide ont ensuite été réalisées dans des réacteurs batch de 60L avec comme mono-substrat 20kg de fumier bovin pailleux et comme *inoculum* du lisier bovin afin de pouvoir comparer les résultats à la littérature. Le fumier utilisé présentait un taux de matière solide (MS) de 22%, un taux de matière organique (MO) de 87,7% et un potentiel méthanogène de 143 L.kgMO⁻¹. La recirculation de la phase liquide a été assurée par des pompes péristaltiques avec une fréquence de 2min de recirculation toutes les 2h et avec un débit de 100L.h⁻¹. Les acides gras volatiles, le débit de biogaz et la composition du biogaz a été prélevée chaque jour et des expériences de traçage ont été réalisées avant, pendant et après digestion anaérobie. Les expériences réalisées ont montré des résultats répétables, et ont permis une calibration et une validation des paramètres bio-cinétiques et hydrodynamiques du modèle numérique. Les observations expérimentales sont cohérentes avec les résultats observés dans la littérature et les résultats de calibration sont présentés en Fig. 2.

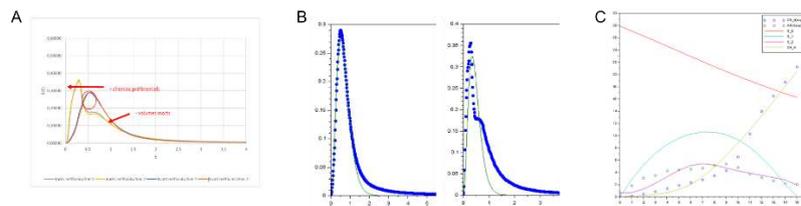


Fig. 2. A : Evolution des courbes d'éluion au cours du phénomène de digestion anaérobie, B : Calibration des modèles de distribution des temps de séjours, C : Calibration des paramètres biocinétiques

Ce travail présente de premiers résultats très encourageant et de belles perspectives concernant la modélisation des procédés de digestion anaérobie en voie solide.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés ; bio procédés ; optimisation énergétique.

MOTS-CLES LIBRES

Digestion anaérobie ; Distribution des temps de séjour ; Percolation ; Modélisation multiphysique ; AM2

REFERENCES

Degueurce, A., Trémier, A., Peu, P., 2016. Dynamic effect of leachate recirculation on batch mode solid state anaerobic digestion: Influence of recirculated volume, leachate to substrate ratio and recirculation periodicity. *Bioresource Technology* 216, 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.113>

Methafrance, 2024. Portail national de la Méthanisation. URL <https://www.methafrance.fr/> (accessed 02.15.24).

André, L., Durante, M., Pauss, A., Lespinard, O., Ribeiro, T., Lamy, E., 2015. Quantifying physical structure changes and non-uniform water flow in cattle manure during dry anaerobic digestion process at lab scale: Implication for biogas production. *Bioresource Technology* 192, 660–669. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.022>

Didi, I., Rapaport, A., Dib, H., Cherki, B., 2023. A positive observer for the chemostat model with biogas measurement. *Journal of Process Control* 122, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2022.12.008>

Coutu, A., Hernández-Shek, M.A., Mottelet, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T., 2022. A coupling model for solid-state anaerobic digestion in leach-bed reactors: Mobile-Immobile water and anaerobic digestion model. *Bioresource Technology Reports* 17, 100961. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.100961>

Impact de l'échantillonnage analytique sur la qualité de suivi des procédés

Maya AL KHATIB¹, Denis GUILLAUME², Laurent DUVAL² et Julien GORNAY¹

¹ Direction Expérimentation Procédés, IFP Energies Nouvelles, France

² Direction Sciences et Technologies du Numérique, IFP Energies Nouvelles, France

julien.gornay@ifpen.fr

RESUME

Industriellement, les données analytiques de suivi présentent des fréquences d'acquisition variables : quotidienne le plus souvent pour les qualités des produits ciblées, voire hebdomadaire pour certaines analyses qui sont à priori moins critiques. En revanche, les données process ont une fréquence d'acquisition souvent plus élevée que les données analytiques. Le déficit de données analytiques par rapport aux données process est parfois un frein au développement d'algorithmes de machine learning permettant de proposer des fonctionnalités avancées pour le monitoring des procédés industriels ou le suivi de tests sur unités pilotes. Cependant, dans le cadre de la digitalisation des procédés industriels, le suivi des installations peut être amélioré grâce à l'utilisation d'analyseurs offrant des fréquences importantes d'analyses. L'analyseur Proche-Infrarouge (PIR) est un exemple de capteur qui permet d'intensifier le nombre d'analyses. En effet, par rapport au suivi classique opéré par un échantillonnage quotidien, ces méthodes permettent d'acquérir un nombre important de données (fréquence d'acquisition allant de la seconde à l'heure) mais qu'il est en revanche plus complexe de traiter par l'homme de métier. La fréquence des acquisitions, analytiques et procédés, semble donc être un point critique pour le suivi des procédés et leur digitalisation. Des nouveaux outils permettant à l'homme de métier de traiter ces grandes quantités de données et d'assurer une aide pour détecter des anomalies, identifier des périodes de régime stables, etc. semblent également nécessaires.

Dans le cadre d'une étude réalisée à IFPEN, deux jeux de données de prédiction d'une qualité de produit déterminé par PIR pour le suivi de tests sur une unité pilote ont été utilisés.

Les résultats de cette étude, qui seront détaillés lors de la présentation, ont permis de mettre au point une méthodologie de traitement du signal (employant la régression Lowess) et facilitant visuellement la détection d'anomalies. Un exemple est présenté sur la Fig. 1.

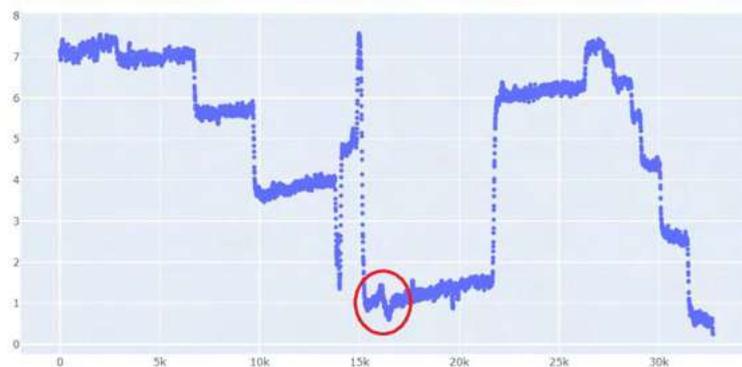


Fig. 1. Exemple de détection visuelle d'une anomalie du procédé après traitement par régression Lowess

Ensuite, la mise en place d'une régression linéaire par morceaux permet de détecter les différents paliers de stabilité des tests mais aussi des anomalies (Fig. 2) et permet par exemple d'avoir accès aux pentes de désactivations des catalyseurs utilisés. Un prototypage a également été réalisé pour laisser la possibilité de regrouper certains paliers à l'expert métier.

L'étude sur la fréquence d'acquisition montre que pour les données disponibles, une fréquence d'acquisition toutes les heures au lieu de toutes les cinq minutes permet de détecter les anomalies mais aussi les périodes de stabilité du procédé. En dessous de cette fréquence, il est notamment plus compliqué de détecter les anomalies.

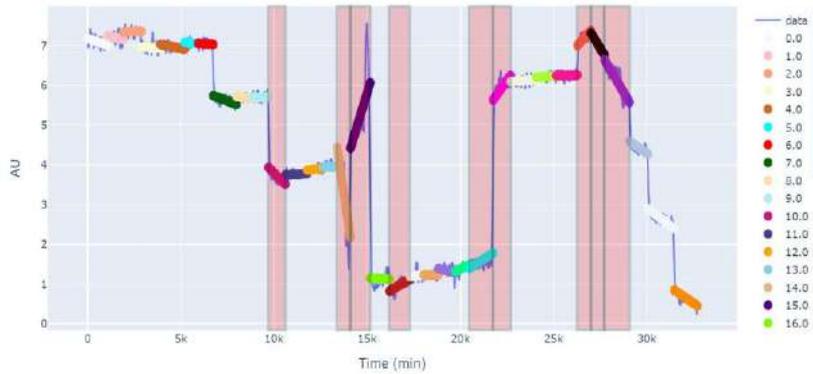


Fig. 2. Régression par morceaux pour détection des paliers et anomalies

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. En effet, pour les tests sur unité pilote, l'adaptation de la fréquence d'analyses devrait permettre de baisser les consommations énergétiques (analyses et stockage des données). De plus, la méthodologie de traitement des données devrait fournir une aide efficace pour détecter la stabilité et les anomalies. Par ailleurs, pour les unités industrielles, cet algorithme et la méthodologie pourront également être utilisés pour le suivi des qualités produits ciblés, mais les résultats mettent en évidence l'importance de disposer industriellement de suffisamment de données analytiques pour détecter des anomalies. La juste fréquence sera à affiner pour les cas industriels dont l'inertie peut être différente des unités pilotes.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure / analyse de données, digitalisation, usine du futur.

MOTS-CLES LIBRES

Echantillonnage, monitoring, détection, régression, méthodes locales et par morceaux (piecewise).

Inférence bayésienne prédictive de l'acidité des évaporateurs concentrateurs de produits de fission du site de La Hague

Stéphane PUYDARRIEUX¹, Ludovic MAKONG¹, Pierre GUENOUN², Maël CAYREFOURCQ² et Kevin TAOUDI²

¹Orano Recyclage, France
²Probayes, France

stephane.puydarrieux@orano.group

RESUME

Dans le processus de traitement-recyclage des combustibles nucléaires usés, les Produits de Fission constituent la principale source de radioactivité. La concentration des solutions de PF est une étape cruciale du procédé avant leur vitrification à plus de 1000°C. Les évaporateurs sont alimentés en solution de PF en continu et chauffent ces solutions en maintenant une acidité la plus stable et constante possible (entre 2 N et 2.8 N), sur une durée de l'ordre de 3 semaines nécessaires au traitement d'une charge. Afin de piloter le procédé, le laboratoire détermine l'acidité de la solution en cours d'évaporation toutes les 8 heures. Étant donné la complexité des phénomènes en jeu, le nombre de paramètres procédé, la variabilité industrielle inhérente aux produits et flux traités, et le nombre limité de mesures fournies par le laboratoire, il a été envisagé de déterminer un modèle de calcul de l'acidité des solutions dans les évaporateurs, en quasi temps réel, pour anticiper les phénomènes en jeu et optimiser le pilotage du procédé.

Par conséquent, notre travail porte sur la modélisation prédictive quasi-continue de l'acidité et son incertitude associée. Cette approche exploite un historique de cinq années de données chronologiques de fonctionnement des évaporateurs ainsi que des mesures d'analyse laboratoire de l'acidité, le tout dans un cadre bayésien. Cette méthodologie vise à garantir un contrôle efficace, fiable et continu du procédé tout au long de l'exploitation de l'évaporateur.

MODELISATION DE L'ACIDITE DES EVAPORATEURS

Le modèle élaboré a été confronté à diverses incertitudes, notamment :

- La légitimité des hypothèses de stationnarité et homogénéité des évaporateurs
- La complétion des variables explicatives contribuant aux écarts d'acidité subis, autrement dit : est-ce que la variabilité de l'acidité observée peut être expliquée par le bilan matière uniquement ?

Nous avons utilisé le bilan matière suivant comme point de départ de notre modélisation:

$$Qté_nitrite_t = Qté_nitrite_{t-1} + Qte_nitrite_entrante - reflux_acide - Fc * Qte_formol$$

Étant donné l'importance critique de ces aspects, les approches en boîte noire telles que l'apprentissage profond ont été jugées inacceptables. Le choix d'une modélisation bayésienne a été retenu pour sa forte capacité à intégrer des connaissances a priori, ainsi qu'à propager les incertitudes de mesures laboratoires. Le modèle se construit dans un premier temps par une approche déterministe basée sur l'équation de la réaction chimique de destruction de l'acide nitrique par le formaldéhyde. Il intègre également de manière dynamique les équations de bilans matière mettant en jeu l'acide, le formol, ainsi que les mesures d'acidité en laboratoire et les mesures chronologiques de paramètres procédés liés à l'évaporateur tels que la température, la perte de charge et la densité de la solution. C'est pourquoi, la régression que nous avons cherchée à optimiser est la suivante :

$$A_t V_t = A_{t-1} V_{t-1} + Acide_{introduit_t} - Formol_t * (\alpha + \beta_1 * Perte_{charge_t} + \beta_2 * Densité_{solution_t} + \beta_3 * last_{PE})$$

Sachant la linéarité du modèle déterministe, nous avons adopté dans un second temps une approche probabiliste d'inférence variationnelle (ADVI), par Blei, D.M en 2017, pour quantifier rapidement et efficacement la distribution postérieure de l'acidité prédite, en prenant en compte l'apriori des mesures d'acidité en laboratoire et les incertitudes associées. Une telle méthode présente l'avantage d'être beaucoup

plus rapide, mais un inconvénient : nous n'avons aucune liberté sur les lois à posteriori, nous ne pouvons donc pas vérifier d'éventuelle corrélation entre les coefficients.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le modèle probabiliste résultant et les données laboratoire convergent bien. Aussi, la non-corrélation des coefficients cibles régressés a été vérifié via une expérience MCMC ce qui légitime l'inférence ADVI mise en place. Nos a priori étaient bons, nous choisissons donc de garder le modèle optimisé avec l'inférence variationnelle (ADVI).

Nous avons évalué les performances sur un jeu de données dédié au test du modèle. Nous vérifions que notre estimation appartient à l'intervalle de +/- 5% de la mesure laboratoire. En outre, nous avons isolé les cas dits difficiles, où l'écart absolu entre deux mesures successives est supérieur à 0.05 c'est à dire, des prélèvements laboratoires loin des prédictions ce qui peut remettre en cause soit l'observation, soit la modélisation.

La performance globale de notre modèle est la suivante : 85% des estimations atteignent l'intervalle cible, contre 70% si on utilise la loi laboratoire (avec l'abaque d'estimation du fc). Si on se concentre sur les mesures dites difficiles, la performance de notre modèle atteint 78%, contre 60% pour le modèle d'estimation du fc avec la loi du laboratoire.

Suite à son évaluation, le modèle donne à chaque instant des estimations robustes de la loi à posteriori de l'acidité dans l'évaporateur. Enfin, il est interprétable et capture bien les tendances d'évolution entre plusieurs mesures successives d'acidité en laboratoire.

Ces bons résultats de modélisation apportent deux plus-values à l'opérateur :

- La possibilité de piloter le procédé en temps réel puisque les résultats de modélisation sont calculables à tout instant, sans attendre une mesure laboratoire suivante,
- Une meilleure estimation de l'acidité de l'évaporateur et une identification / alerte en cas de valeur d'analyse laboratoire aberrante.

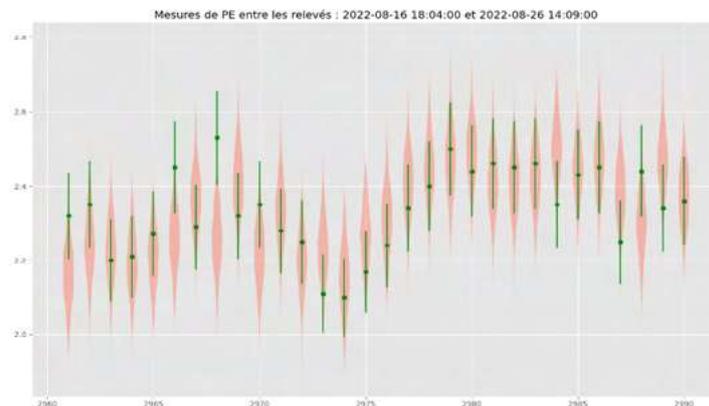


Fig. 1. Estimation de l'acidité + incertitude prédite (rouge) et mesure + incertitude laboratoire (vert)

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données, modélisation, simulation procédés, innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Mesure, analyse de données, modélisation, simulation procédés, innovation, Usine du futur, procédés de recyclage.

RÉFÉRENCES

Blei, D.M., Kucukelbir, A. and McAuliffe, J.D., 2017, Variational inference: A review for statisticians, *Journal of the American statistical Association* 112.518:859-877, <https://arxiv.org/pdf/1601.00670.pdf>

Un nouvel outil pour la détermination de cinétiques chimiques : la microcalorimétrie en flux continu

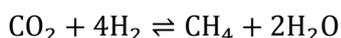
Yamily MATEO¹, Alain LEDOUX¹, Laurent BALLAND¹ et Isabelle POLAERT^{1*}

¹ INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, LSPC UR 4704, F-76000 Rouen, France.

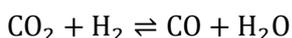
*isabelle.polaert@insa-rouen.fr

RESUME

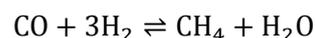
La microcalorimétrie réactionnelle est un outil très utile en Génie des procédés, qui permet d'obtenir la puissance thermique dégagée ou absorbée au cours des transformations physiques et chimiques (Höhne et al., 2010). En général, les calorimètres sont utilisés en systèmes fermés, capsules ou dans des cellules discontinues et la chaleur échangée est obtenue par intégration du signal de puissance thermique (Auroux, 2013). Une nouvelle méthode expérimentale présentée par Mateo Rosado et al., 2024 utilise le signal de puissance thermique mesuré par un calorimètre différentiel à balayage (DSC) en flux continu pour l'estimation des paramètres cinétiques d'une réaction hétérogène (gaz-solide). Il s'agit d'une méthode simple et rapide qui permet la collecte d'un grand nombre de données pour estimer la cinétique de la réaction catalytique. Elle présente de nombreux avantages dont celui d'utiliser un petit volume d'échantillon (quelques milligrammes), tout en permettant de balayer une large gamme de conditions opératoires. Contrairement à l'analyse chromatographique qui permet d'accéder aux profils de concentrations des intermédiaires formés, la puissance thermique enregistrée est une donnée globale et ne permet pas de séparer les conversions de chaque réaction. Ce manque est facilement contourné par la multiplication des points de mesures et la collecte d'un grand nombre de données sur des conditions opératoires variées. Afin d'en faire la preuve de concept, dans ce travail l'hydrogénation du CO₂ en méthane a été utilisée comme réaction modèle, en tenant compte des deux réactions principales (la réaction de Sabatier et la réaction des RWGS) qui ont lieu dans la plage de température étudiée (573K – 683 K). Cette réaction est très exothermique et c'est une réaction bien connue en terme de cinétique Lunde, 1973. Pour appuyer et compléter cette méthodologie, nous avons étudié plus en détails la réaction de méthanation et avons augmenté la plage de température jusqu'à 823 K. Nous avons également pris en compte la réaction d'hydrogénation du CO qui a également lieu dans cette plage de température.



$$\Delta H_R = -165 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_R = 41.2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_R = -206 \text{ kJ/mol}$$

À cette fin, des expériences isothermes ont été réalisées dans le réacteur calorimètre DSC en flux continu. Pour proposer une expression de vitesse de réaction qui décrive la cinétique intrinsèque de la réaction et qui soit adaptée aux calculs de conception des réacteurs, les conditions opératoires utilisées ont été sélectionnées de manière à respecter l'isothermicité dans le lit catalytique et l'homogénéité de la composition du mélange. À titre d'exemple, la **Fig. 1** montre la puissance thermique mesurée pour différentes dilutions du flux d'entrée. Une étape de validation des mesures est réalisée par comparaison de la puissance thermique mesurée et celle estimée à partir d'analyses chromatographiques du courant de sortie sur quelques expériences sélectionnées.

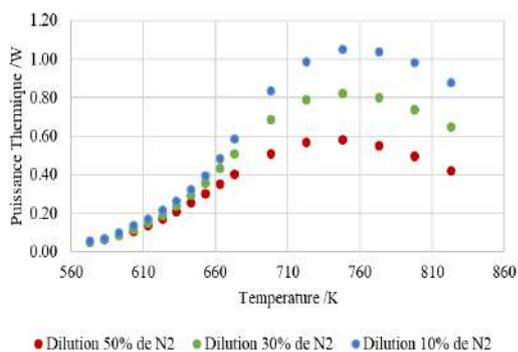


Fig. 1. Puissance thermique mesurée pour différentes dilutions de N₂ du flux d'entrée de

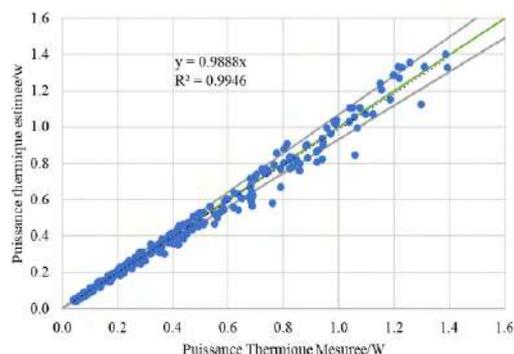


Fig. 2. Graphe de parité entre la puissance thermique mesurée et la puissance thermique estimée par le

mélange total de 0,25mol/h et $H_2/CO_2 = 4$.

modèle en utilisant la loi puissance de Lunde, 1973.

Pour le traitement des données et l'estimation des paramètres, nous avons utilisé le programme développé par Mateo Rosado et al., 2024 basé sur la résolution des équations de bilan de matière et d'énergie dans la cellule DSC assimilée à un réacteur continu. Nous avons utilisé les équations de vitesse de type loi puissance décrites par Lunde, 1973 et Koschany, Schlereth and Hinrichsen, 2016 pour estimer la vitesse de réaction r_i et un algorithme génétique pour l'estimation des paramètres. La Fig. 2 montre le graphe de parité entre la puissance thermique mesurée et la puissance thermique estimée par le modèle en utilisant la loi de puissance de Lunde, 1973. Les calculs des indices de sensibilité globale et élémentaire du modèle ont été réalisés après estimation des paramètres. Les méthodes d'analyse appliquées à nos paramètres sont la méthode d'analyse de sensibilité régionale (RSA), également appelée filtrage de Monte Carlo et la méthode des effets élémentaires (Elementary Effect Test, EET). L'outil SAFE (*Sensitivity Analysis For Everyone*) développé par Noacco et al., 2019 a été utilisé pour calculer les indices de sensibilité. La Fig. 3 montre que l'énergie d'activation de la troisième réaction en tant que paramètre cinétique est sensible dans notre modèle, de même que les énergies des deux autres réactions. L'estimation des paramètres cinétiques basée sur la mesure de la puissance thermique permet de déterminer l'avancement de la réaction, en réduisant la nécessité de réaliser de nombreuses analyses en sortie, ce qui en fait un outil très utile pour optimiser l'étape de modélisation cinétique. Ce nouvel outil qu'est la microcalorimétrie en flux continu peut désormais être appliqué à l'étude de la cinétique des systèmes réactionnels multiphasiques, sur de larges gammes de température et incluant des schémas réactionnels complexes.

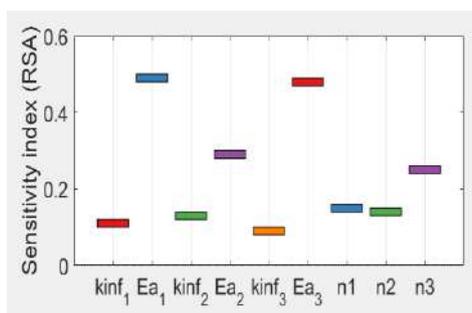


Fig. 3. Exemple de l'analyse de sensibilité globale pour les jeux de paramètres estimées avec la loi puissance de Lunde, 1973.

MOTS-CLES DU THEME

Méthodes, outils, Mesure, Analyse de données, modélisation cinétique

MOTS-CLES LIBRES

Modélisation cinétique, Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), flux continu, méthanation du CO_2 , puissance thermique,

RÉFÉRENCES

- Auroux, A. (ed.) (2013) *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (Springer Series in Materials Science). Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5>.
- Höhne, G. et al. (2010) *Differential Scanning Calorimetry*. 2., nd rev. a. enlarged ed. Softcover version of original hardcover edition 2003. Berlin: Springer Berlin.
- Koschany, F., Schlereth, D. and Hinrichsen, O. (2016) 'On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)', *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, pp. 504–516. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.026>.
- Lunde, P. (1973) 'Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst*1', *Journal of Catalysis*, 30(3), pp. 423–429. Available at: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90159-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90159-0).
- Mateo Rosado, Y. et al. (2024) 'Continuous flow microcalorimetry as a tool for studying catalytic hydrogenations: application to CO_2 methanation', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [Preprint]. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12849-z>.
- Noacco, V. et al. (2019) *Matlab/R workflows to assess critical choices in Global Sensitivity Analysis using the SAFE toolbox*. preprint. Engineering. Available at: <https://doi.org/10.31223/OSF.IO/PU83Z>.

Nouvelle approche de conception des surfaces minimales triplement périodiques (TPMS) : application aux internes de colonne de distillation

Gregory HOMEM ALVES CESAR RIBEIRO¹, David ROUZINEAU¹ et Michel MEYER¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

gregory.homemalvescesarribeiro@toulouse-inp.fr

RESUME

Les surfaces minimales triplement périodiques (TPMS), des surfaces courbées et lisses décrites par des équations, constituent une morphologie particulière avec un potentiel croissant dans le domaine du génie des procédés. L'essor de la fabrication additive s'est avéré être un outil puissant en termes de flexibilité pour fabriquer ces formes complexes dans un délai plus court, ce qui permet une adaptation plus rapide de la géométrie. Dans cette étude, une nouvelle approche de conception basée sur des équations est présentée, fondée sur la manipulation de TPMS combinées à des formes filaires. Cette nouvelle approche peut être appliquée à de nombreuses applications en génie des procédés et est appliquée ici aux internes de colonne de séparation. En effet, au long des dernières années, de nouvelles géométries d'internes ont été développées faisant usage des formes complexes. Parmi les nouvelles géométries, les structures à base de fils ont présenté des résultats prometteurs par rapport à la référence industrielle Mellapak 250Y. La perte de charge à sec (gaz-solide) des nouvelles structures TPMS a été évaluée par simulation CFD, tandis que la perte de charge gaz-liquide, les conditions d'engorgement et l'efficacité de transfert de matière ont été étudiées expérimentalement avec un pilote au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC).

Les simulations gaz-solide ont été réalisées avec Ansys Fluent 2021 R2. Le courant d'air traversant un domaine cylindrique des nouvelles structures périodiques TPMS a été évalué et la perte de charge globale a été calculée pour des charges vapeurs montant jusqu'à 2,5 Pa^{0.5}. Le dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation de la perte de charge et de la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) est décrit en détail dans un article précédent par Kawas, B. *et al.* en 2021. Les simulations CFD de la perte de charge à sec ont été validées avec les résultats expérimentaux, avec une bonne accordance. Un domaine cylindrique de 25 mm de diamètre et d'une longueur axiale de quatre répétitions de la cellule unitaire a été prise en compte pour les simulations. Trois prototypes TPMS ont été étudiés, avec la même aire de surface spécifique, en modifiant le diamètre des fils et la taille de la cavité centrale à l'intersection des fils, comme le montre la Fig. 1A. Le Prototype 2 a un diamètre de fil plus petit que le Prototype 1 et la même taille de cavité, tandis que le Prototype 3 a le même diamètre de fil que le Prototype 2 mais une taille de cavité plus grande. Les résultats des simulations sur la perte de charge à sec (Fig. 1B) montrent des valeurs plus faibles pour les Prototypes 2 et 3, en raison d'un taux de vide plus élevé. En comparant les deux, la modification de la taille de la cavité n'a pas d'impact significatif sur la perte de charge à sec, ce qui montre que celle-ci dépend principalement du taux de vide et du diamètre de fil. La prédiction de la perte de charge à sec par CFD est validée et sera utilisée ultérieurement pour l'optimisation des nouvelles structures.

Les résultats expérimentaux pour la perte de charge gaz-liquide sont présentés à la Fig. 2A et indiquent une certaine similitude entre les trois prototypes, avec le point de charge autour de 1,7 Pa^{0.5}. L'engorgement a été identifié pour les trois prototypes à une charge vapeur de 2,25 Pa^{0.5}. La différence observée pour la perte de charge à sec n'est pas observée pour le système gaz-liquide en raison des différentes rétentions liquide de chaque prototype. Les calculs théoriques estiment que 50% de la rétention liquide pour les structures est retenu dans la cavité centrale de la cellule unitaire. Concernant le transfert de matière, le Prototype 1 présente les meilleurs résultats (HEPT plus faible) et est comparé au Mellapak 250Y. Les modifications apportées aux Prototypes 2 et 3 ont entraîné une réduction de l'efficacité de transfert de matière. L'évaluation expérimentale

de la rétention liquide pour les prototypes étudiés complétera l'analyse et fournira des données essentielles pour la conception visant la distillation réactive.

La nouvelle méthodologie de conception de TPMS présentée permettra par la suite de réaliser une structure anisotrope, qui sera validée et simulée par CFD. Une anisotropie radiale ou axiale peut être d'un grand intérêt dans de nombreuses applications, notamment pour les colonnes de distillation intégrées énergétiquement, afin de maximiser le transfert de chaleur radial.

MOTS-CLES DU THEME

Simulation des procédés, Fabrication additive, Innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Hydrodynamique, CFD, Structures complexes, Contacteurs gaz-liquide, TPMS

FIGURES

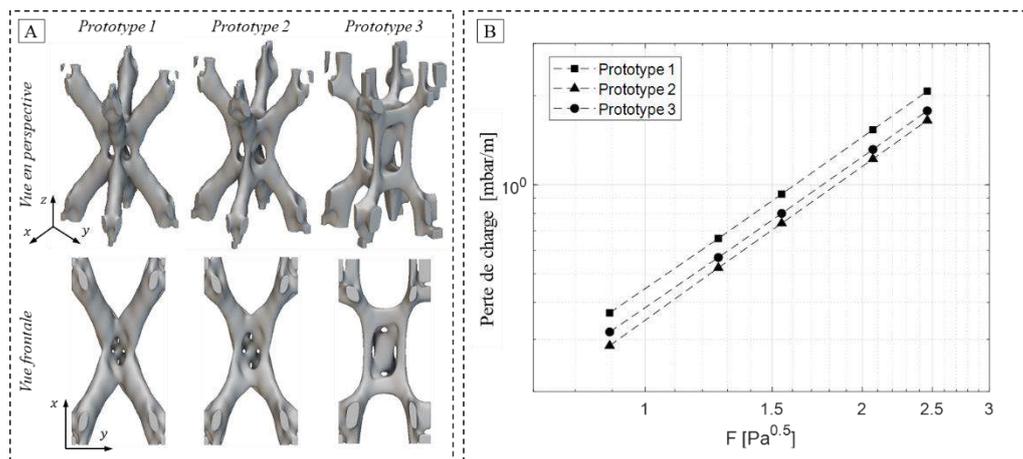


Fig. 1. (A) Cellule unitaire des prototypes basés sur les TPMS ; (B) Perte de charge à sec des prototypes

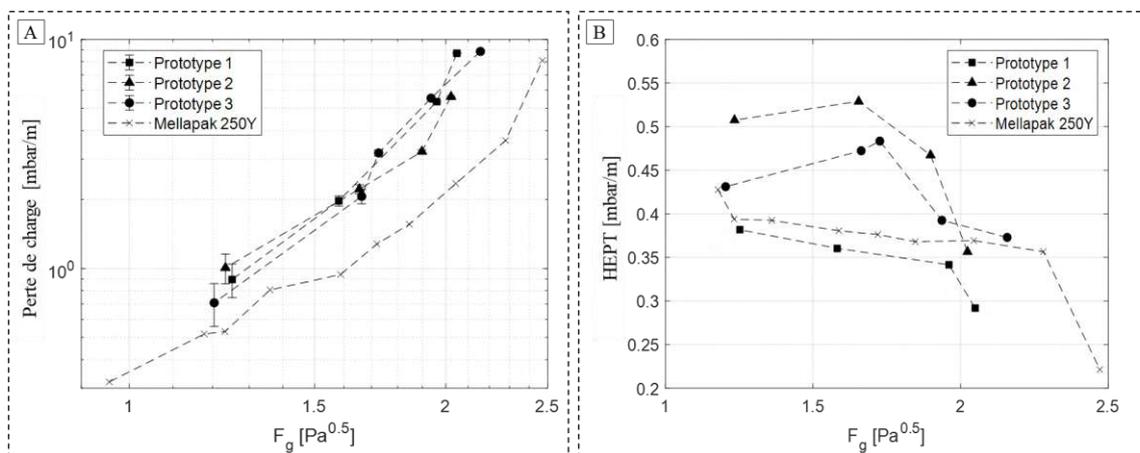


Fig. 2. Résultats expérimentaux pour (A) la perte de charge gaz-liquide et (B) la HEPT des prototypes

RÉFÉRENCES

Kawas, B., Mizzi, B., Dejean, B., Rouzineau, D., Meyer, M., 2021. Design and conception of an innovative packing for separation column – Part II: Design and characterization of a wire-based packing. *Chem. Eng. Res. Des.* 169, 189–203. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.03.019>

Détection, isolation et identification des défauts basés sur des observateurs pour la supervision d'un réacteur échangeur de chaleur intensifié

Nathalie DI MICELI RAIMONDI¹, Menglin HE¹, Xue HAN², Michel CABASSUD¹ et Boutaieb DAHOU³

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

²LIS, UR 7478, Université de Caen Normandie, UNICAEN, ENSICAEN, Caen, France

³LAAS - CNRS, Université de Toulouse, CNRS, INSA, UPS, 31400 Toulouse, France

nathalie.raimondi@iut-tlse3.fr

RESUME

Les réacteurs échangeurs de chaleur sont conçus pour la mise en œuvre en continu de réactions rapides et exothermiques. Ils se caractérisent par un rapport surface/volume et un coefficient de transfert thermique global très élevés, qui permettent une évacuation efficace de la chaleur. Le contrôle de ces équipements est fondamental dans une optique d'intensification des procédés industriels, pour optimiser les productions et pour des questions de sûreté. Les systèmes de contrôle basés sur de la commande tolérante aux fautes sont très utilisés pour la conduite des systèmes non linéaires. Ils permettent de rendre le procédé plus robuste en limitant la perturbation qui viendrait de la défaillance d'un unique composant (actionneur ou capteur). L'objectif du présent travail est de mettre au point une stratégie de contrôle d'un réacteur échangeur de chaleur intensifié. Il s'agit donc de développer des algorithmes de détection, d'isolation et d'identification des défauts (FDI). Cette approche est basée sur le développement des observateurs non linéaires en utilisant le modèle non linéaire du réacteur. Ces résultats du FDI sont utilisés par la suite pour le développement d'un système de commande tolérante aux fautes. Le réacteur échangeur de chaleur considéré, conçu par le LGC et le CEA-Liten et fabriqué par ce dernier, correspond à une alternance (Fig.1(a) à (c)) : (i) de plaques dites « procédé » dans lesquelles un canal millimétrique en zigzag est gravé. Le motif serpente sur l'ensemble de la plaque pour offrir un temps de séjour de l'ordre de la minute au fluide réactif ; (ii) de plaques dites « utilité » dans lesquelles 16 canaux millimétriques en zigzag sont gravés en parallèle pour permettre la circulation d'un fluide caloporteur.

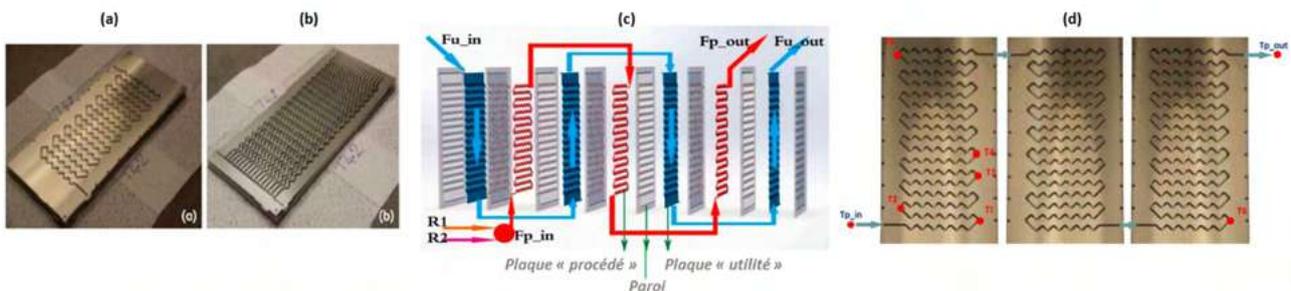


Fig. 1. Description du réacteur-échangeur : (a) et (b) plaques « procédé » et « utilité » ; (c) schématisation des écoulements des fluides ; (d) positionnement des thermocouples sur les plaques « procédé ».

Tous les canaux présentent des sections carrées et des profondeurs de canal de 2 mm. Au total, l'appareil est composé de 4 plaques « utilité » et 3 plaques « procédé ». Les différentes plaques sont réalisées en acier inoxydable et assemblées par pressage isostatique à chaud. Le pilote est équipé de thermocouples pour la mesure des températures en entrée et en sortie des deux fluides et 6 thermocouples supplémentaires dans le réacteur au niveau du fluide « procédé » (Fig.1(d)). Un modèle de simulation complet de cet appareil a été développé et validé par He, M et al. en 2019, où le canal procédé est représenté par une succession de 51 bacs parfaitement agité en série pour simuler le comportement piston du réacteur.

L'approche FDI proposée dans cette étude consiste à développer des observateurs adaptatifs (OA) basés sur une modélisation simplifiée du réacteur échangeur de chaleur continu. Un modèle à 7 bacs avec une circulation des fluides à co-courant a été utilisé, dont les sorties correspondent aux différents emplacements des

thermocouples. Dans un premier temps, les outils de contrôle développés sont testés avec des expériences de transfert thermique sans réaction chimique. Deux défauts sont considérés, pouvant mener à une température anormale du fluide « procédé » : sur la température du fluide « utilité » et sur le coefficient de transfert thermique. Les systèmes d'équations résolus par chaque OA sont décrits par Han, X et al. (2023).

Les OA permettent l'estimation des variables d'état dans chaque bac (températures du fluide procédé, de la paroi et du fluide utilité) et sont comparés avec les variables d'état « réelles » qui correspondent : (i) à la mesure expérimentale de la température du fluide procédé ; (ii) aux valeurs simulées pour les températures de paroi et de fluide utilité, obtenu avec le modèle de 7 bacs, en considérant les données expérimentales comme paramètres d'entrée (débits et températures d'entrée).

L'écart absolu entre les variables d'état estimées par l'OA et « réelles » constitue le résidu et caractérise l'erreur d'estimation entre l'OA et le système. En fonctionnement normal, les résidus issus de tous les OA sont nuls. Si un défaut survient, les résidus augmentent. Le principe de l'isolation des défauts est que le résidu correspondant au paramètre défaillant reviendra vers zéro, tandis que les autres resteront à une valeur non nulle. L'identification du défaut, c'est-à-dire sa quantification, est également assurée par l'OA.

Le pilote expérimental (Fig. 2) est doté d'un système de supervision et de contrôle développé dans l'environnement LabVIEW. Un module NI myDAQ permet le lien entre l'instrumentation et la partie logiciel. Les OA sont développés sur la plateforme Matlab. Une connexion entre LabVIEW et Matlab via TCP/IP permet de calculer les résidus des OA en temps réel à partir des mesures. L'interprétation de ses courbes se fait actuellement par l'utilisateur. Les prochains développements porteront sur une détection automatique des défauts par traitement mathématique des courbes de résidus.

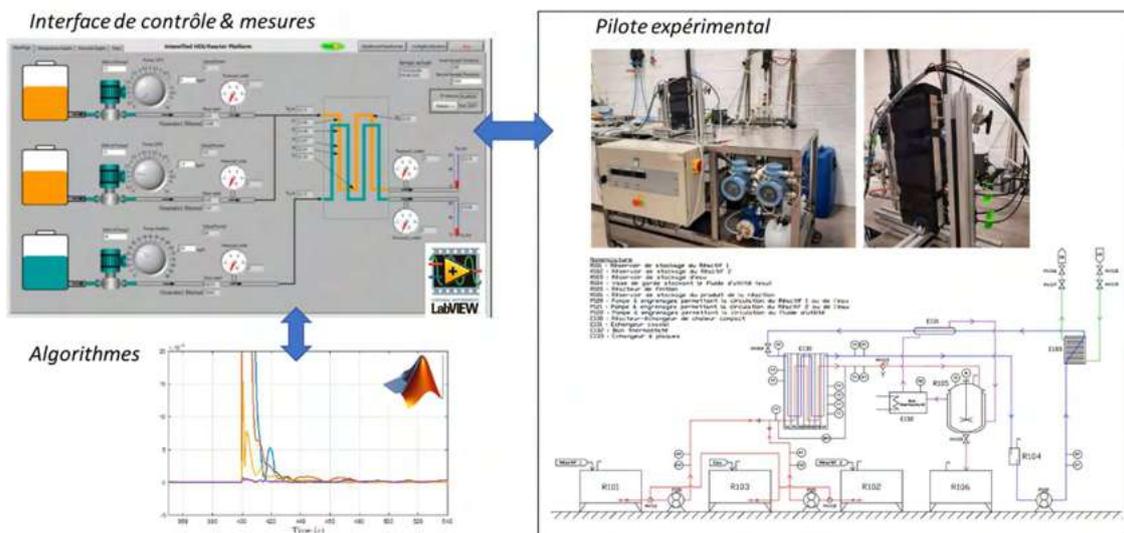


Fig. 2. Pilote expérimental et interface de supervision

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, Process analytical technology, Modélisation, Simulation de procédés

MOTS-CLES LIBRES

Réacteur Echangeur de chaleur, Détection et identification de fautes, Observateurs adaptatifs, Supervision

RÉFÉRENCES

- Han, X., He, M., Di Miceli Raimondi, N., Cabassud, M. and Dahhou, B., 2023, Distributed adaptive observer-based Fault Diagnosis for an Intensified Heat Exchanger/Reactor, *31st Mediterranean Conference on Control and Automation (MED)*, Limassol, Cyprus, pp. 37-42, doi: 10.1109/MED59994.2023.10185746
- He, M., Li, Z., Han, X., Cabassud, M. and Dahhou, B., 2019, Development of a Numerical Model for a Compact Intensified Heat-Exchanger/Reactor, *Processes* 7:454. <https://doi.org/10.3390/pr7070454>

Optimisation de la durabilité dans les IAA: étude de cas sur le procédé de production de concentré de tomate

Hedi ROMDHANA¹, Nathalie LY¹, Adeline CORTESI¹, Laura FARRANT², Stéphane GEORGE²,
Stephanie ROUX¹ et Caroline PENICAUD¹

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120, Palaiseau, France

²Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles-CTCPA, France

hedi.romdhana@agroparistech.fr

RESUME

Le secteur des industries agroalimentaires (IAA) est confronté à un défi majeur : concilier l'efficacité énergétique, la satisfaction d'une demande exigeante et croissante en produits alimentaires, et la performance environnementale. Répondre à ce défi implique une intégration harmonieuse de ces dimensions, malgré leur nature parfois contradictoire. La résolution de problèmes d'optimisation multi-objectifs émerge comme une approche prometteuse pour parvenir à ce compromis (Meramo et al., 2021).

Une approche holistique est proposée pour concevoir et conduire les procédés, afin de relever le défi de l'optimisation de leur durabilité. L'approche suivie, intègre Analyse du Cycle de Vie (ACV), algorithmes d'optimisation métaheuristiques, et techniques de modélisation prédictive et de simulation. L'objectif est de démontrer comment optimiser la durabilité des procédés en tenant compte simultanément de plusieurs critères, notamment la réduction des impacts environnementaux et la préservation de la qualité du produit final.

Un procédé de fabrication de concentré de tomate a été sélectionné comme objet d'étude. Il comprend plusieurs étapes. Tout d'abord, la réception des tomates fraîches des champs, impliquant des étapes de tri et le lavage. Ensuite, les tomates sont broyées et soumises à un traitement thermique (Hot-break) pour désactiver certaines enzymes et anticiper la texture du concentré de tomate. Une centrifugeuse est ensuite utilisée pour séparer la peau et les graines du jus. Les résidus de cette opération sont mélangés avec les déchets du tri initial pour produire du marc de tomate. Ce mélange est ensuite pressé et séché. La fabrication du concentré de tomate se poursuit dans un évaporateur à flot tombant à plusieurs effets. Enfin, le concentré est conditionné dans des boîtes de conserve, puis pasteurisé dans un autoclave.

Un travail de simulation a été réalisé pour prédire le profil temps/température du produit tout au long du procédé, permettant ainsi de définir un profil de qualité à partir de la prédiction de la couleur et de la teneur en lycopène. Cette simulation a également permis d'évaluer la performance du procédé, notamment en termes de consommation énergétique massique, ainsi que les inventaires de premier plan nécessaires pour l'ACV (ressources utilitaires, matière premières et effluents).

Bien que des logiciels d'ACV tels que Simapro[®] et OpenLCA[®] existent, ils ne sont pas adaptés aux exigences de la présente étude, notamment en ce qui concerne l'optimisation multi-objectifs. C'est pourquoi un outil d'ACV spécifique a été développé. Ce dernier permet (a) de compiler les Inventaires de Cycle de Vie (ICV) issus de bases de données reconnues telles qu'Ecoinvent, Agribalyse, etc., (b) d'évaluer les impacts environnementaux avec des méthodes de calcul standards ou personnalisables, et (c) d'être intégré dans une procédure de calcul numérique (Romdhana et al., 2016).

L'algorithme NSGA-II (Non-dominated Sorting Genetic Algorithm II) a été utilisé pour l'étape d'optimisation (Deb et al., 2002). Celle-ci est précédée d'une étape de pré-optimisation et suivie d'une étape de post-optimisation.

L'étape de pré-optimisation consiste à réaliser une analyse de sensibilité des paramètres de décision par rapport aux objectifs du problème. Cette étape permet de simplifier le problème d'optimisation en identifiant les paramètres redondants ou ceux qui exercent une influence marginale sur les objectifs.

Enfin, l'étape de post-optimisation consiste à interpréter et à évaluer le résultat obtenu. Ce résultat se présente sous forme de plusieurs fronts de Pareto, où chaque front représente une conception différente du procédé étudié. La Figure 1 illustre l'analyse de ces résultats avec une décomposition ASF (Achievement Scalarizing Function), qui mesure le degré d'accomplissement des objectifs (Nikulin et al., 2010).

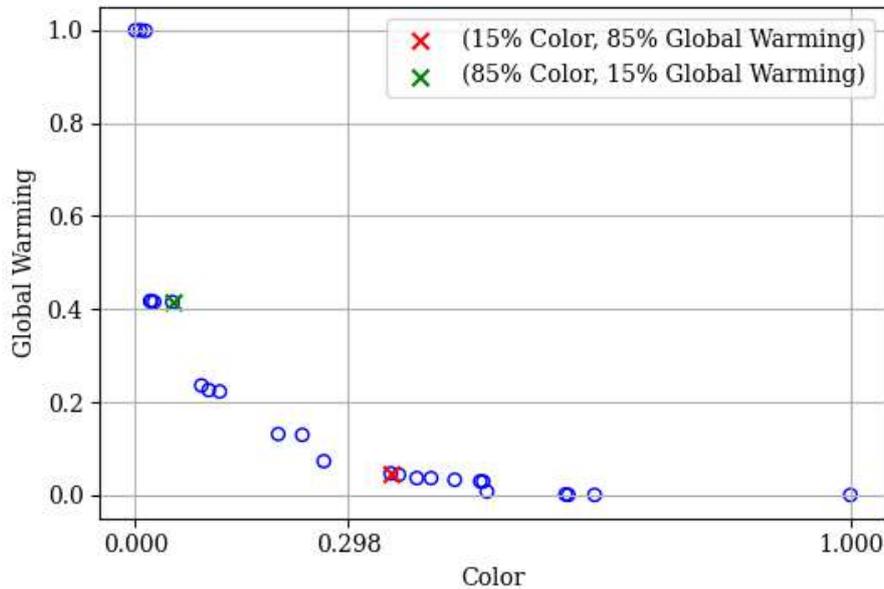


Fig. 1 : Front de Pareto pour une optimisation bi-objectif, ^(x)illustration de deux compromis par la décomposition ASF.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet DYNAMO (2020-2023) qui a bénéficié du financement de l'Institut Carnot Qualiment.

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, environnement

MOTS-CLES LIBRES

Procédé, agroalimentaire, durabilité, optimisation, ACV

RÉFÉRENCES

Meramo-Hurtado and Gonzalez-Delgado. Process synthesis, analysis, and optimization methodologies toward chemical process sustainability. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(11): 4193–4217, Mar. 2021.

Romdhana, Bonazzi, and Decloux. Computer-aided process engineering for environmental efficiency: Industrial drying of biomass. *Drying Technology*, 34(10):1253–1269, Jan. 2016.

Nikulin, Miettinen, and M. M. Makela. A new achievement scalarizing function based on parameterization in multiobjective optimization. *OR Spectrum*, 34(1):69–87, Aug. 2010.

Deb, Pratap, Agarwal, and Meyarivan. A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II. *Transactions on Evolutionary Computation*, 6(2):182–197, Apr. 2002.

Calcul scientifique en ligne pour l'amélioration de la performance industrielle

Roger DE SOUZA LIMA¹, Ana CAMEIRAO² et Maxime LECLUSE¹

¹Pole R&D/Digital, INEVO Technologies, Rond-point de l'Echangeur, 69360 Solaize, France

²Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307, Centre SPIN, F – 42023 Saint-Etienne, France

rdesouzalima@inevo.fr

RESUME

- Avec l'avènement de l'industrie 4.0, les méthodes et outils digitaux se développent de plus en plus pour extraire à partir des données brutes les informations utiles à l'amélioration de la performance industrielle, notamment des points de vue qualité produit, maîtrise des procédés et efficacité énergétique. Ces informations résultent généralement d'un enrichissement de données afin d'obtenir des indicateurs ou des propriétés difficilement accessibles directement par l'instrumentation. L'objet de cette communication est d'aborder une méthode permettant de sélectionner l'approche calculatoire la plus adaptée pour convertir les données brutes en données enrichies. Après avoir exposé l'intérêt et les limites de cette approche, le cas de la simulation de la population de particules dans un cristalliseur batch est utilisé à titre d'exemple.

Dans la majorité des procédés industriels, des systèmes complexes sont employés dans l'objectif de séparer, de purifier, de transformer ou de synthétiser des produits. L'amélioration de la qualité du produit, l'optimisation de la conduite du procédé et de l'efficacité énergétique sont des enjeux majeurs. Dans cette optique, il existe plusieurs méthodes calculatoires pour aborder une telle complexité, comme présenté dans le Tableau 1 et par Georgieva, P en 2003 et par Omar, H. M. en 2017. INEVO Technologies a développé une démarche qui permet de sélectionner la méthode adaptée en s'appuyant sur le contexte métier et numérique. Cette sélection s'appuie notamment sur la nature des indicateurs ou des propriétés à calculer, la disponibilité et la volumétrie d'un historique de données. L'utilisation de calcul scientifique est dans la mesure du possible privilégiée afin d'avoir un outil robuste face aux changements de conditions opératoires sur l'installation (changement d'équipement, changement de consigne, etc.). Une deuxième étape consiste à tester différentes complexités de modélisation afin d'identifier l'approche ayant le meilleur compromis entre performance numérique, précision/justesse et robustesse des résultats. In fine, le modèle validé est déployé sur le site industriel avec un passage de témoin progressif entre les équipes INEVO et l'exploitant.

INEVO Technologies a mis en œuvre l'intégralité de cette démarche pour l'optimisation d'un pilote de cristallisation en fonctionnement batch. Le projet était centré sur la détermination des propriétés du solide, surtout la distribution granulométrique des cristaux au cours du temps, sous des phénomènes de nucléation, croissance et agglomération. L'objectif du projet est de contrôler et optimiser ces propriétés en jouant sur les paramètres opératoires pour mieux répondre aux besoins en termes de qualité du produit final.

Dans cette optique, il a été développé une description déterministe du système physique, par l'application des bilans couplés de masse, d'énergie et de population. En ce qui concerne le bilan de population, les travaux se sont focalisés sur la comparaison de deux niveaux de complexité : la résolution par la méthode des moments et par la méthode de discrétisation de classes. Pour la méthode des moments, la méthode choisie a été la méthode standard des moments (SMOM), compte tenu de la vitesse de calcul et de la facilité d'implémentation. La méthode des classes retenue a été introduite dans les travaux de Kumar, J. en 2008 et appliqué également par Yang, L. en 2022. Cette méthode est plus complexe et décrit mieux les propriétés granulométriques des cristaux au cours du temps. Des essais en triplicata sur le cristalliseur instrumenté ont été réalisés pour valider le modèle de cristallisation. La méthode de discrétisation est finalement retenue (Fig. 1) grâce à l'obtention des distributions granulométriques par des paramètres cinétiques peu sensibles aux variations des conditions opératoires, sans compromettre significativement les temps de calcul.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation et simulation procédés, digitalisation, usine du futur

MOTS-CLES LIBRES

Jumeau numérique, performance industrielle, enrichissement de données, cristallisation, bilan de population

FIGURES

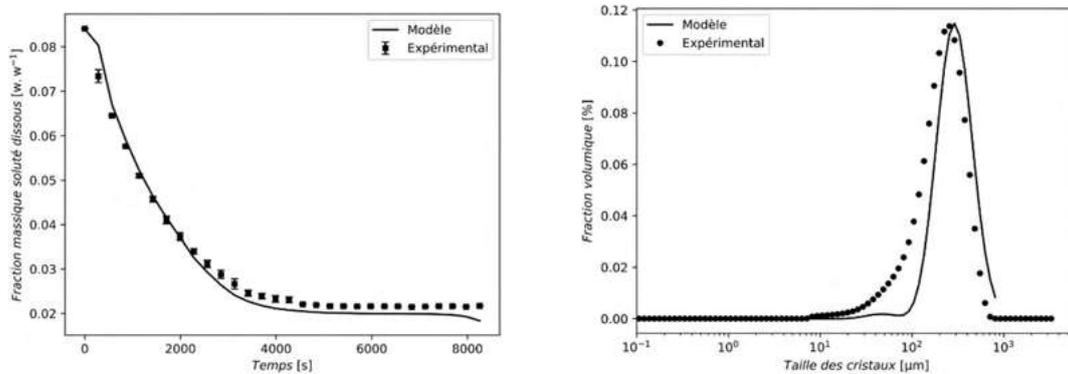


Fig. 1. Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation (bilan de population par discrétisation de classes) : Fraction massique de soluté dissous à gauche et distribution granulométrique des cristaux en fin de cristallisation à droite

Tableau 1. Caractéristiques des modèles de calcul en ligne

	Modèle théorique	Modèle d'apprentissage	Modèle de substitution	Modèle hybride
Besoin en connaissances théoriques	Précises	Non nécessaire	Non nécessaire	Partielles
Temps de calcul	Quelques secondes à quelques heures	Immédiat	Immédiat	Quelques secondes
Besoin en données	Faible	Important	Faible	Important
Impact de la qualité de l'historique de données	Faible Impact sur la validation du modèle	Important Impact sur l'exactitude	Faible Impact sur la validation du modèle	Important Impact sur l'exactitude
Erreur	Faible	Potentiellement élevée	Faible	Variable selon le modèle
Extrapolabilité	Oui	A valider	A valider	A valider
Explicabilité	Oui	Non	Non	Partielle
Sensibilité aux modifications process	Rapide	Apprentissage à refaire	Apprentissage à refaire	Variable selon le modèle

RÉFÉRENCES

- P. Georgieva, S. F. de Azevedo, M. J. Goncalves et P. Ho, *Modeling of Sugar Crystallization through Knowledge Integration, Engineering in Life Sciences*, vol. 3, p. 143-153, mars 2003.
- H. M. Omar et S. Rohani, *Crystal population balance formulation and solution methods: A Review*, *Crystal Growth and Design*, vol. 17, p. 4028-4041, juin 2017.
- J. Kumar, M. Peglow, G. Warnecke, et S. Heinrich, *An efficient numerical technique for solving population balance equation involving aggregation, breakage, growth and nucleation*, *Powder Technology*, vol. 182, no 1, p. 81-104, févr. 2008.
- L. Yang, Y. Zhang, P. Liu, C. Wang, Y. Qu, J. Cheng, C. Yang, *Kinetics and population balance modeling of antisolvent crystallization of polymorphic indomethacin*, *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, janv. 2022.

Caractérisation des écoulements confinés à bulles : l'Intelligence Artificielle au service du traitement des données d'un capteur résistif innovant

Hélène CHAUMAT¹, Audrey DEVATINE¹, Anne-Marie BILLET¹ et Rachid OUARET¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS, Toulouse, France

helene.chaumat@inp-toulouse.fr

RESUME

Dans le cadre du développement de réacteurs polyphasiques intensifiés, souvent structurés en fins canaux parallèles, la maldistribution des fluides est un verrou crucial, entravant leur développement industriel. Il est donc primordial de décrire cette maldistribution en caractérisant les écoulements gaz-liquide se développant dans les différents canaux du dispositif, via le régime d'écoulement, le taux de vide, la fréquence de bulles, la vitesse et la taille de bulles. Or, vu le grand nombre de canaux parallèles, leur compacité et les fréquences de bullage élevées attendues, cette caractérisation est délicate et souvent limitée à des méthodes lourdes et coûteuses (de type tomographie). Afin de répondre à cette problématique, un capteur résistif innovant a été mis au point au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. L'intérêt de ce capteur est de caractériser simultanément, sans visualisation et à moindre coût, des écoulements gaz-liquide dans un grand nombre de canaux millimétriques en parallèle. Un traitement de signal spécifique a été développé et est détaillé par Do Nascimento Arrais M.R. et coll. en 2024. Il permet, à partir de l'évolution des signaux de tension dans un canal, d'identifier la fréquence de bulles (erreur < 1%), la vitesse de bulles (erreur $\pm 20\%$) et le taux de vide (erreur $\pm 20\%$), lorsqu'un écoulement de Taylor, caractérisé par une succession de longues bulles et de bouchons liquide, est observé. Ce traitement n'est cependant pas adapté aux régimes à bulles ou annulaire. Il nécessite donc de connaître a priori le régime d'écoulement (de Taylor, à bulles, annulaire...) dans chaque canal interrogé, donnée inaccessible avec les méthodes classiques de traitement de signal. Pourtant, les résultats acquis jusque-là ont montré que certaines spécificités du signal, non encore exploitées (son amplitude, par exemple), sont liées au régime d'écoulement. L'usage de méthodes issues de l'Intelligence Artificielle (IA), comme le Machine Learning (ML), s'avère très pertinent pour remonter à cette information. Dans ce travail, elles sont envisagées pour classifier des écoulements en utilisant des informations spécifiques, telles que les caractéristiques des signaux de tension du capteur développé, voire le signal complet.

En effet, les méthodes de machine learning sont de plus en plus utilisées dans la littérature pour identifier le régime d'écoulement, voir le taux de vide à partir de diverses mesures expérimentales : tomographie (voir par exemple Wang X. et coll. en 2020), capteur résistif dit « wire mesh sensor » (voir dos Santos Ambrosio J. et coll. en 2022), ou encore capteur ultrasonore (voir Figueiredo et coll. en 2016).

Pour mener cette étude, une collecte de données sur les caractéristiques des signaux a été entreprise et une large base de données a été établie pour alimenter les modèles. Ainsi, un pilote composé de 12 canaux parallèles de 0,002 m de diamètre a été conçu, permettant d'enregistrer simultanément les signaux du capteur d'une part, et les images des écoulements par caméra rapide d'autre part, pour chaque canal (cf. Fig.1). Une large gamme de débits gaz et liquide a été balayée, et différents types de distributeurs de fluides utilisés, de manière à avoir un nombre significatif de signaux contrastés, correspondant à différents régimes. Pour chaque enregistrement, le régime d'écoulement, identifié grâce à la caméra rapide (cf. Fig. 2), est associé aux caractéristiques du signal de tension issu du capteur (fréquence, amplitude, moyenne, ...).

À partir de la base de données constituée, des approches telles que l'apprentissage non supervisé ont été utilisées pour identifier les structures intrinsèques des signaux. En particulier, le clustering et la réduction de dimension ont été testés dans le but de regrouper les signaux similaires en fonction de leurs caractéristiques et de sélectionner les variables les plus pertinentes. À partir de ces traitements préliminaires des données, plusieurs algorithmes de classification ont été testés (machines à vecteurs de support (SVM), arbres de décision, réseaux de neurones, etc.) pour prédire les régimes des écoulements confinés.

Ce travail permet alors, à partir de variables d'entrée du capteur bien choisies, de prédire le régime d'écoulement dans chaque canal. Cette identification, à partir des seules informations issues du capteur, sans visualisation, permet de fiabiliser le traitement de données et d'élargir l'usage du capteur à un plus grand nombre de canaux en parallèle et à des systèmes non transparents. Le travail se poursuit en utilisant cette fois

le signal complet en tant que donnée d'entrée, afin d'obtenir, outre le régime, d'autres informations telles que le taux de vide et/ou la vitesse de bulles et ainsi d'améliorer encore les performances du capteur utilisé.

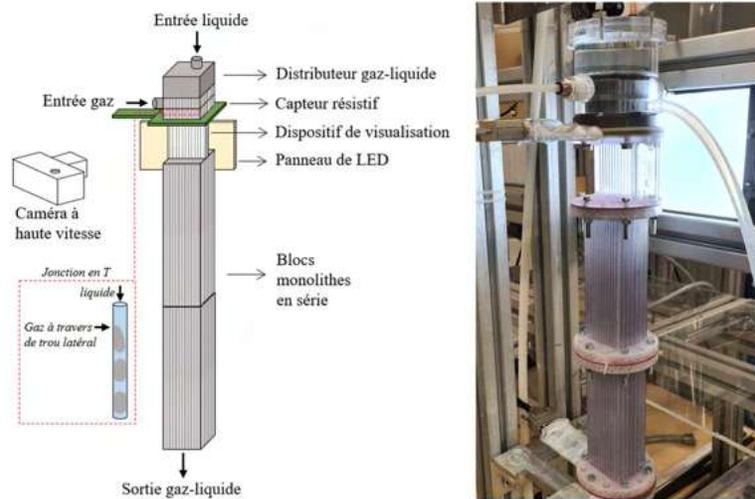


Fig. 1. Pilote utilisé pour constituer la base de données

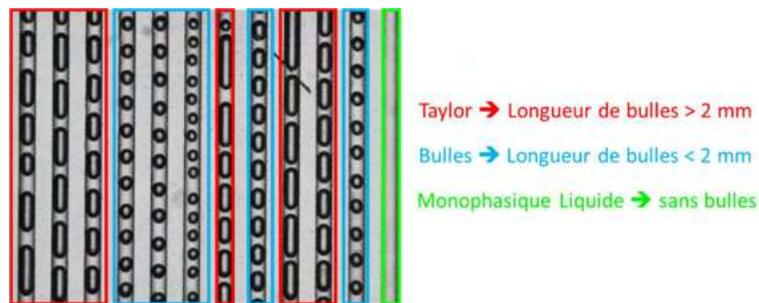


Fig. 2. Exemple de visualisation des 12 écoulements simultanés obtenus, et identification des régimes

MOTS-CLES DU THEME

Mesure – analyse de données, intelligence artificielle, innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Réacteur intensifié, écoulement gaz-liquide, capteur résistif innovant, maldistribution

RÉFÉRENCES

Do Nascimento Arrais, M.R., Chaumat, H., Devatine, A., Julcour, C., Ayroles, H., Cazin, S., Billet, A.M., 2024, Innovative fast-dynamic tool to characterize maldistribution in gas-liquid multi-channel reactors, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 195:109610, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109610>.

Wang, X., Chen, Y., Wang, B., Tang, K., Hu, H., 2020, Sectional void fraction measurement of gaz-water two-phase glow by using a capacitive array sensor, *Flow Measurement and Instrumentation*, 74:101788, <https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2020.101788>.

Dos Santos Ambrosio, J., Lazzaretti A.E., Rodrigues Pipa, D., 2022, Two-phase flow pattern classification based on void fraction times series and machine learning, *Flow Measurement and Instrumentation*, 83:102084, <https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2021.102084>.

Figueiredo, M.M.F., Goncalves J.L., Nakashima, A.M.V., Fileti, A.M.F., Carvalho, R.D.M., 2016, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 70:29-50, <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2015.08.010>.

Modèle d'apprentissage profond basé sur une approche QSPR pour l'estimation de RON, MON et CN, pour tout hydrocarbure C, H, O, N

Roda BOUNACEUR*, Nicolas BARTHELEMY, Nicolas DELORT, Olivier HERBINET et Frédérique BATTIN-LECLERC

Université de Lorraine, CNRS, LRGP, F-54001 Nancy, France

[*roda.bounaceur@univ-lorraine.fr](mailto:roda.bounaceur@univ-lorraine.fr)

RESUME

Avec la demande croissante de carburants alternatifs et l'utilisation de la biomasse comme matière première pour la production de carburants, une plus large gamme d'hydrocarbures oxygénés en tant qu'additifs pour les carburants doit être envisagée (Tableau 1). Par conséquent, le développement d'une méthode robuste pour la prédiction de critères tels que l'indice d'octane recherche (RON), l'indice d'octane moteur (MON) ou l'indice de cétane (CN), jouera un rôle crucial dans la caractérisation des nouveaux carburants. Dans cette étude, nous avons proposé un modèle robuste d'apprentissage profond basé sur une approche de relation quantitative structure-propriété (QSPR) pour l'estimation de l'indice d'octane de recherche, de l'indice d'octane moteur et de l'indice de cétane de n'importe quelle molécule C, H, O, N.

Nous développons un modèle d'apprentissage multimodal à partir d'une combinaison de deux types de données et basé sur un réseau neuronal artificiel. L'algorithme de Mordred a été utilisé afin de déterminer 457 descripteurs pour caractériser les hydrocarbures. Ces valeurs numériques représentent le premier type de données pris en compte dans la présente étude.

Pour étudier l'effet de la mésomérie ou de la chiralité des molécules, la notation InChiKey a été utilisée. Cette notation, composée de 27 lettres, représente le deuxième type de données et est considérée comme une donnée textuelle. Pour coder les variables textuelles en données numériques, nous avons utilisé une méthode d'intégration de mots (Word Embedding).

Le modèle final (Figure 1) a été testé avec succès sur un large ensemble de données expérimentales et comparé à cinq modèles d'apprentissage récents : GNN, ANN, GPR, DLMO et PIGNN. La méthodologie du modèle GNN (Graph Neural Networks) est basée sur l'architecture de la molécule, celle du modèle ANN (Artificial Neural Networks) est basée sur un nombre limité de groupes chimiques, tandis que le modèle GPR (Gaussian Process Regression) est principalement basé sur les groupes Joback. Les deux méthodologies récentes DLMO (Deep Learning Mixing Operator) et PIGNN (Physics-Informed Graph Neural Network) sont basées sur des algorithmes plus sophistiqués. La comparaison complète et les différents tests montrent une capacité prédictive très robuste du modèle d'apprentissage multimodal que nous venons de proposer (Figure 2).

This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program, (BUILDING A LOW-CARBON, CLIMATE RESILIENT FUTURE: SECURE, CLEAN AND EFFICIENT ENERGY) under Grant Agreement No 101006744. The content presented in this document represents the views of the authors, and the European Commission has no liability in respect of the content.

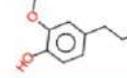
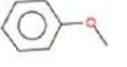
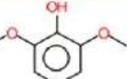
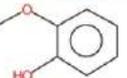
MOTS-CLES DU THEME

Intelligence Artificielle, Mesure, analyse de données

RÉFÉRENCES

- Schweidtmann, A. M.; Rittig, J. G.; König, A.; Grohe, M.; Mitsos, A.; Dahmen, M. Graph Neural Networks for Prediction of Fuel Ignition Quality. *Energy Fuels* 2020, 34 (9), 11395-11407.
- Vom Lehn, F.; Brosius, B.; Broda, R.; Cai, L.; Pitsch, H. Using Machine Learning with Target-Specific Feature Sets for Structure-Property Relationship Modeling of Octane Numbers and Octane Sensitivity. *Fuel* 2020, 281, 118772.
- Li, R.; Herreros, J. M.; Tsolakis, A.; Yang, W. Machine Learning Regression Based Group Contribution Method for Cetane and Octane Numbers Prediction of Pure Fuel Compounds and Mixtures. *Fuel* 2020, 280, 118589.
- Kuzhagaliyeva, N.; Horváth, S.; Williams, J.; Nicolle, A.; Sarathy, S. M. Artificial Intelligence-Driven Design of Fuel Mixtures. *Commun Chem* 2022, 5 (1), 111.
- Kim, Y.; Cho, J.; Naser, N.; Kumar, S.; Jeong, K.; McCormick, R. L.; St. John, P. C.; Kim, S. Physics-Informed Graph Neural Networks for Predicting Cetane Number with Systematic Data Quality Analysis. *Proceedings of the Combustion Institute* 2023, 39 (4), 4969-4978.
- Moriwaki, H.; Tian, Y.-S.; Kawashita, N.; Takagi, T. Mordred: A Molecular Descriptor Calculator. *J Cheminform* 2018, 10 (1).

Tableau 1 : Exemple de molécules présentes dans la bio-huile

Nom	Structure
Propane, 2,2-diméthoxy	
Phénol, 2-méthoxy-4-propyle	
Anisole	
Phénol, 2,6-diméthoxy	
o-Guaiacol	
p-Crésol	

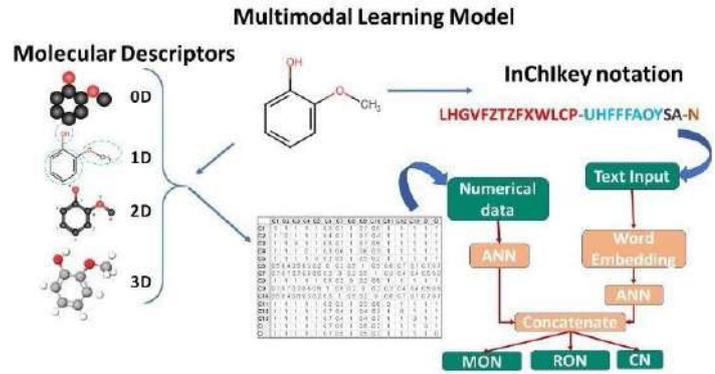


Figure 1: Architecture du modèle d'apprentissage

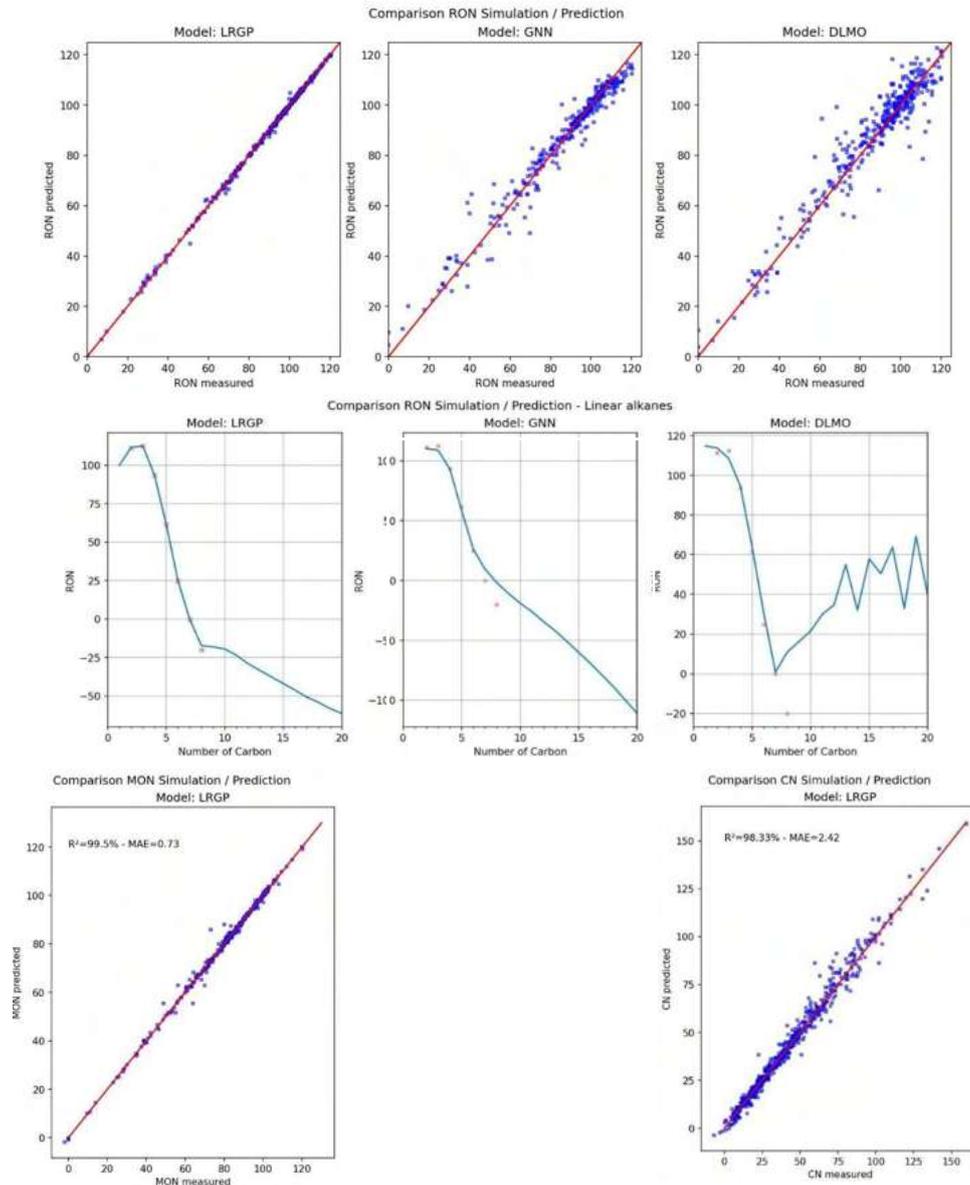


Figure 2 : Différentes comparaisons expériences/estimations.

Un réseau de neurones informé par la physique pour résoudre les bilans de population

Grégory BANA¹, Fabrice LAMADIE¹, Sophie CHARTON¹, Didier LUCOR², et Nida SHEIBAT-OTHMAN³

¹CEA, DES, ISEC, DMRC, Université de Montpellier

²Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Sciences du Numérique

³Université Claude Bernard Lyon 1, LAGEPP, CNRS

gregory.bana@cea.fr

RESUME

Comme ils déterminent le temps de séjour, le mélange et l'efficacité du transfert de masse dans les processus d'extraction par solvant, les phénomènes de rupture et de coalescence dans la phase dispersée sont essentiels à prendre en compte dans les approches de modélisation. Actuellement, la modélisation des écoulements liquide-liquide est basée sur la solution des équations de bilan de population qui nécessitent la connaissance des taux de rupture et de coalescence des particules (comme ceux données par Coualaloglou A et Tavlarides L, 1977). Comme il s'agit de fonctions complexes de l'écoulement et des propriétés physico-chimiques des fluides, les modèles existants sont basés sur des paramètres empiriques dérivés par méthode inverse des distributions expérimentales de la taille des gouttes (DSD), ces dernières étant déterminées par l'acquisition et le traitement d'images in situ ou par des caractérisations hors ligne. Lorsque les propriétés des fluides changent sur une plus grande échelle, ces paramètres doivent être ré-identifiés et la détermination des bons paramètres peut s'avérer difficile. Les modèles obtenus ne sont donc prédictifs que sur une plage spécifique.

Les paramètres empiriques sont généralement identifiés à partir des données expérimentales en utilisant des méthodes d'optimisation conventionnelles (méthodes de Newton, etc.). Dans cette communication, une méthode alternative pour retrouver les paramètres est présentée, basée sur les réseaux de neurones informés par la physique (PINNs) (Raissi M et al., 2019). Ces réseaux ont la particularité de pouvoir intégrer la connaissance des lois physiques régissant l'ensemble des données dans le processus d'apprentissage et, pour cette raison, sont particulièrement efficaces pour résoudre des problèmes qui peuvent être décrits par des équations physiques. En effet, en couplant les équations physiques et les données au moment de l'apprentissage ils sont capables d'identifier les paramètres empiriques dans les équations ce qui permet d'obtenir un modèle prédictif.

Une comparaison de la nouvelle approche a été faite avec l'optimisation numérique conventionnelle (Castellano S et al., 2018). L'évaluation a d'abord été faite sur des données numériques, puis un grand nombre de nouvelles expériences d'émulsions huile dans l'eau et eau dans huile a été réalisé avec différentes viscosités de fluide, tension de surface et à plusieurs fractions volumiques. Les paramètres empiriques ont été ensuite identifiés avec les méthodes standards et l'approche PINNs pour comparaison. Cette dernière donne des résultats remarquables en évitant les problèmes courants tels que la convergence locale. En particulier, le réseau semble converger systématiquement et efficacement vers le minimum global de la fonction à minimiser, quelle que soit la solution initiale choisie.

MOTS-CLES DU THEME

Simulation procédés, intelligence artificielle, analyse de données.

MOTS-CLES LIBRES

Bilans de population, Réseau de neurones informés par la physique, Emulsions liquide-liquide, Identification de paramètres empiriques, Rupture et coalescence de gouttes.

FIGURES

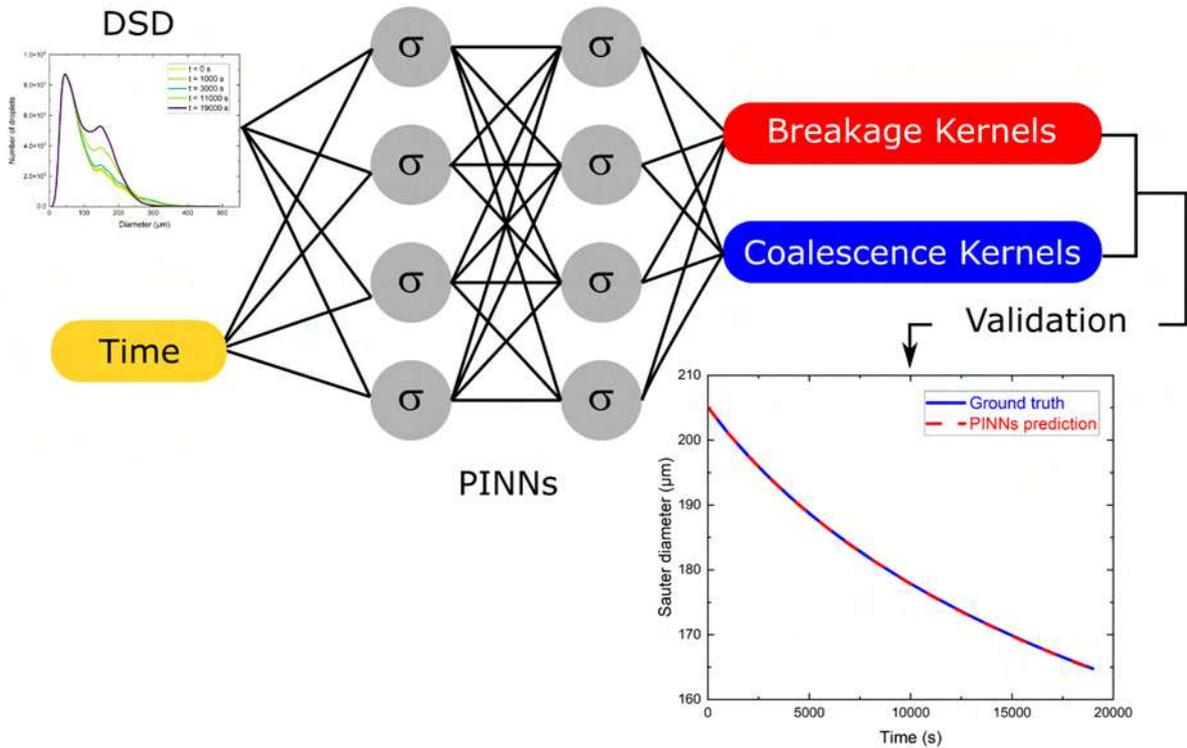


Fig. 1. Cadre général pour l'identification des paramètres empiriques dans les bilans de population de gouttes avec un réseau PINN.

REFERENCES

Castellano, S., Sheibat-Othman, N., Marchisio, D., Buffo, A., Charton, S., 2018. Description of droplet coalescence and breakup in emulsions through a homogeneous population balance model. *Chemical Engineering Journal* 354, 1197–1207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.176>

Coulaloglou, C.A., Tavlarides, L.L., 1977. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science* 32, 1289–1297. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(77\)85023-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)85023-9)

Raissi, M., Perdikaris, P., Karniadakis, G.E., 2019. Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations. *Journal of Computational Physics* 378, 686–707. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.10.045>

Analyse des propriétés statistiques de structures de procédés digitalisés pour l'aide à la synthèse de procédés

Jean-Marc COMMENGE¹ et Andres PINA-MARTINEZ¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, France

jean-marc.commenge@univ-lorraine.fr

RESUME

La transition énergétique nécessite non seulement de repenser certains de nos procédés de transformation de la matière et de l'énergie pour les adapter à un fonctionnement plus durable (intrants biosourcés, intermittence, gestion de la variabilité) mais aussi de créer de nouveaux procédés plus agiles et totalement intégrés (production décentralisée, ateliers modulaires, structures dynamiques). Ce travail de (re-)conception porte à la fois sur les opérations unitaires impliquées (nouvelles technologies, unités multifonctionnelles) et sur les structures de procédés elles-mêmes, augmentant le besoin de méthodes de synthèse de procédés, rapides voire automatiques (Montastruc, L en 2019). Ces méthodes de synthèse ont considérablement évolué depuis la conception basée sur des heuristiques jusqu'à l'optimisation par programmation mathématique (MINLP) et les approches ab-initio : ces dernières, en réduisant l'influence des connaissances antérieures et des biais cognitifs des experts, permettent d'élargir la gamme des structures proposées, mais peuvent être exigeantes en ressources pour converger vers des structures réalisables et globalement optimales (Wang, L en 2015; Neveux, T en 2018 ; Nabil, T en 2022).

Afin d'aider ces méthodes de synthèse de procédés, une base de données de schémas de procédés digitalisés a été constituée. Elle contient les propriétés structurelles de plus de 1100 schémas de procédés issus de plus de 400 articles scientifiques récents : types et nombres d'opérations unitaires parmi 23 catégories (réacteur, distillation, échangeur, absorbeur, mélangeur, diviseur, compresseur, etc.), matrice d'incidence complète du graphe de procédé, espèces chimiques, référence et métadonnées complémentaires. Ces structures vont du simple courant jusqu'aux procédés de conversion Power-to-X et aux bioraffineries comprenant 70 unités, en passant par les séquences de distillation et les procédés classiques tels que le reformage du méthane, la synthèse de méthanol et d'ammoniac, les cycles thermodynamiques, la capture de dioxyde de carbone, etc.

L'exploitation d'une telle base de données peut prendre différentes formes en fonction de l'objectif visé et du contexte. La diversité des structures qu'elle contient permet notamment de :

- Vérifier rapidement l'existence de travaux antérieurs sur une structure de procédé particulière (ou des structures similaires), à la manière d'un moteur de recherche,
- Piocher des exemples de structures, en lien avec des espèces chimiques d'intérêt, pour inspirer de nouveaux développements, ou mettre à l'épreuve une nouvelle méthode de synthèse,
- Optimiser une structure existante en identifiant des structures candidates proches mais potentiellement plus performantes,
- Chercher l'ensemble des agencements réalisables à partir d'un parc d'équipements fini (usine modulaire),
- Tester la versatilité et la flexibilité d'une structure en recensant l'ensemble des travaux antérieurs et en observant la diversité des espèces chimiques impliquées,
- Identifier les structures intermédiaires de transition lors de la conversion ou du retrofit d'un procédé.

Dans le cadre plus spécifique d'une démarche ouverte de synthèse de procédés, notamment avec des approches génératives ou ab-initio, une telle base de données permet de sélectionner des structures d'initialisation possédant des propriétés de centralité utiles pour accélérer la convergence, élargir le champ des possibles ouensemencer la population avec des structures a priori pertinentes. L'ensemble des structures disponibles permet également d'extraire des connaissances, des heuristiques et des règles de bonne pratique utiles pour guider les méthodes génératives, tester la cohérence/pertinence de leurs propositions avant simulation fine et détecter d'éventuelles erreurs de deuxième ordre difficilement détectables.

Cette étude vise à présenter les informations immédiatement accessibles par l'analyse statistique des propriétés des structures de procédés disponibles dans la base de données, et leur valorisation potentielle. Ainsi, la distribution en fonction du nombre d'entrées et de sorties des procédés met en évidence l'asymétrie de la population et le poids dominant des structures séparatives (Fig. 1, gauche) : par exemple, la base contient dix fois plus de procédés à 2 entrées et 4 sorties que de procédés à 4 entrées et 2 sorties. La distribution des structures en fonction du nombre de courants et d'unités démontre l'importance du degré moyen des unités comme propriété significative (Fig. 1, droite) : le degré d'une unité, qu'il soit calculé au sens d'un graphe de procédé orienté ou non-orienté, est un critère discriminant pour juger de la cohérence d'une structure issue d'une méthode générative. L'analyse des séquences d'unités donne accès aux probabilités de liens orientés entre différents types d'opérations unitaires : la sous-représentation et la sur-représentation de certaines séquences mettent en lumière des heuristiques et des règles de design, d'apparence évidente pour un ingénieur en Génie des Procédés, mais qu'une approche générative mériterait de connaître pour gagner en efficacité.

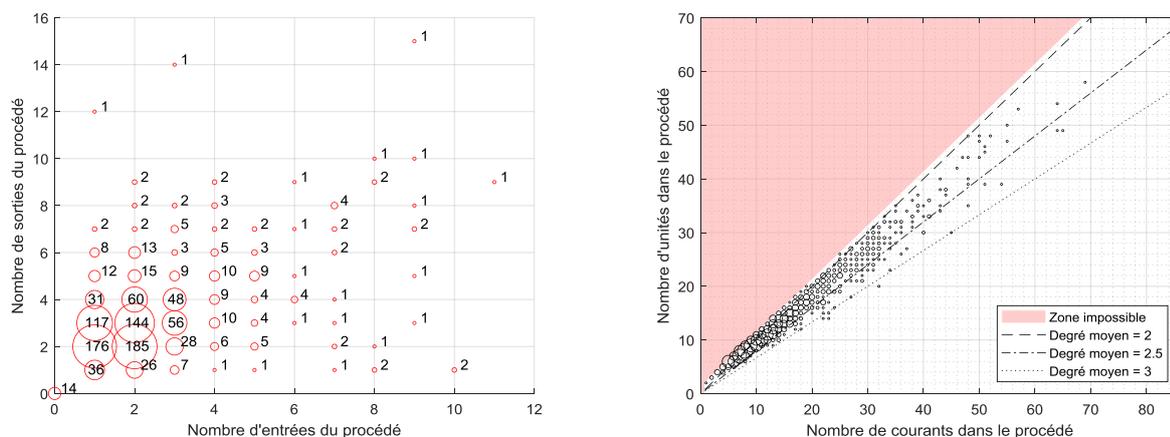


Fig. 1. Distribution de la population des procédés de la base en fonction du nombre d'entrées et de sorties du procédé (gauche), et en fonction du nombre de courants et d'unités du procédé (droite).

Ce travail présentera la base de données des schémas numérisés, les principales caractéristiques de leurs distributions statistiques et leur valorisation potentielle pour l'amélioration des méthodes génératives de structures de procédés.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation de procédés, digitalisation.

MOTS-CLES LIBRES

Synthèse de procédés, méthodes génératives, flowsheet mining, fouille de données, Process Systems Engineering.

REFERENCES

Montastruc, L., Belletante, S., Pagot, A., Négny, S. and Raynal, L., 2019, From conceptual design to process design optimization: a review on flowsheet synthesis, *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles* 74:80, <http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2019048>

Nabil, T., Commenge, J.M. and Neveux, T., 2022, Generative Approaches for the Synthesis of Process Structures, *PSE 2021+ – The 14th International Symposium on Process Systems Engineering*, Kyoto, Japan

Neveux, T., 2018, Ab-initio process synthesis using evolutionary programming, *Chemical Engineering Science* 185:209-221, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.015>

Wang, L., Voll, P., Lampe, M., Yang, Y. and Bardow, A., 2015, Superstructure-free synthesis and optimization of thermal power plants, *Energy* 91:700-711, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.068>

Synthèse de cycles à CO₂ supercritique par programmation évolutionnaire

Antonio ROCHA AZEVEDO^{1,2}, Valentin LOUBIÈRE², Romain PRIVAT¹, Thibaut NEVEUX³ et Jean-Marc COMMENGE¹

¹Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Réactions et Génie de Procédés, France

²Département MFEE, EDF R&D, France

³Département LNHE, EDF R&D, France

antonio.rocha-azevedo@edf.fr

RESUME

La synthèse de procédés regroupe l'ensemble des méthodes d'aide à la conception optimale de procédés, comprenant en particulier la détermination de (i) la structure du procédé (le choix des opérations unitaires et leur agencement dans une structure) et (ii) les dimensions et conditions opératoires des équipements impliqués. Bien que cette deuxième étape puisse être résolue indépendamment pour une structure donnée avec des méthodes d'optimisation, la définition de la structure elle-même est une tâche complexe, et l'identification de la structure optimale reste un problème ouvert. Dans la majorité des cas, l'ingénieur restreint son analyse à un ensemble de structures possibles, proposées sur la base des connaissances préalables de l'application (des heuristiques). Pourtant, cette approche peut être inefficace pour des procédés innovants, pour lesquels peu d'heuristiques sont connues en amont. De plus, elle peut amener l'ingénieur à laisser de côté des structures plus performantes mais moins intuitives.

Dans ce cadre, le présent travail explore l'utilisation d'un algorithme de programmation évolutionnaire pour la conception de procédés (déterminant à la fois leurs structures et leurs conditions optimales) issu de la méthode *ab-initio* décrite par Neveux, T. *et al.* en 2022. Cet algorithme ne repose pas sur des heuristiques : il ne requiert que la définition des équipements disponibles pour la synthèse. En partant d'un ensemble (population) de schémas de procédés, la méthode applique des opérations de mutation (ajout d'équipement, suppression d'équipement, et permutation de courants matière) pour générer de nouvelles structures. Ces structures sont ensuite optimisées par un simulateur, et viennent remplacer les procédés les moins performants de la population, reproduisant ainsi la sélection naturelle. Cette procédure est répétée itérativement, faisant évoluer les structures dans la population.

Le but de ce travail est alors d'employer cette méthode dans le cadre d'une application de complexité industrielle, afin d'identifier ses points forts, ses faiblesses et ses difficultés de mise en œuvre, et la mettre à l'épreuve par comparaison avec des heuristiques et des résultats validés. Les cycles thermodynamiques de Brayton à CO₂ supercritique sont sélectionnés comme application d'intérêt, les résultats pouvant être comparés avec ceux issus d'une optimisation superstructurelle réalisée par Zhao, Q. *et al.* en 2023. La méthode est appliquée séparément pour deux objectifs : la maximisation du rendement du cycle et la minimisation du coût actualisé de l'électricité (LCOE).

Alors que la méthode réussit à générer des procédés améliorant le cycle moteur de Brayton de base par l'implémentation d'heuristiques couramment employées (intégration énergétique, resurchauffes, *intercooling*), elle peut avoir du mal à « raffiner » la structure optimale. En général, les schémas générés contiennent des équipements superflus, identifiés par l'optimisation (p. ex., si une turbine présente dans la structure n'est pas pertinente, l'optimisation rendra son taux de détente égal à zéro). Néanmoins, ce type d'approche pourrait être particulièrement utile dans le cadre d'applications innovantes, pour lesquelles peu d'heuristiques sont connues a priori, afin de donner des intuitions et des points de départ à l'ingénieur.

MOTS-CLES DU THEME

modélisation, simulation procédés, innovation

MOTS-CLES LIBRES

optimisation, méthode évolutionnaire, CO₂ supercritique, cycle thermodynamique, synthèse de procédés.

RÉFÉRENCES

Neveux, T., Addis, B., Castel, C., Piccialli, V., et Favre, E. A comparison of process synthesis approaches for multistage separation processes by gas permeation. *Computer Aided Chemical Engineering* 51:685-690, 2022, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95879-0.50115-6>.

Zhao, Q., Mecheri, M., Neveux, T., Privat, R., Jaubert, J.-N., et Le Moullec, Y. Search for the Optimal Design of a Supercritical-CO₂ Brayton Power Cycle from a Superstructure-Based Approach Implemented in a Commercial Simulation Software. *Energies* 16(14), 2023, <https://doi.org/10.3390/en16145470>.

Optimisation des photobioréacteurs solaires par la commande prédictive à base de modèle : étude en simulation et expérimentation

Mariana TITICA,¹ Joris SEBILLE-MEILLEROUX¹, Emmanuel DECHANDOL¹, Stéphane GRIEU² et
Jérémy PRUVOST¹

¹GEPEA UMR 6144 CNRS Nantes Université, France

²PROMES-CNRS UPR 8521, Pays Université Perpignan Via Domitia

mariana.titica@univ-nantes.fr
37, Boulevard de l'Université
CRTT, 44 600 Saint-Nazaire

RESUME

Les microalgues sont des organismes microscopiques qui possèdent la capacité d'utiliser le dioxyde de carbone, ainsi que l'énergie solaire pour leur croissance, et de produire des composés d'intérêt. Leur culture dans des photobioréacteurs permet de profiter de la lumière solaire comme source d'énergie, ce qui en fait une approche prometteuse pour répondre aux défis d'une politique industrielle durable.

Cependant, la culture solaire des microalgues est influencée par les variations climatiques, ce qui peut affecter la croissance cellulaire et donc la production de biomasse. Pour pallier ces variations et optimiser les performances du procédé, nous avons mis en place une stratégie de contrôle prédictif. Cette stratégie couple modèle dynamique de la culture de microalgues en photobioréacteur, algorithme de commande et modèle de prédiction des conditions météorologiques, permettant ainsi d'anticiper les variations climatiques et d'ajuster les conditions de culture en conséquence, dans le but d'améliorer la stabilité et la productivité du photobioréacteur.

Nous présentons le modèle dynamique qui servira de base à l'étude des différentes stratégies de contrôle et d'optimisation. Ce modèle global est constitué de plusieurs composantes interdépendantes : une composante chimique et biologique décrivant la croissance des microalgues dans des conditions de lumière solaire variable, une composante radiative décrivant la façon dont la lumière pénètre dans le milieu de culture, et une composante thermique.

Ensuite, nous introduisons le problème de commande en distinguant plusieurs stratégies classées par ordre croissant de complexité. Des scénarios d'ensoleillement typiques pour la région de Nantes sont définis à partir de données météorologiques. Une étude en simulation permettra d'explorer de différentes stratégies pour l'optimisation de la production de biomasse, y compris l'optimisation prédictive basée sur des modèles (MPC). La prédiction de la croissance nécessite de connaître les conditions météorologiques, ce qui nous a amené à développer un modèle de prédiction météorologique, à l'échelle locale. Ce modèle inclut l'irradiance solaire colimatée et diffuse, la température et la vitesse du vent, et se base sur des données historiques d'une année pour l'apprentissage et d'une autre année pour la validation, choisies entre 2014 et 2021.

En fin, nous présenterons l'implémentation expérimentale du contrôle prédictif et de la prédiction météorologique, en comparaison avec une stratégie basique à taux dilution constant, prise comme

témoin. L'expérimentation a été réalisée simultanément sur deux réacteurs presque identiques situés sur la plateforme AlgoSolis à Saint-Nazaire, sur une période d'un mois.

allant jusqu'à l'implémentation expérimentale à l'échelle pilote, sur la Plateforme [AlgoSolis R&D Facility](http://www.algosolis.fr) d'une stratégie d'optimisation prédictive à base de modèle, faisant intervenir un modèle LSTM de prédiction fine de la météorologie

MOTS-CLES DU THEME

modélisation, simulation procédé, mesure, digitalization

MOTS-CLES LIBRES

photobioréacteur, procédé solaire, commande prédictive à base de modèle, optimisation, implémentation expérimentale, microalgae

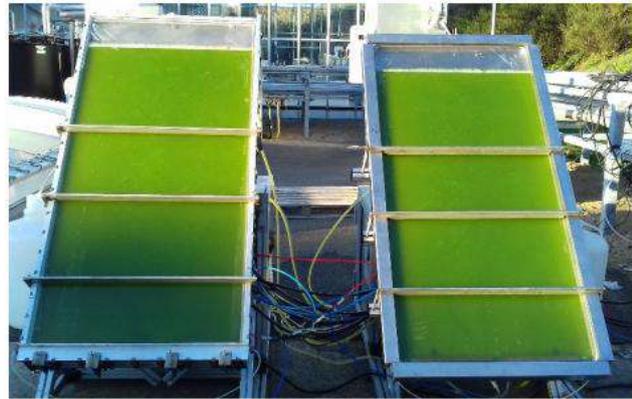
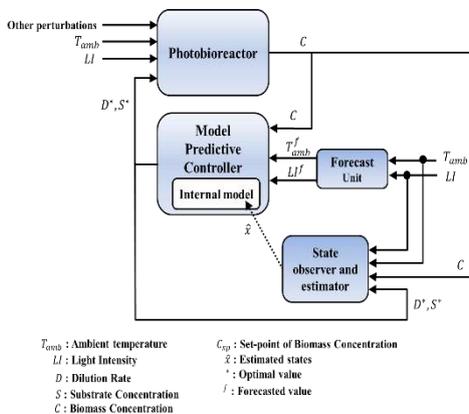


Figure 1 : Structure de la commande prédictive

(b) Photobioréacteurs d'étude sur la Plateforme AlgoSolis (www.algosolis.fr)

RÉFÉRENCES

Sebile-Meilleroux, Joris, Modélisation, optimisation et contrôle avancé des photobioréacteurs pour la production à grande échelle de microalgues. Thèse de Doctorat. Nantes Université, 2023.

Sebile-Meilleroux, J.; Titica, M.; Pruvost, J., Dynamic optimization of closed photobioreactors in solar conditions. A simulation study, 24th International Conference on System Theory, Control and Computing (ICSTCC), IEEE, Sinaia, Romania, 2020, 582–587.

Simulation multi-échelle de procédés pour la décarbonation : du CO₂ Lab à la centrale à cycle combiné bas-carbone

Olivier Authier¹, Mohamed Kanniche¹, Nicolas Jourdan¹, Franchine Ni¹, Nicolas Dos-Santos¹ et Patrick Morilhat¹

¹EDF R&D, France

olivier.authier@edf.fr

RESUME

Les technologies de Captage et Stockage du CO₂ (CSC) figurent parmi les technologies stratégiques « zéro net » de l'Union européenne (UE) pour réaliser les objectifs de neutralité climatique et soutenir la transition vers un système énergétique décarboné. La demande de services CSC devrait augmenter, passant de 50 millions de tonnes par an en 2030 à 450 millions de tonnes par an d'ici à 2050, avec une incitation croissante découlant des politiques publiques et du prix du CO₂ dans le système d'échange de quotas d'émission de l'UE. Au niveau mondial, le thermique décarboné est également présent dans le mix énergétique à l'horizon 2050 des principales études prospectives. L'augmentation prévue de la demande pour ces technologies souligne les défis associés à leur déploiement à grande échelle, notamment en termes de coûts, d'efficacité énergétique et d'infrastructures nécessaires.

A ce jour, le procédé de captage de CO₂ en postcombustion par absorption chimique est le plus mature pour capter le CO₂ des fumées, notamment dans les installations existantes (rétrofit) et s'adapte à une diversité de fumées produites par les filières industrielles (variabilité de la pression partielle en CO₂ et des substances polluantes). Des procédés de captage alternatifs et moins matures sont également à l'étude, comme l'adsorption, la cryogénie, les membranes et l'électrochimie. Dans le même temps, les technologies à émission négative comme le DAC (Direct Air Capture) suivent un développement dynamique, mais présentent encore de multiples incertitudes technico-économiques.

Le Groupe EDF est mobilisé pour construire un nouveau modèle énergétique moins émetteur de CO₂ et a pris l'engagement de contribuer à l'atteinte de la neutralité carbone. Les technologies CSC sont parmi les leviers du thermique décarboné pour le secteur électrique et les secteurs industriels dont il est difficile de réduire les émissions de procédé liées aux réactifs carbonés, par exemple la fabrication de ciment ou la métallurgie. EDF bénéficie d'un retour d'expérience dans le secteur électrique à l'échelle d'un pilote de captage (1 tCO₂/h) testé à la centrale thermique du Havre. Des études sont également menées sur les nouvelles technologies de compensation carbone comme le DAC.

L'objectif principal est de développer et d'intégrer des technologies efficaces et économiquement viables pour le secteur électrique et les industries à fortes émissions. Ceci inclut l'étude et la maîtrise des technologies en postcombustion, l'exploration des procédés alternatifs moins matures, et la valorisation des technologies à émission négative. Pour la conception, le dimensionnement et l'étude technico-économique de ces procédés, EDF R&D réalise les études de faisabilité avec les logiciels de simulation de procédés d'*AspenTech* (*Aspen Plus*, *Aspen Adsorption*, *Aspen Process Economic Analyzer*) utilisés dans un large éventail de domaines du laboratoire au projet industriel :

- La conception et le dimensionnement des modules R&D du CO₂ Lab à Chatou mis en service en 2024 : module d'absorption chimique pour le captage dans l'industrie ; module d'adsorption pour la compensation carbone DAC
- La conception, le dimensionnement et l'estimation technico-économique des technologies DAC intégrées dans un système bas-carbone

- Le dimensionnement et l'estimation technico-économique de procédés de captage de CO₂ pour l'industrie : absorption chimique (études industrielles pour la fabrication de ciment et la métallurgie), cryogénie (étude industrielle pour la fabrication de ciment), adsorption (étude industrielle pour la construction aéronautique)
- Le dimensionnement et l'estimation technico-économique d'une centrale électrique à cycle combiné au gaz naturel à émissions directes nulles avec captage de CO₂ par absorption chimique

L'expertise R&D en matière de simulation numérique de procédés innovants s'accompagne d'un effort continu dans des contextes industriels variés, en vue de maximiser l'efficacité et la viabilité économique des procédés (Fig. 1). Elle est ainsi renforcée par :

- Le développement, la vérification et la validation des sous-modèles utilisés pour assurer le calcul des grandeurs d'intérêt dans le champ d'utilisation visé : modèles thermodynamiques des produits chimiques en phase gaz/liquide/solide, propriétés physicochimiques (viscosité, tension de surface, etc.), opérations unitaires (ballon flash, colonne de séparation, échangeur de chaleur, pompe, compresseur, turbine, etc.), bases de coût à partir du dimensionnement mécanique
- Le changement d'échelle en identifiant les phénomènes physiques dominants pour maîtriser les performances et le dimensionnement des composants principaux pour des capacités de captage variables
- L'intégration des procédés sur site existant, pour la fourniture de l'énergie bas-carbone nécessaire à leur exploitation, le traitement en amont des polluants susceptibles d'interagir dans les procédés et l'identification des meilleures technologies selon l'application, en support au rôle d'ensemblier d'EDF

L'étude de procédés innovants, ainsi que le développement de technologies à émission négative comme le DAC, offrent des perspectives pour compléter le portefeuille de solutions visant à atteindre les objectifs de neutralité carbone. Ce travail souligne l'importance de poursuivre la R&D dans ce domaine, pour surmonter les obstacles technologiques et économiques.



Fig. 1. Exploitation et valorisation des résultats

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédés, innovation

MOTS-CLES LIBRES

Décarbonation, captage CO₂

Technologie de Procédés Analytique : applications pour les bio-industries

Vincent DUMOUILLA¹, Baptiste BOIT¹ et Claude-Gilles DUSSAP²

¹*Biotechnology and Process Development, Roquette Frères, France*

²*Axe GePEB, Institut Pascal UMR6602, UCA, France*

vincent.dumouilla@roquette.com

RESUME

Optimiser les procédés, garantir la qualité et la sécurité des produits sont des enjeux majeurs pour les bio-industries. À ce titre, la société Roquette, producteur majeur d'ingrédients d'origine végétale, utilise de nombreux contrôles analytiques physico-chimiques tout au long de ses procédés de fabrication pour garantir les spécificités du produit et pour optimiser les paramètres critiques de conduite du procédé.

Aujourd'hui, ces mesures analytiques sont le plus souvent effectuées dans des laboratoires d'analyses dédiés, à l'écart du procédé (off-line), augmentant sensiblement le temps de réaction pour venir corriger les éventuelles déviations du procédé.

Ce travail s'inscrit dans la vision de la société Roquette d'optimiser ses procédés en utilisant les nouvelles technologies de capteur en ligne ; pour déterminer, en temps réel, les différents critères nécessaires à la conformité du produit (Critical Quality Attributes) dans le but d'agir directement sur les paramètres critiques du procédé de fabrication (Critical Process Parameters) tel que : débits, pression, température, temps de séjour. Les critères qualités étant déterminés à l'aide de modèles de connaissances ou de façon purement empirique en utilisant les données spectroscopiques pour les corrélés aux mesures physico-chimiques analytiques.

Les techniques spectroscopiques IR, NIR, RMN, Raman et de fluorescence sont largement utilisées pour assurer le contrôle qualité et sont reconnues pour être des outils suffisamment robustes. Les instruments actuels sont capables d'être installés en ligne directement dans le procédé permettant une mesure directe, représentative du procédé ; à l'instar des matériels de laboratoire destinés à une utilisation ex situ. Bien que la mise en œuvre de ces technologies à l'échelle du laboratoire soit maîtrisée, le transfert de cette technologie vers l'échelle industrielle impose de nouvelles contraintes techniques cela étant mis en exergue par Dumouilla.V & Dussap C.G. en 2022.

De plus, les méthodes de traitement des données (Chimio métrie, IA, ML) sont actuellement facilement accessibles (Python) et peuvent être implantées dans des architectures digitales industrielles, notamment grâce aux méthodes de stockage des données (data lake, cloud computing).

Dans ce travail nous montrerons plusieurs applications industrielles des différentes technologies susmentionnées. L'une concernera la mesure du dextrose équivalent (DE) par spectroscopie Raman lors de l'hydrolyse de l'amidon breveté par Bergmann E et al en 2017. La seconde concerne le suivi d'une réaction d'épimérisation d'hydrates de carbones décrite par Dumouilla.V & Dussap C.G. en 2021. Puis l'application de la spectroscopie NIR pour le suivi d'une réaction chimique sera introduite. Enfin des mesures préliminaires de spectroscopie de fluorescence sur des procédés fermentaires seront présentées.

La mise en situation industrielle ainsi que les difficultés associées à l'implantation de tel capteurs seront mentionnées. Les méthodes de traitement de la donnée permettant de déterminer les paramètres clés seront également discutées.

Le développement des capteurs et des méthodes de traitement de la donnée pour effectuer la digitalisation des procédés est indispensable compte tenu du fort potentiel d'applications industrielles pour les milieux biologiques. Ceci ouvrira la porte à la création de jumeaux numériques robustes alimentés par des données recueillies en temps réel. Finalement, la technologie de procédés analytiques (PAT) est un outil prometteur qui permettra d'accélérer la transformation vers l'usine du futur pour les bio-industries.

MOTS-CLES DU THEME

Process analytical technology (PAT), Usine du future, Analyse de données.

MOTS-CLES LIBRES

Spectroscopie en ligne, bioraffinerie, control de procédé

FIGURES

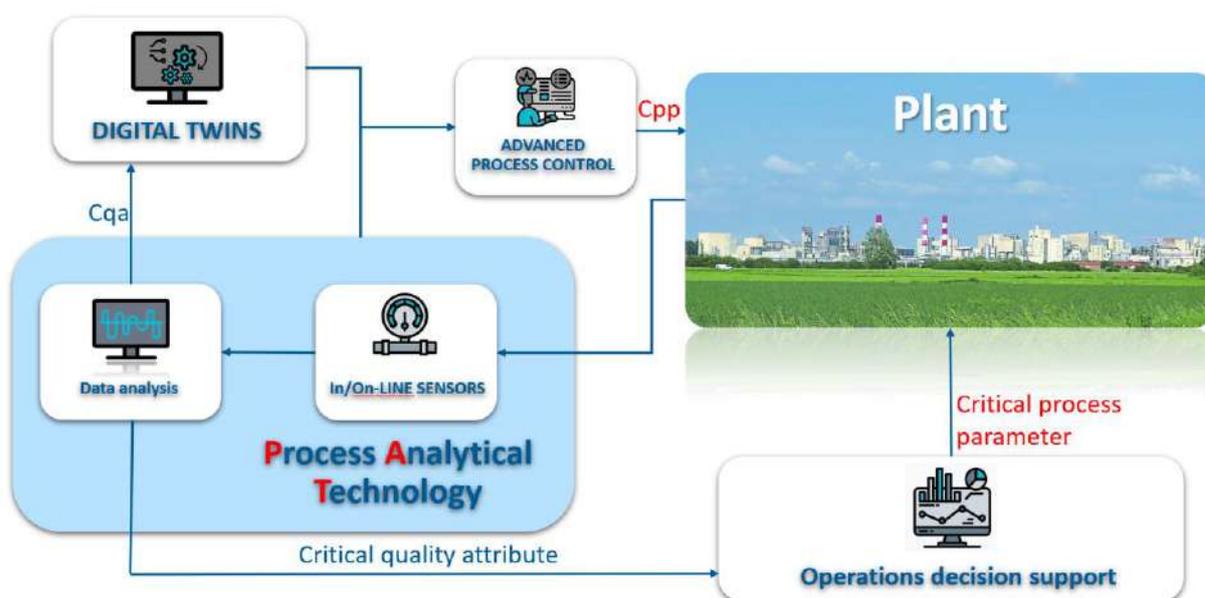


Fig. 1. Process Analytical Technologie dans la digitalisation des procédés

REFERENCES

Bergmann, E. ; Baritoux, J.C. ; Boit B. ; Lecocq, A. ; Rebuffel, V. ; Toure, O. ; Ibert, M. 2017. Method for determining a degree of polymerisation of a polymer, *Patent WO2019129982, CEA, Roquette Frères*

Dumouilla, V., & Dussap, C. G. 2021. Online analysis of D-glucose and D-mannose aqueous mixtures using Raman spectroscopy: an in silico and experimental approach. *In Bioengineered* (Vol. 12, Issue 1, pp. 4420–4431), <https://doi.org/10.1080/21655979.2021.1955550>

Dumouilla, V., & Dussap, C.-G. 2022. Raman spectroscopy-based imaging in the food industry. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 391–420), *Elsevier*, <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91158-0.00010-7>

Recyclage du PET : Compréhension du rôle des impuretés sur le procédé de cristallisation du monomère BHET

Pedro RACHED^{1,2}, Irma LIASCUKIENE², David CHICHE¹, Guillaume BLANCKE¹, François PUEL²

¹IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

²Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 91190, Gif-sur-Yvette, France

pedro.de-oliveira-abi-rached@ifpen.fr

RESUME

Dans un objectif de recyclage, le polyéthylène téréphtalate (PET) est dépolymérisé par glycolyse avec de l'éthylène glycol (EG). Il est décomposé en son monomère constitutif (bis(2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET)), dont la cristallisation peut mener à des distributions irrégulières de taille de cristaux (DTC) selon les conditions de cristallisation. Dans certains cas, les lots de BHET peuvent être contaminés par certaines impuretés. L'élimination de ces impuretés est importante pour garantir que le PET repolymérisé présente de bonnes propriétés et puisse être utilisé pour des applications alimentaires [Huang, J *et al.*, 2021].

La cristallisation en solution est une méthode de purification qui consiste à séparer le composé d'intérêt des impuretés en fonction de leur concentration dans un solvant donné. Un des avantages de cette opération de purification est la maîtrise de la DTC. La cristallisation dans l'eau du BHET issu de la dépolymérisation PET est ainsi une méthode appropriée de purification et de mise en forme à l'état solide de ce monomère. L'optimisation de la DTC est importante pour le bon déroulement des étapes situées en aval de la cristallisation [Liu, F *et al.*, 2022].

La présence d'impuretés peut influencer la cristallisation en altérant la solubilité du composé d'intérêt, et en modifiant la cinétique des mécanismes de nucléation et de croissance, pouvant ainsi impacter le faciès et la taille des cristaux finaux [Sangwal, K *et al.*, 1993]. Quelques études présentent l'effet des différents solvants et conditions opératoires sur la cristallisation du BHET [Huang, J *et al.*, 2021 ; Yuan, P *et al.*, 2021]. En revanche, l'impact des impuretés est inconnu. L'objectif est ainsi d'étudier l'effet d'impuretés par une double approche expérimentale et de simulation par bilan de population, dans le cas d'une opération discontinue par refroidissement. Les données expérimentales recueillies permettront d'ajuster les paramètres des équations cinétiques de nucléation et de croissance.

La mise en œuvre expérimentale pour acquérir des données a consisté à développer un suivi *in-situ* en temps réel (i) de l'évolution temporelle de la concentration du BHET en solution, et (ii) de la taille des cristaux de BHET tout au long de la cristallisation. Une sonde de réflexion totale atténuée couplée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR) est utilisée pour le suivi de la concentration du BHET en phase liquide. La sonde immergée dans le cristalliseur (cf. Fig. 1) et le spectromètre IR utilisé permettent l'acquisition de spectres IR toutes les ~90 secondes. Des prélèvements de solution ont été analysés par chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur ultraviolet (HPLC-UV) afin de valider un modèle d'étalonnage. Un exemple d'évolution des spectres IR collectés au cours d'un essai de cristallisation est présenté en Fig. 2. Il est également possible d'identifier sur le spectre certaines bandes d'absorption IR caractéristiques associées à la molécule de BHET. Le suivi de la taille des cristaux est en cours de développement.

La synthèse d'impuretés spécifiques est nécessaire. Des voies appropriées de synthèse sont en cours de développement. Les impuretés synthétisées seront mélangées avec du BHET pur pour produire des charges de compositions variées.

La modélisation de la cristallisation a été réalisée par bilan de population couplé à un bilan de matière (cf. Tableau 1). La discrétisation spatiale de l'équation de bilan de population (PBE) est effectuée par différences finies. La discrétisation temporelle est assurée par un solveur à pas de temps variable. Des simulations de cristallisation discontinue sont réalisées au moyen d'une PBE monodimensionnelle (suivant la longueur L des cristaux) et en considérant une croissance cristalline indépendante de la taille des cristaux.

La communication présentera la méthodologie mise en œuvre et discutera des résultats expérimentaux et de simulation.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données - process analytical technology - modélisation, simulation procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Recyclage chimique des plastiques - cristallisation - économie circulaire - chimiométrie - bilan de population.

FIGURES

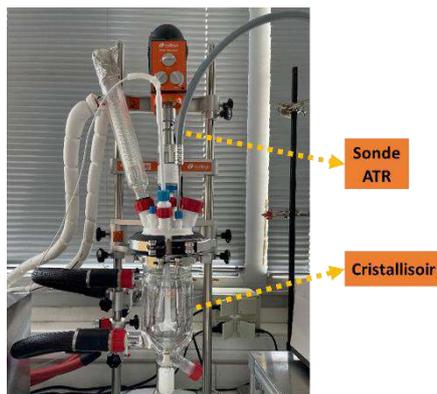


Fig. 1. Montage expérimental (cristallisateur + sonde ATR)

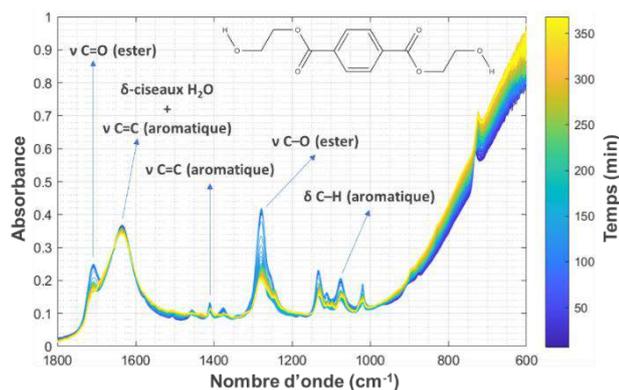


Fig. 2. Evolution du spectre IR au cours de la cristallisation de BHET et identification des bandes (ν - élongation, δ - déformation)

Tableaux

Tableau 1. Expressions pour le bilan matière et le bilan de population du système.

Description	Expression	Unités
Bilan matière ^a	$\frac{dy_{\text{BHET}}(t)}{dt} = \frac{a_{\text{BHET}} \rho_{\text{BHET}} R_G(t) N_{\text{BHET}}^c(t) [y_{\text{BHET}}(t) - 1]}{m^T [1 - c_{\text{BHET}}(t)]}$	s ⁻¹
Bilan de population ^b	$\frac{1}{V_T(t)} \frac{\partial [\psi(L,t) V_T(t)]}{\partial t} + R_G(t) \frac{\partial \psi(L,t)}{\partial L} = \hat{R}_N(L,t)$	Nb m ⁻¹ m ⁻³ s ⁻¹

^a y_{BHET} – fraction massique de BHET en solution (% pds), a_{BHET} – aire de base des cristaux de BHET (m²), ρ_{BHET} – densité des cristaux de BHET (kg m⁻³), R_G – vitesse de croissance (m s⁻¹), N_{BHET}^c – nombre de cristaux de BHET en suspension (Nb), m^T – masse totale de suspension (kg), c_{BHET} – fraction massique des cristaux de BHET (% pds)

^b V_T – volume total de suspension (m³), ψ – fonction de distribution monodimensionnelle (Nb m⁻¹ m⁻³), \hat{R}_N – distribution des vitesses de nucléation (Nb m⁻² m⁻³ s⁻¹)

RÉFÉRENCES

Huang, J., Yan, D., Dong, H., Li, F., Lu, X., Xin, J., 2021, Removal of trace amount impurities in glycolytic monomer of polyethylene terephthalate by recrystallization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9:106277, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106277>

Liu, F., Bagi, S.D., Su, Q., Chakrabarti, R., Barral, R., Gamekkanda, J.C., Hu, C., Mascia, S., 2022, Targeting Particle Size Specification in Pharmaceutical Crystallization: A Review on Recent Process Design and Development Strategies and Particle Size Measurements, *Org. Process Res. Dev.* 26:3190-3203, <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.2c00277>

Sangwal, K., 1993, Effect of impurities on the processes of crystal growth, *Journal of Crystal Growth* 128:1236-1244, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(07\)80129-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(07)80129-1)

Yuan, P., Liu, B., Sun, H., 2021, Optimization of the Crystallization Process of Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate, *Crystal Research and Technology*, 56:2100025, <https://doi.org/10.1002/crat.202100025>

Towards Sustainable Household Organic Waste Management: Modeling and Analysis

Christian OTTINI^{1,2}, Sandra DOMENEK^{1,2}, Gwenola YANNOU^{1,2}, Felipe BUENDIA^{1,2}

¹Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120 Palaiseau, France

²Fondation AgroParisTech, Chaire CoPack, 91120 Palaiseau, France

christian.ottini@agroparistech.fr

ABSTRACT

The reduction and recovery of household organic waste fraction represent one of the major challenges for contemporary society. Waste management requires the establishment of one or more strategies that are both economically viable and environmentally friendly. In 2022, Parisians produced approximately 2.2 million tons, or 410 kg/capita/year, of household waste, of which about 300 kg/capita/year were residual household waste (RHW)¹, which remained after household separation out of materials with a defined recycling system. RHW is sent to incineration or landfilling, resulting in over 1.75 million tons burned for that year alone¹. These RHW consist of approximately 30% organic waste that could be utilized differently. Thanks to the AGEC law, the separation of the biowastes is mandatory starting on January 1, 2024, raising various issues to be addressed. This work aims to develop a system allowing the comparison and ranking of different scenarios for the management of household waste through process simulations.

The following processes have been studied: i) Composting, ii) Anaerobic Digestion, and iii) Incineration as part of a superstructure (Figure 1). After selecting the technologies, the complex matrix of 'biowaste' was described as consisting of different sub-fractions equal to macrocomponents, compostable bags, and inert material due to improper sorting. Data collection conducted by our municipal partner over several years provided an approximate estimate of waste composition in the 85 zones in the region of greater Paris. A mechanistic model of composting and anaerobic digestion was proposed and integrated into specialized process engineering software, ProSimPlus®. In this model, the previously characterized biowastes were hydrolysed and transformed by different classes of microorganisms: bacteria, actinomycetes, and fungi, into the final product. Constraints included microbial growth and death rates, oxygen quantity, temperature, substrate availability, and humidity (Figure 2). For incineration, the modified Dulong equation is the chosen correlation for calculating the lower heating value (LHV) of the fuel (biowaste). After formalizing the model, it was validated using internal and literature data. A scenario study was conducted on the importance of the variables studied with sensitivity analysis. Techno-economic analysis showed that anaerobic digestion was the most efficient process for energy production. Using a pathway incorporating composting and anaerobic digestion can reduce waste treatment costs in the Parisian region while maximizing resource utilization and environmental benefits.

THEME KEYWORDS

Modélisation simulation procédés – biodéchets - Ingénierie circulaire (recyclage ACV et Développement durable

MOTS-CLÉS LIBRES

Biowaste management, modelling, process simulation, sustainable process design, techno-economic assessment

FIGURES

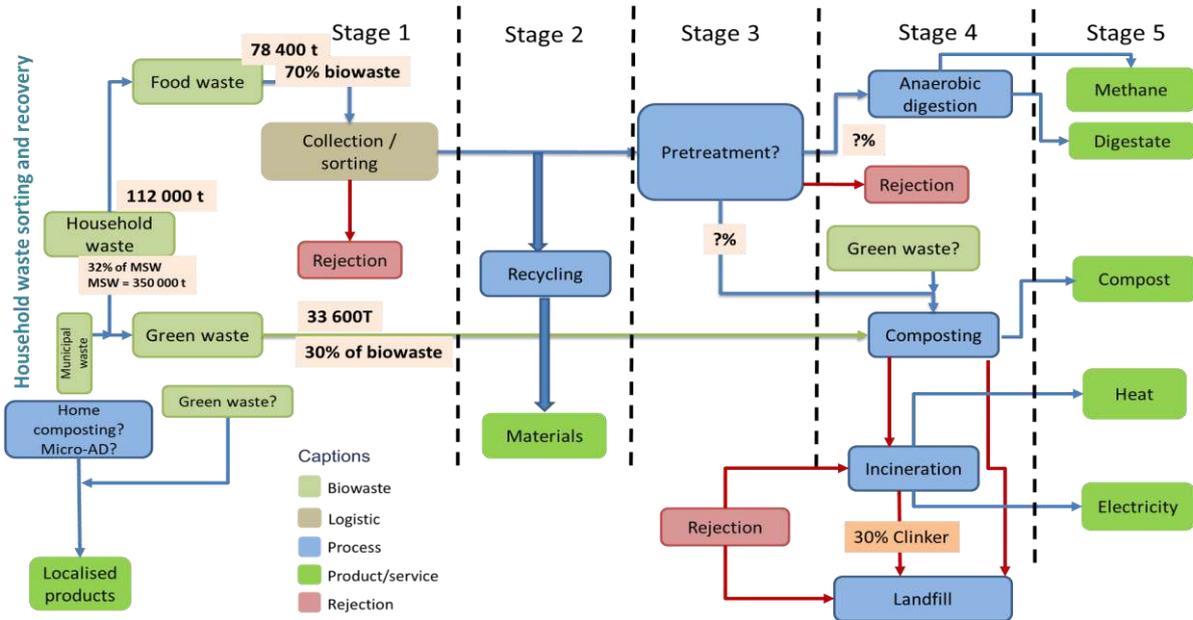


Figure 1. Superstructure representing the different pathways studied for the management of household solid waste in the Parisian region.

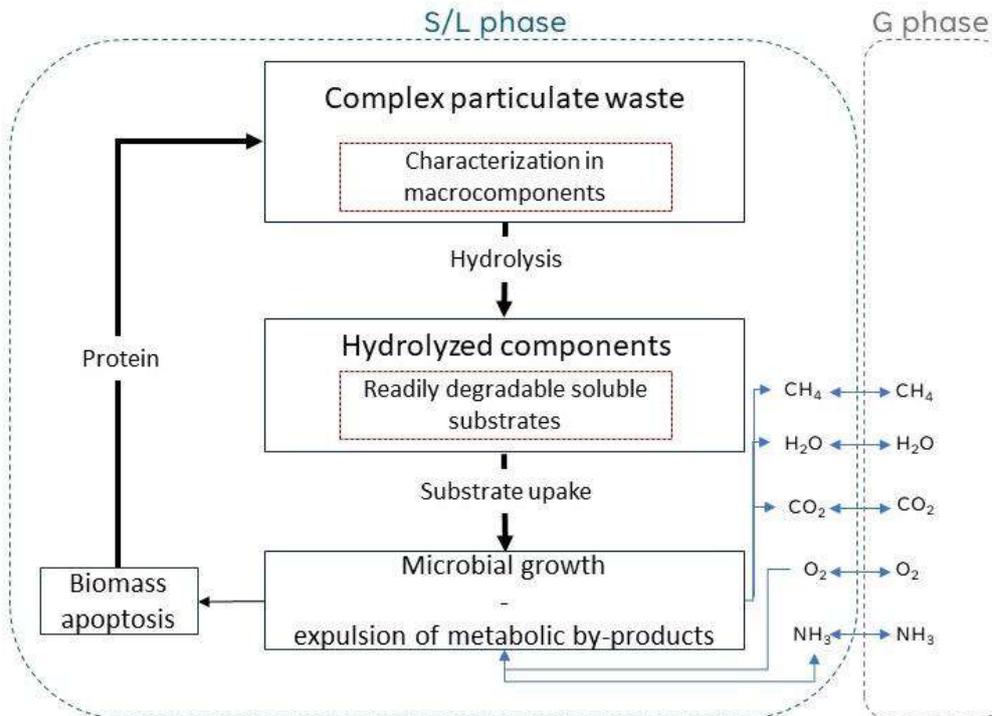


Figure 2. Schematic representation of the composting and anaerobic digestion model.

REFERENCES

¹ Rapport d'activité Sycotom 2022
https://www.sycotom-paris.fr/fileadmin/user_upload/Sycotom_RA_2022.pdf

Modélisation cinétique de l'hydrocraquage conjoint (*coprocessing*) de dérivés pétroliers et de matières premières lipidiques biosourcées

Léo VIOLET¹, Minh Tuan NGUYEN¹, Gabriel LEDEZMA¹, Joana FERNANDES¹ et Benoit CELSE¹

¹IFP Energies nouvelles, Lyon/France

Leo.violet@ifpen.fr

RESUME

Le co-traitement dans les unités d'hydrotraitement des raffineries est un moyen économiquement intéressant de valoriser de nouvelles matières premières biosourcées : huiles non comestibles, huiles usagées, bio-huiles et *biocrudes* issus de la pyrolyse et de la conversion hydrothermale de la biomasse lignocellulosique. Le secteur de l'aviation, incompatible avec la première génération de biocarburants (EMAG, éthanol), stimule particulièrement la recherche de sources de carburant alternatives (Estevez et al., 2022; Shahriar and Khanal, 2022).

Le co-hydrocraquage avec des matières premières lipidiques, principalement composées de triglycérides, est potentiellement intéressant pour plusieurs raisons : propriétés proches des matières premières fossiles (distillat-sous-vide), conversion complète des triglycérides, réduction de la teneur en soufre et en azote des matières premières par dilution, et amélioration de la densité et des propriétés de combustion (Cétane) des produits. En contrepartie, les propriétés d'écoulement à froid des bioproduits sont de faible qualité. Si la littérature sur le co-hydrotraitement a considérablement augmenté au cours des deux dernières décennies (Bezergianni et al., 2018; van Dyk et al., 2022), les travaux sur les modèles cinétiques restent principalement axés sur la production de biocarburants à 100 %, tels que le HVO. L'objectif de ce travail est donc de développer un modèle complet pour le co-traitement des matières premières fossiles et renouvelables.

Le travail expérimental est mené dans un réacteur à lit fixe en deux étapes. La première étape est la section d'hydrotraitement (HDT) et la seconde, la section d'hydrocraquage (HCK). Un catalyseur NiMo/alumine est utilisé pour l'HDT, car le catalyseur CoMo est sensible aux oxydes de carbone produits par l'hydrodésoxygénation (HDO) des triglycérides. Pour la section HCK, deux catalyseurs NiMo/Al-zéolite sont testés et modélisés. Les conditions expérimentales couvrent la gamme conventionnelle de température, de pression et de temps de séjour. Les matières premières biosourcées testées sont l'huile de colza, une graisse animale, une huile de tall et une huile de cuisson usagée. Le distillat-sous-vide utilisé *arabian heavy* standard. Dans la section d'hydrotraitement du réacteur ont lieu les réactions d'hydrodéazotation (HDN), de désulfuration (HDS) et de déaromatation (HDA) de la matière première fossile, tandis que les triglycérides sont complètement hydrodésoxygénés (HDO) en n-alcane (n-paraffines). Dans les conditions d'HDT d'un distillat-sous-vide, les réactions d'HDO sont considérées comme instantanées et le suivi cinétique n'est pas possible. La sélectivité entre les principales voies d'HDO : hydrogénation (HDO HyD) et décarbox(n)ylation (HDO DCB), ainsi que les équilibres des réactions de méthanation et de *water-gas-shift* sont directement modélisés.

La section d'hydrocraquage entraîne l'isomérisation et le craquage de tous les hydrocarbures tandis que l'HDA se poursuit. Pour l'hydrocraquage, c'est la déviation de la courbe de distillation de l'effluent qui est modélisée à l'aide d'un modèle de type *continuous lumping* (Becker et al., 2016). Pour les n-paraffines issues de triglycérides hydrotraités, un second modèle de *continuous lumping* est développé pour l'estimation de la distribution des produits issus du craquage et de l'isomérisation des bio-n-paraffines. Pour finir, les propriétés clés des produits après distillation doivent être bien prédites : densité, cétane et propriétés d'écoulement à froid de la coupe gazole [~250-390°C] et point de congélation du kérosène [~150-280°C] en particulier. Des modèles corrélatifs basés sur les propriétés de la charge, de l'effluent et sur le degré de conversion sont développés. Le tableau ci-dessous montre la précision globale avec tous les modèles appliqués successivement. Compte tenu de la séquence des

modèles et de l'ensemble des hypothèses formulées, la précision des prédictions est largement satisfaisante.

Tableau 1. Résultats de la précision du modèle : écart moyen absolu et relatif du modèle \pm abs. (rel.%).

Rendements (% _{pds})	<u>gaz</u> ± 0.69 (13%)	<u>[PI-150°C]</u> ± 1.40 (7.2%)	<u>[150-250°C]</u> ± 1.22 (5.5%)	<u>[250-370°C]</u> ± 0.98 (3.7%)
conso. H ₂ (% _{pds})	± 0.17 (6.8%)			
Densité d154 (g/cc)	<u>[150-250°C]</u> ± 0.003 (0.4%)	<u>[150-280°C]</u> ± 0.005 (0.6%)	<u>[250-370°C]</u> ± 0.003 (0.4%)	<u>[370+°C]</u> ± 0.004 (0.4%)
Cétane	<u>[250-370°C]</u> : ± 1.9 (2.8%)			
Point trouble (C°)	<u>[250-370°C]</u> : ± 2.3 (-%)			
Point de congélation (C°)	<u>[150-280°C]</u> : ± 3.9 (7.6%)			

*PI: Point initial. Température initiale de la fraction distillée

MOTS-CLES DU THEME

modélisation, simulation procédés

MOTS-CLES LIBRES

Coprocessing, hydrocraquage, hydrotraitement, huile végétale, biocarburant

RÉFÉRENCES

- Becker, P.J., Celse, B., Guillaume, D., Costa, V., Bertier, L., Guillon, E., Pirngruber, G., 2016. A continuous lumping model for hydrocracking on a zeolite catalysts: model development and parameter identification. *Fuel* 164, 73–82. 10.1016/j.fuel.2015.09.057.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kikhtyanin, O., Kubička, D., 2018. Refinery co-processing of renewable feeds. *Progress in Energy and Combustion Science* 68, 29–64. 10.1016/j.peccs.2018.04.002.
- Estevez, R., Aguado-Deblas, L., López-Tenllado, F.J., Luna, C., Calero, J., Romero, A.A., Bautista, F.M., Luna, D., 2022. Biodiesel Is Dead: Long Life to Advanced Biofuels—A Comprehensive Critical Review. *Energies* 15 (9), 3173. 10.3390/en15093173.
- Shahriar, M.F., Khanal, A., 2022. The current techno-economic, environmental, policy status and perspectives of sustainable aviation fuel (SAF). *Fuel* 325, 124905. 10.1016/j.fuel.2022.124905.
- van Dyk, S., Su, J., Ebadian, M., Saddler, J., 2022. Production of lower carbon-intensity fuels by co-processing biogenic feedstocks: Potential and challenges for refineries. *Fuel* 324, 124636. 10.1016/j.fuel.2022.124636.

Purification of industrial wet phosphoric acid solution by sulfide precipitation process: performance analysis, kinetic modeling, and solid characterization

Sanaa KOUZBOUR¹, Bouchaib GOURICH¹, Christophe VIAL² et Fabrice GROS²

¹ *Laboratoire d'Ingénierie des Procédés et d'Environnement, École supérieure de technologie, Université Hassan II de Casablanca, Maroc*

² *Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France*

sanaakouzbour@gmail.com

ABSTRACT

The specifications and regulations regarding the quality of industrial wet phosphoric acid (IWPA), to reduce heavy metals content precisely cadmium, are increasingly numerous and stringent when the intended application is in fertilizers, food, pharmaceuticals, and electronics (Taha et al., 2020; Ulrich, 2019); with the ultimate goal of improving the quality of human life and preserving the natural environment. This challenge has therefore been the focus of several lines of research to develop technologies for the purification of wet-process industrial phosphoric acid. In this regard, solvent extraction, chemical precipitation, co-crystallization, ion exchange, and membrane processes have been adopted to eliminate inorganic impurities including cadmium. Among these techniques, the membrane processes and ion exchange are not implemented on an industrial scale and may offer an emerging solution if intensive investigations are carried out in this trend, to find new materials and develop rigorous membranes with high selectivity to metal impurities enclosed cadmium, and which are able to withstand in a highly acidic medium. For the solvent extraction process, although it is industrially deployed on a large scale, it represents several weaknesses such as secondary pollution, solvents exorbitant-cost, and it requires pre- and post-treatment for an effective cadmium extraction, also large amounts of solvent are used which could have a severe impact on the environment (Kouzbour et al., 2019; Taha et al., 2020). Hence, sulfide precipitation seems to be more suitable as it can be effectually incorporated into existing installations at a competitive cost.

In this study, the separation of cadmium from industrial wet phosphoric acid solutions (25% P₂O₅) by sulfide precipitation process using sodium hydrosulfide (NaHS) was investigated. The major findings indicated that operating parameters, such as Sulfur/Cd²⁺ molar ratio, the presence of other heavy metals, and temperature, as well as residence time significantly influenced the cadmium removal yield. Indeed, for a Sulfur/Cd²⁺=25/1, the cadmium removal rate was low due to the occurrence of several heavy metals such as copper which can react with sulfides before cadmium, owing to the low product solubility of copper sulfide, that is why an augmentation of Sulfur/Cd²⁺ was required to reach 86% of cadmium removal from crude IWPA. An increase in operating temperature from 25°C to 70°C led to a decrease in the cadmium removal efficiency. This was due to the drop in the solubility of H₂S, and subsequently, the amount of sulfides in the acid solution was reduced. Moreover, the proposed kinetic model based on the results obtained from the batch study; was able to estimate the Cd²⁺ residual concentrations for different Sulfur/Cd²⁺ molar ratios. Thus, the calculated and measured Cd²⁺ residual concentrations were in good agreement (Fig. 1a). Regarding the continuous operation, a residence time equal to 40 min was required to reach an optimal cadmium removal rate, and more specifically in the presence of other metallic impurities that also possess an affinity for sulfides. Furthermore, the dark-brown precipitate chemical characterization indicated that sulfidation was beneficial in removing cadmium as well as other metallic impurities such as copper and arsenic (Fig. 1c). Using the X-ray fluorescence analysis, it was indicated the presence of a variety of metals including cadmium in the resulting precipitate. Particle size distribution analysis showed that increasing the molar ratio of sulfur to metal resulted in an increase in the average particle size, suggesting that the primary mechanism responsible for precipitate formation could be aggregation. Indeed, in the SEM images, the precipitate consisted of aggregates of multiple nanoparticles, which supported this statement (Fig. 1b).

To conclude, the objective of this study was to evaluate the performance of sulfide precipitation in removing cadmium from untreated diluted IWPA solutions (25% P₂O₅). On the one hand, it was observed that sulfidation beneficially removed other metal contaminants. On the other hand, compared to other purification

processes, sulfide precipitation was able to reduce the concentration of cadmium from 65.95 mg to 11.15 mg Cd/kg P₂O₅ from untreated IWPA solution (25% P₂O₅) at 25°C.

TOPIC KEYWORDS

Wet Phosphoric Acid; Purification; Sulfide precipitation process

SPECIFIC KEYWORDS

Cadmium removal; Kinetic modeling; Precipitate Characterization

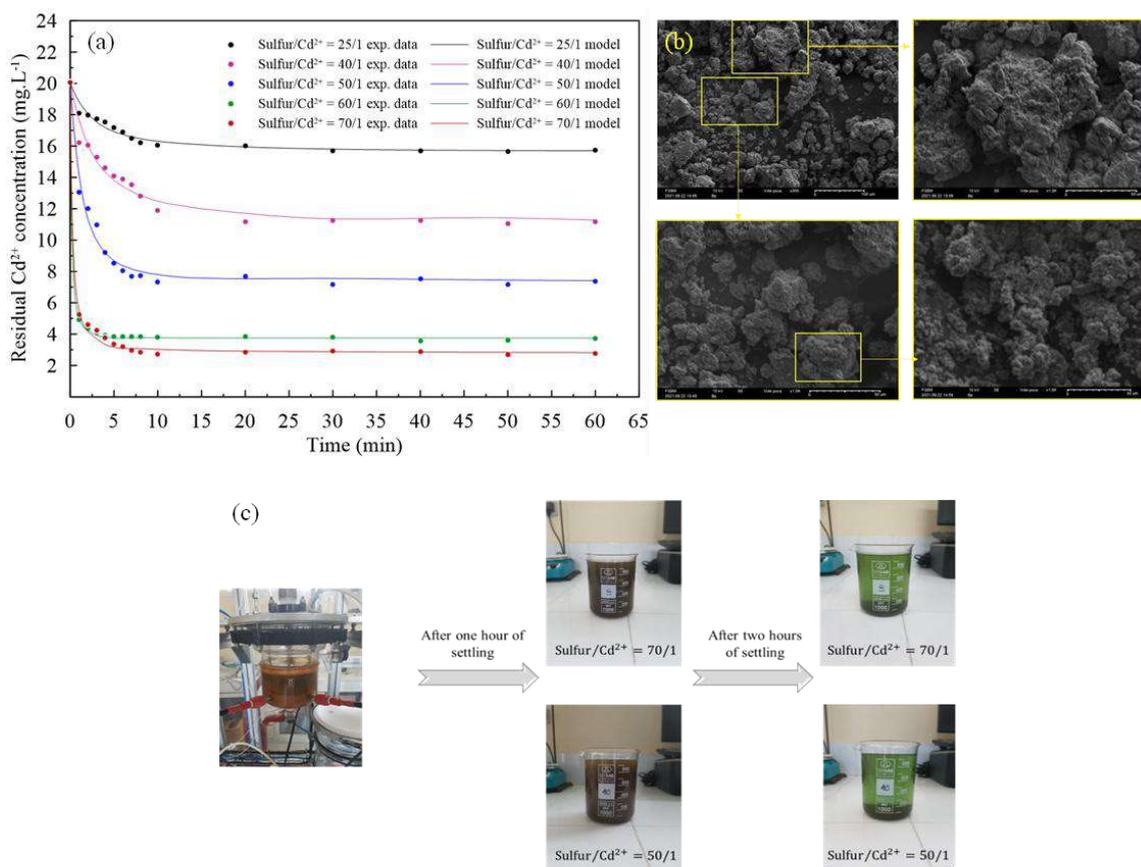


Fig. 1. (a) Comparison between the experimentally measured and calculated residual Cd²⁺ concentration in IWPA solution (25 % P₂O₅) for Sulfur/Cd²⁺ = 25/1 - 70/1 and at T = 25 °C. (b) SEM micrographs of precipitate obtained at Sulfur/Cd²⁺ = 60/1 and 25 °C. (c) Original photographs of IWPA solution (25 % P₂O₅) collected after treatment using NaHS (Sulfur/Cd²⁺ = 50/1 and 70/1) and settled for a time period of 1h and 2 h.

REFERENCES

- Kouzbour, S., Gourich, B., Gros, F., Vial, C., Allam, F., Stiriba, Y., 2019. Comparative analysis of industrial processes for cadmium removal from phosphoric acid: A review. *Hydrometallurgy* 188, 222–247. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.014>
- Taha, M.H., Masoud, A.M., Khawassek, Y.M., Hussein, A.E.M., Aly, H.F., Guibal, E., 2020. Cadmium and iron removal from phosphoric acid using commercial resins for purification purpose. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09342-7>
- Ulrich, A.E., 2019. Cadmium governance in Europe's phosphate fertilizers: Not so fast? *Sci. Total Environ.* 650, 541–545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.014>

Agri-food by-products steam gasification modelling: Comparing stoichiometric, equilibrium and machine learning approaches

Juan Moreno^{1,2}, Nestor Sánchez¹, Martha Cobo¹, [Felipe Buendia](mailto:felipe.buendia-kandia@inrae.fr)²

¹ *Universidad de La Sabana, Energy, Materials, and Environmental Laboratory, Bogotá, Colombia*

² *Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR SayFood, 91120, Palaiseau, France*

felipe.buendia-kandia@inrae.fr

ABSTRACT

Valorisation of food by-products is essential for the development of circular bio-economy. For this purpose, gasification has sparked interest in recent years as a promising technology to produce hydrogen (H₂) from this renewable resource that is currently not valorised. However, differences in by-products composition, as well as operational conditions, such as the type of gasifier, temperature, pressure and gasifying agent, have significant effects on the attainable H₂ production rate, its cost and its environmental performance. Besides, the complexity of the process and differences caused by geographical and operational limitations interfere with predictions regarding gasification and purification processes. Thus, several approaches to the prediction of gasification products have been developed.

In this study, three approaches were compared: (i) a stoichiometric approach, based on the kinetics of feed and carbon reactions [1]; (ii) an equilibrium approach, based on the minimization of Gibbs' free energy using the simulator ASPEN Plus® (Figure 1); and (iii) a machine learning (ML) approach, using the H2O.AI-Python module allowing to compare and choose the most performing ML approach for a given problem. These approaches were compared using the experimental database provided by Ascher et al. [2]. Since the ML approach requires a training dataset, all approaches were evaluated using the test dataset of this technique. Besides, root mean square (RMS) error was calculated and used to compare all the approaches.

Results have shown that the stoichiometric approach has the lowest RMS, averaging 5.61. ASPEN Plus simulation based on Gibbs reactors showed an average RMS of 10.25, while ML prediction showed an average RMS of 13.38. It is important to remark that the stoichiometric and equilibrium models can provide predictions using a single set of data, which comprises the compositional analysis of the by-products, the gasification temperature and the steam to feed ratio. On the other hand, the ML approach requires a training dataset that should include at least 100 entries, based on the rule of 10 [3]. Hence, stoichiometric and equilibrium approaches are more accessible, while still providing meaningful predictions. Besides, this condition hints that if a larger dataset was used during the training stage in the ML approach, better predictions could be achieved. Current literature has shown ML models with RMS ranging from 1.96 to 3.12 [4], suggesting that much more powerful predictions can be obtained when increasing training dataset size and optimizing training variables.

Overall, this study found that, for small datasets, stoichiometric and equilibrium approaches are superior to ML approaches according to RMS, as they require minimal inputs to arrive at meaningful predictions and are highly generalizable. However, contrasting the current ML model with literature, it is safe to conclude that performance can be enhanced significantly if enough data is provided. Other studies have found lower RMS than the obtained values for stoichiometric and equilibrium models in this study, suggesting that ML will be the superior tool if large datasets are implemented. Consequently, the selection of prediction tools for agri-food by-products gasification should be based on the availability of information, considering that if enough information is available, ML will have the highest prediction power, and that in cases where minimal inputs

can be provided, stoichiometric and equilibrium models will allow better predictions and require lower resources for this application.

THEME KEYWORDS

Modélisation. simulation proceeds - intelligence artificielle - ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable

MOTS-CLÉS LIBRES

Modelling, process simulation, machine learning, biowaste valorisation

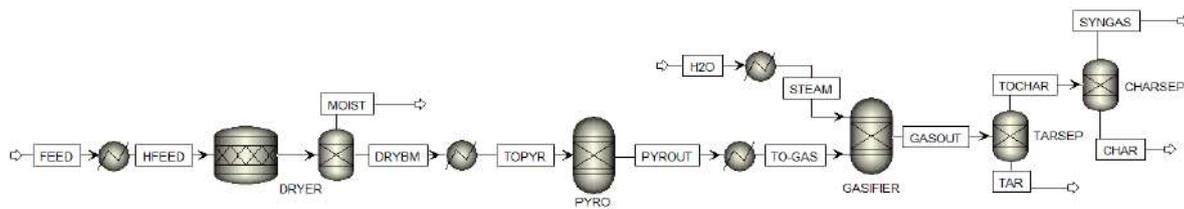


Figure 1. ASPEN Plus simulation of agri-food by-products gasification.

REFERENCES

- [1] S. Rupesh, C. Muraleedharan, and P. Arun, "A comparative study on gaseous fuel generation capability of biomass materials by thermo-chemical gasification using stoichiometric quasi-steady-state model," *Int. J. Energy Environ. Eng.*, vol. 6, pp. 375–384, Dec. 2015, doi: 10.1007/S40095-015-0182-0/TABLES/4.
- [2] S. Ascher, W. Sloan, I. Watson, and S. You, "A comprehensive artificial neural network model for gasification process prediction," *Appl. Energy*, vol. 320, 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.119289.
- [3] Malay Haldar, "How much training data do you need?," Nov. 28, 2015. <https://malay-haldar.medium.com/how-much-training-data-do-you-need-da8ec091e956> (accessed Jan. 15, 2024).
- [4] S. Ascher, X. Wang, I. Watson, W. Sloan, and S. You, "Interpretable machine learning to model biomass and waste gasification," *Bioresour. Technol.*, vol. 364, p. 128062, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2022.128062.

Amélioration de la prédiction des réseaux de neurones par intégration des contraintes de la physique via la réconciliation de données.

Jana MOUSA¹, Stéphane Negny¹, Rachid Ouaret¹, Alessandro Di Pretoro¹ et Ludovic Montastruc¹.
¹ Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CBRS, INPT, UPS, Toulouse, France.

jana.mousa@toulouse-inp.fr

RESUME

Ces dernières années, les réseaux de neurones profonds ont connu un grand succès et une acceptation généralisée pour résoudre de nombreux problèmes difficiles dans différents domaines dont le génie des procédés. Ces réseaux constituent une classe importante de modèles d'apprentissage automatique utiles pour représenter des relations entrées-sorties complexes. Si leur succès récent est inégalé, l'incapacité à intégrer les principes fondamentaux et les lois de la physique l'est tout autant. Dans cette optique, cette contribution vise à mettre en évidence les défis associés à l'intégration de la physique dans des réseaux de neurones profonds pour des problèmes de régressions. Un réseau de neurones seul, souvent qualifié de boîte noire, cale très bien sur les observations utilisées pour l'apprentissage (s'il est bien entraîné), mais rien ne garantit que les prédictions soient physiquement cohérentes ou vraisemblables à cause des biais dans les points observés ou dans l'extrapolation. Pour lever ce verrou, il est nécessaire d'intégrer les lois fondamentales de la physique et les connaissances du domaine aux modèles d'apprentissage automatique comme par exemple dans les travaux de Raissi, M en 2019. Ainsi, il est possible d'avoir recours à l'apprentissage éclairé par la physique (Physique Informed Neural Network, PINN) défini ici comme le processus par lequel les connaissances antérieures issues de notre compréhension observationnelle, empirique, physique ou mathématique du système peuvent être exploitées pour améliorer les performances d'un algorithme d'apprentissage. La figure 1 illustre un exemple de cette approche dans un cas générique. Le principal avantage de cette approche est que l'introduction des connaissances ou contraintes du système produisent des méthodes robustes en présence de données imparfaites (manquantes ou bruitées) et qui peuvent fournir des prédictions précises et physiquement cohérentes. A titre d'exemple, nous considérons une séparation flash pour séparer le binaire Toluène-Biphényle. La température, la pression, les débits partiels en entrée du flash des deux constituants sont fournis en entrée du réseau de neurones. En sortie, le réseau prédit les débits partiels des deux constituants en tête et en pied du flash. Le réseau a été entraîné avec 1594 points de fonctionnement générés par simulation. Dans cette étude de cas, nous allons vérifier que les bilans matières bouclent. Un réseau de neurones seul (ANN) et un PINN pour lequel l'équation de respect des bilans est imposée, sont comparés (les deux réseaux ayant une architecture identique). L'erreur quadratique moyenne (EQM) sur un ensemble des points tests (autre que les points d'apprentissage) est calculée pour le réseau seul (ANN) et le réseau informé par la physique (PINN), figure 2. Il apparaît que le modèle PINN produit de meilleurs résultats et l'EQM globale sur les bilans partiels pour le toluène et le diphenyle a été réduite respectivement de 70% et 49%. Au final, le PINN est plus apte à capturer la physique sous-jacente et les contraintes du système, ce qui se traduit par des prédictions plus précises et significatives.

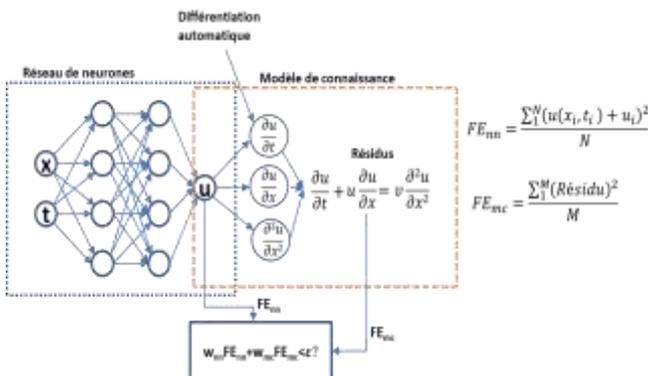


Fig 1. Principe d'un PINN

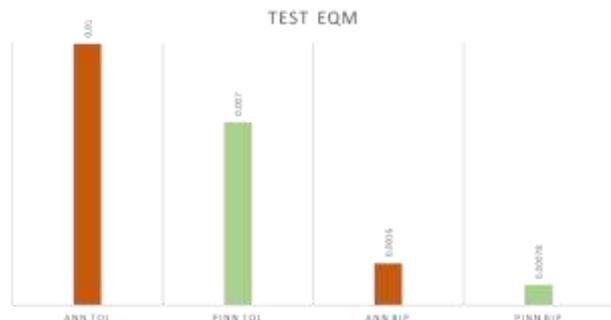


Fig 2. Comparaison de l'EQM pour entre ANN et PINN

Malgré cette nette amélioration, l'EQM n'est pas nulle ce qui indique que le PINN n'a pas complètement satisfait les bilans matières. Or pour certaines applications, il est primordial que la physique soit strictement respectée. La limitation majeure de cette approche est que les deux fonctions d'écart (en sortie du réseau de neurones FE_{nn} et des contraintes de la physiques FE_{mc}) entre souvent en compétition ce qui résulte en un

compromis entre précision de la prédiction et satisfaction de la physique rendant le processus d'apprentissage instable et non robuste.

La prédiction d'un ANN étant entachée d'une erreur, ce dernier peut alors être assimilé à un capteur qui renvoie une donnée de sortie avec une erreur. Dans ces conditions, l'utilisation de technique de réconciliation de données permet d'améliorer la qualité de la sortie grâce à l'intégration de connaissance. Dans le cas de contraintes linéaires comme le respect des bilans, le problème de réconciliation de données se formule selon un problème d'optimisation Eq.1 avec une solution analytique Eq. 2. Avec V la matrice variance-covariance calculée en utilisant les sorties de l'ANN seul obtenues avec les mêmes entrées, la matrice M sert à l'écriture des équations des contraintes linéaires, \tilde{x}_{ann} représente le vecteur des valeurs prédites réconciliées tandis que x_{ann} représente la valeur en sortie de l'ANN seul.

$$\begin{cases} \min_{\tilde{x}_{ann}} \frac{1}{2} (\tilde{x}_{ann} - x_{ann})^t V^{-1} (\tilde{x}_{ann} - x_{ann}) \\ M\tilde{x}_{ann} = B \end{cases} \quad (1)$$

$$\tilde{x}_{ann} = x_{ann} - VM^t(MVM^t)^{-1}(M\tilde{x}_{ann} - B) \quad (2)$$

Grâce au couplage avec de la réconciliation de données prédites en sortie de l'ANN sont corrigées ainsi les contraintes sur les bilans de matières sont strictement respectées, comme le démontrent les figures 3 (vérification des débits partiels sur l'une des sorties du flash, le résultat est identique sur l'autre sortie aux valeurs près). Sur ensemble des points du test de validation, les données réconciliées sont égales aux données simulées (première bissectrice des graphiques), prouvant ainsi l'efficacité de la méthode proposée.

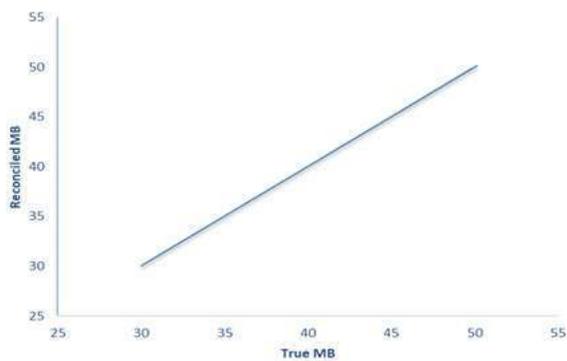


Fig.3a. Validation du débit partiel du Toluène

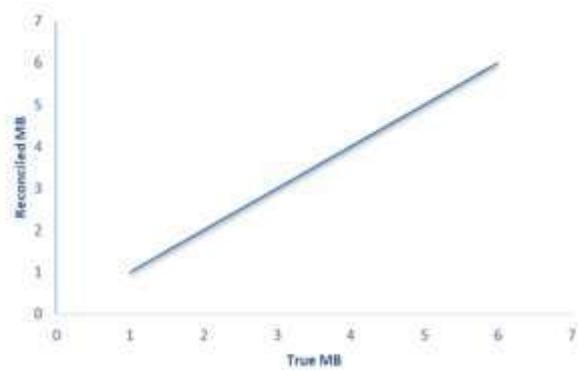


Fig3.b Validation du débit partiel du Biphényle

Outre un flash, l'efficacité de cette méthode a été validée sur une colonne à distiller (opération unitaire avec de plus grande complexité). Les résultats obtenus sur les bilans matières sont identiques au cas précédent, vérification stricte de ces bilans pour tous les cas testés. Suite aux résultats de cette étude, deux perspectives principales peuvent être dressées. La réconciliation de données peut être étendue aux équations non linéaires ce qui va générer des verrous sur la résolution du problème d'optimisation et son initialisation. Tout comme les PINN, l'approche par réconciliation de données s'appuie une approche séquentielle (ANN puis introduction de la physique), une idée serait d'imposer directement la physique dans l'ANN sous forme de contraintes lors de la phase d'apprentissage et plus particulièrement lors de l'ajustement des paramètres du réseau.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, Simulation procédés, Intelligence artificielle, Analyse de données.

MOTS-CLES LIBRES

Réseaux de neurones informés par la physique, réconciliation de données.

REFERENCES

Raissi, M., Perdikaris, P., Karniadakis, G.E., 2019. Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations. *Journal of computational Physics* 378, 686-707. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2018.10.045>

Applications du *machine learning* pour la modélisation des réacteurs au sein d'IFP Energies Nouvelles

Léo VIOLET¹, Julian P. BECKER¹, Warumporn PEJPICHESTAKUL¹, Mathieu SAUZAY¹, et Benoit CELSE¹

¹IFP Energies nouvelles, Lyon/France

Leo.violet@ifpen.fr

RESUME

L'application des méthodes d'Intelligence artificielle ou *machine learning*, s'accroît considérablement dans un grand nombre de domaines de recherche, le génie des procédés n'échappe pas à cette règle (Dobbelaere et al., 2021). Si ces méthodes ouvrent de nouvelles perspectives pour un grand nombre de problématiques : prédiction de performances, optimisation, contrôle-commande, intensification des procédés, etc. elles présentent aussi certaines limites. Les travaux de l'IFP Energies Nouvelles en modélisation des réacteurs s'appuient pleinement sur un certain nombre de ces méthodes de *machine learning*. Dans cette communication, nous souhaitons décrire nos principaux cas applications, leurs résultats et leurs limites par comparaison avec les méthodes plus traditionnelles.

Modèles boîtes noires

L'utilisation directe de modèles boîtes noires pour la prédiction des performances d'un procédé (prédiction de rendements, qualités produits ...) a fait l'objet d'un certain nombre d'études au sein de l'IFPEN, dont les objectifs sont en général d'évaluer les performances de plusieurs modèles de *machine learning* (SVR, *random forest*, krigeage, etc.) et de les comparer à une méthode de modélisation de référence, différente en fonction des cas d'application : des modèles cinétiques pour la prédiction de rendements, des corrélations linéaires « expertes » pour la modélisation des qualité-produits (modèles que l'on classerait aujourd'hui dans les méthodes de *machine learning*). Les conclusions de cette comparaison sont généralement les suivantes : (i) pour la prédiction des rendements, les modèles de *machine learning* seront performants sur la prédiction des données de leur base de calibration mais seront clairement moins robustes à l'extrapolation que les modèles de connaissance ; (ii) Pour les qualités produits, les gains de performance des modèles *machine learning* sont généralement faibles par rapport aux modèles linéaires experts tandis que leur complexité de mise en œuvre est plus importante.

Modèles hybrides

Les modèles dits « hybrides » semblent un bon compromis entre la précision des modèles de *machine learning* et la robustesse des modèles de connaissances (Bradley et al., 2022). Nous avons particulièrement testé des modèles hybrides pour les procédés d'hydrotraitement (HDN, HDS). En effet l'hydrotraitement des éléments hétéro-atomiques (soufre, azote, oxygène) dans les charges complexes (distillats sous-vide, pyrolysats, etc.) se modélise bien avec un formalisme cinétique simple pour une charge donnée. Cependant pour que le modèle soit robuste aux effets de charge, il faut soit passer à un modèle moléculaire, très complexe, reposant sur un sur-modèle de reconstruction de charges (Oliveira et al., 2013), soit coupler le modèle cinétique à un modèle corrélatif prédisant la réactivité des charges en fonction de leurs propriétés macroscopiques (densité, courbe de distillation, etc.). L'utilisation d'un modèle *Random Forest* pour cette surcouche a par exemple été étudiée. Les résultats sont très bons en termes de prédiction, comme de robustesse. Cependant ils restent équivalents lorsqu'on les compare à l'utilisation d'une corrélation « métier » issue de l'expertise acquise pour ce cas d'application. En revanche, cette expertise est longue et coûteuse (nombreux tests expérimentaux). On peut donc conclure que l'hybridation est éventuellement très intéressante dans le cas d'une application pour laquelle les connaissances sont encore limitées, ce qui correspond aux nouveaux procédés en cours de développement avec de nouvelles charges.

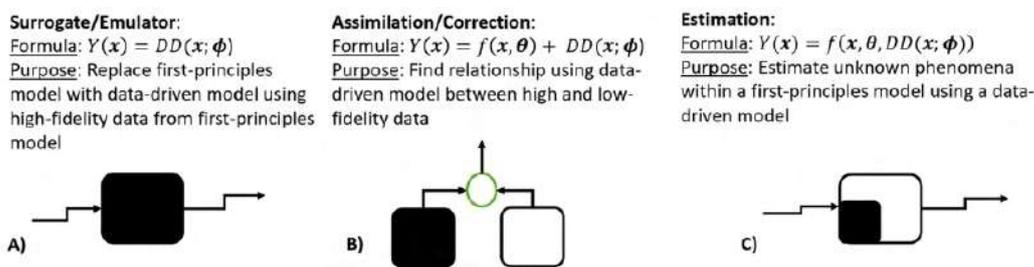


Figure 1. Structure de 3 types de modèles hybrides (Bradley et al., 2022). DD : *data-driven*.

Modèles de *transfer learning*

Le *transfer learning* constitue aussi un ensemble de méthodes avec un fort potentiel d'application dans le domaine de la modélisation des réacteurs, et des procédés en générale (Dobbelaere et al., 2021). Le *transfer learning* permet d'utiliser les connaissances acquises sur un modèle et des données sources pour construire un modèle sur des données cibles. L'IFPEN développe plusieurs travaux de recherche sur les méthodes de transfert de connaissances sur les paramètres, en particulier les approches bayésiennes (Iapteff et al., 2021). Il a été montré que ces méthodes permettent de construire de nouveaux modèles avec une quantité d'informations expérimentales réduite, grâce au transfert de connaissance. Cette méthode a été appliquée dans deux cas de figures et a permis de réduire les efforts expérimentaux, très coûteux à l'échelle pilote : (i) pour le développement de nouveaux catalyseurs en transférant l'information issue des anciennes générations de catalyseurs et de leur modèles (Becker et al., 2023) ; (ii) pour les nouveaux procédés ou les nouvelles charges (Recyclage de plastique...), pour lesquels il existe encore peu de données expérimentales et une compréhension encore limitée des phénomènes (Pejpichestakul et al., 2024). La méthodologie a été appliquée avec succès, entre autres, sur la prédiction de qualités produits.

Clustering, réduction de dimension et modèles non supervisés

Pour finir, plusieurs méthodes non supervisées constituent des outils d'analyse et/ou de diagnostic régulièrement utilisés. Citons l'analyse en composante principale (PCA) pour l'analyse et le clustering des charges dans le procédé de prétraitement FCC, les méthodes de détection d'outliers pour les données de suivi industriels ou encore l'algorithme de Kennard-Stone pour la construction des jeux de données pour les plans d'expériences.

MOTS-CLES DU THEME

modélisation, simulation procédés – intelligence artificielle – digitalisation

MOTS-CLES LIBRES

machine learning – transfer learning – modèles hybrides

REFERENCES

- Becker, P.J., Iapteff, L., Celse, B., 2023. Improving Model Robustness with Transfer Learning for Product Property Models. *Computer Aided Chemical Engineering* 52, 1053–1058. 10.1016/B978-0-443-15274-0.50168-2.
- Bradley, W., Kim, J., Kilwein, Z., Blakely, L., Eydenberg, M., Jalvin, J., Laird, C., Boukouvala, F., 2022. Perspectives on the integration between first-principles and data-driven modeling. *Computers & Chemical Engineering* 166, 107898. 10.1016/j.compchemeng.2022.107898.
- Dobbelaere, M.R., Plehiers, P.P., van de Vijver, R., Stevens, C.V., Van Geem, Kevin M., 2021. Machine Learning in Chemical Engineering: Strengths, Weaknesses, Opportunities, and Threats. *Engineering* 7 (9), 1201–1211. 10.1016/j.eng.2021.03.019.
- Iapteff, L., Jacques, J., Rolland, M., Celse, B., 2021. Reducing the number of experiments required for modelling the hydrocracking process with kriging through Bayesian transfer learning. *Royal Stata Society Series C* 70 (5), 1344–1364. 10.1111/rssc.12516.
- Oliveira, L.P., Verstraete, J.J., Kolb, M., 2013. Molecule-based kinetic modeling by Monte Carlo methods for heavy petroleum conversion. *Science China Chemistry* 56 (11), 1608–1622. 10.1007/s11426-013-4989-3.
- Pejpichestakul, W., Becker, P.J., Celse, B., 2024. Transfer Learning of Hydroprocessing Model from Fossil Feedstocks to Waste Plastic Pyrolysis Oil. *Proceedings of the 34th European Symposium on Computer Aided Process Engineering / 15th International Symposium on Process Systems Engineering (ESCAPE34/PSE24)*.

Bioréacteurs à membranes électrochimiquement réactives: étude des phénomènes à l'interface solide-liquide

Mariam TRAORE¹, Abderrahmane KHERBECHÉ¹, Soufiane ABDELGHANI-IDRISSI¹, Clément TRELLU¹, Yoan PECHAUD¹

¹ Université Gustave Eiffel, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (EA 4508), France

tmariam78@yahoo.com

RESUME

Plusieurs approches permettent de réduire l'encrassement dans les Bioréacteurs à membranes dans le domaine du traitement des effluents, mais les plus courantes sont l'utilisation d'un décolmatage à l'air et le nettoyage chimique et mécanique fréquent des membranes (Aslam et al., 2017; Braak et al., 2017). Cependant, ces méthodes entraînent une augmentation des coûts d'exploitation et une réduction de la durée de vie des membranes. Récemment, des procédés électrochimiques ont été intégrés directement dans les systèmes de type Bàm afin de résoudre les problèmes de colmatage et d'améliorer l'élimination des micro-polluants organiques récalcitrants (Borea et al., 2017; Ensano et al., 2019, 2016). La conception de la plupart des Bàm électrochimiques de laboratoire, actuellement étudiés, est basée sur l'intégration d'électrodes dans un Bàm conventionnel avec une distance inter-électrodes de plusieurs centimètres (Ensano et al., 2019, 2016). Ils utilisent des processus électrochimiques tels que l'électrocoagulation, l'électroosmose et l'électrophorèse pour améliorer les performances de traitement et le contrôle de l'encrassement des membranes (Ensano et al., 2019, 2016). Cependant, la conception de ces réacteurs présente plusieurs inconvénients majeurs qui limitent leur efficacité (Borea et al., 2017; Li et al., 2001).

Dans ce contexte, nous avons souhaité, dans le cadre du projet ANR Remember, évaluer l'utilisation de membranes électrochimiques réactives (MER) dans un Bàm. Ce projet vise à mettre en œuvre les membranes électrochimiques réactives dans un procédé dans lequel la séparation de la biomasse et le traitement tertiaire est réalisés dans un seul réacteur: un Bioréacteur à Membranes Electrochimiquement Réactives (Bàm-ER). Les objectifs visés sont: (i) de favoriser l'électro-oxydation des micropolluants organiques grâce à un transport de masse des polluants amélioré par convection et, (ii) de contrôler le colmatage des membranes.

Un des principaux verrous scientifiques à lever avant l'implantation d'un Bàm-ER réside dans la compréhension des mécanismes chimiques, physiques et biologiques au niveau de l'interface électrode-liquide. En ce qui concerne la limitation du colmatage, la plupart des études se sont concentrées sur les phénomènes électrocinétiques et électrostatiques. Cependant, on manque de données sur les mécanismes d'encrassement dans la configuration proposée dans ce projet. L'électro-oxydation des micropolluants nécessite l'application d'un potentiel anodique élevé ($>2,0$ V vs SHE) ou d'un potentiel cathodique faible ($<0,8$ V vs SHE) (Misal et al., 2020). Ces conditions présentent plusieurs avantages potentiels, notamment: (i) l'oxydation directe à la surface de l'anode qui pourrait limiter la formation de dépôts sur ces électrodes abiotiques; (ii) la génération d'espèces oxydantes qui pourraient participer à l'élimination ou à la transformation des polymères; (iii) la formation de microbulles à partir des réactions d'électrolyse de l'eau qui pourraient permettre de prévenir l'encrassement et/ou favoriser le détachement des dépôts.

Dans ce contexte, cette étude vise à mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la limitation des processus de colmatage à proximité des surfaces électroactives. Afin de simplifier le système, nous nous sommes dans un premier temps affranchi de la porosité des membranes et avons étudiés des électrodes planes en diamant dopé au bore. Des expériences sont en cours dans des cellules milli-fluidiques à hydrodynamique contrôlée (Hele-Shaw) couplant analyse optique dynamique (bulles, agrégats, particules détachées) par caméra rapide, analyse électrochimique (impédance, voltamétrie cyclique) et analyse de la matière organique pour mieux comprendre les mécanismes responsables du détachement des dépôts (Figure 1). Le rôle des conditions opératoires (densité de courant, tension, distance interelectrodes) sur la formation de bulles et sur leurs caractéristiques est actuellement étudié. Des expériences complémentaires vont être menés dans les mois à venir sur l'influence des bulles électro générées sur le colmatage et/ou le décolmatage. Nous étudierions notamment (i) l'influence des propriétés des bulles sur l'adhésion, la croissance et le détachement de biofilms (propriétés structurelles notamment le développement des streamers), tout en investiguant la composition de

la liqueur mixte (flocs microbiens, EPS, etc) et ensuite (ii) l'effet de la présence de dépôts ou de biofilms sur la production de bulles électro générées (figure 1).

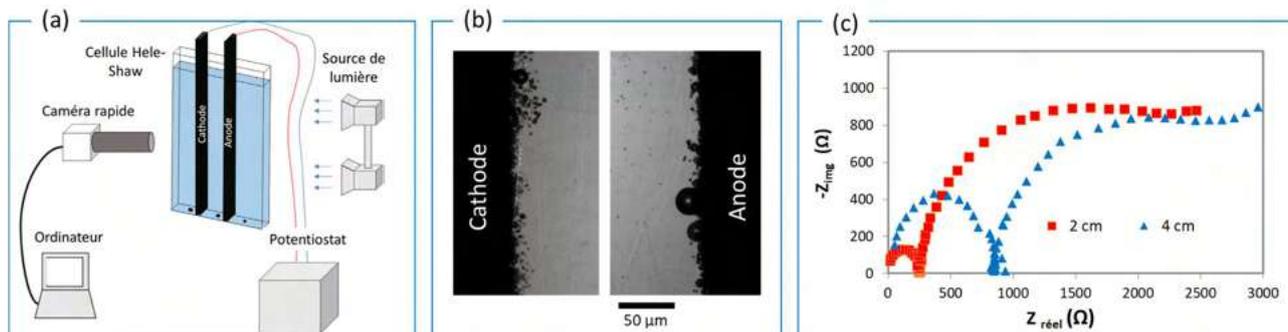


Figure 1 : Couplage de techniques de mesure optique et électrochimique pour l'étude des phénomènes à l'interface solide/liquide. (a) Schéma du dispositif expérimental, (b) mesure optique et image des bulles formées par électrolyse, (c) mesure électrochimique par spectroscopie d'impédance d'une électrode BDD

Ces expériences devraient nous permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes impliqués à l'échelle locale, et ainsi d'identifier les conditions optimales permettant à la fois d'améliorer la qualité de l'eau traitée et de réduire l'encrassement des membranes.

MOTS-CLES DU THEME

Traitement, Valorisation, Réutilisation

MOTS-CLES LIBRES

Electro-oxydation, Bulles, Hydrodynamique, Biofilms

RÉFÉRENCES

- Aslam, M., Charfi, A., Lesage, G., Heran, M., Kim, J., 2017. Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling. *Chemical Engineering Journal* 307, 897–913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.144>
- Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., 2017. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. *Environ Sci Pollut Res* 24, 321–333. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7786-7>
- Braak, E., Albasi, C., Anne-Archard, D., Schetrite, S., Alliet, M., 2017. Impact of Aeration on Mixed Liquor in Submerged-Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering & Technology* 40, 1453–1465. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600470>
- Ensano, B.M.B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., de Luna, M.D.G., Ballesteros, F.C.J., 2016. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. *Front. Environ. Sci.* 4. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00057>
- Ensano, B.M.B., Borea, L., Naddeo, V., de Luna, M.D.G., Belgiorno, V., 2019. Control of emerging contaminants by the combination of electrochemical processes and membrane bioreactors. *Environ Sci Pollut Res* 26, 1103–1112. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9097-z>
- Farhat, A., Keller, J., Tait, S., Radjenovic, J., 2018. Oxidative capacitance of sulfate-based boron-doped diamond electrochemical system. *Electrochemistry Communications* 89, 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.02.007>
- Misal, S.N., Lin, M.-H., Mehraeen, S., Chaplin, B.P., 2020. Modeling electrochemical oxidation and reduction of sulfamethoxazole using electrocatalytic reactive electrochemical membranes. *Journal of Hazardous Materials* 384, 121420. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121420>

De l'analyse Pinch à l'intégration multi-ressources : une méthodologie pour des procédés efficaces

Hedi ROMDHANA¹, Yvan DELOCHE²

¹UMR SayFood, Université Paris-Saclay – INRAE – AgroParisTech, France

²CRITT Agroalimentaire SUD, France

hedi.romdhana@agroparistech.fr

RESUME

L'intégration des procédés représente un ensemble de méthodologies visant à combiner des opérations unitaires afin de réduire la consommation de ressources ou les émissions dans l'environnement (Klemes, 2011). L'analyse Pinch, qui fait partie des techniques d'intégration des procédés, a été développée dans les années 70 pour répondre aux besoins énergétiques (Linnhoff and Flower, 1978). Cette méthode a introduit une procédure systématique pour concevoir des réseaux de récupération d'énergie thermique à l'échelle de sites industriels. Depuis près de 40 ans, cette approche a été déployée dans divers secteurs industriels, notamment dans la chimie, la pétrochimie, la fabrication de papier et l'agroalimentaire (Klemes, 2013). Des économies d'environ 30% ont été identifiées sur des procédés que l'on pensait auparavant optimisés (Linnhoff and Turner, 1981). Kemp (2007) a rapporté des économies de l'ordre de 42% dans l'industrie chimique, 56% dans la pétrochimie, 35% dans le secteur des boissons, et 11% dans l'industrie papetière. Ces économies sont principalement attribuables à la récupération de chaleur grâce à l'installation de nouveaux échangeurs thermiques, ainsi qu'à la modification ou l'adaptation de la production des ressources utilitaires.

Cette approche a été le précurseur de plusieurs contributions majeures à l'intégration des procédés, et ce non seulement dans le domaine de l'efficacité énergétique, mais aussi dans d'autres domaines, notamment celui de l'intégration massique des procédés. L'analogie la plus évidente avec le transfert de chaleur est celle du transfert de masse, particulièrement l'intégration massique de l'eau (Wang and Smith, 1994).

D'autres domaines d'application ont été rapportés par Nemat et al. (2019), tels que l'intégration de l'oxygène dans le traitement des eaux usées, l'intégration de l'hydrogène dans les raffineries, la planification énergétique à l'échelle du territoire avec des contraintes CO₂, ainsi que l'optimisation de la réutilisation de la matière première dans un procédé.

Cette étude aborde trois applications de l'analyse Pinch pour optimiser différentes ressources utilitaires : l'énergie thermique, l'énergie mécanique et l'eau. Ces applications sont désignées respectivement par Pinch-thermique, Pinch-mécanique, et Pinch-eau. Une première partie de cette étude est consacrée à rappeler les fondamentaux de chacune de ces applications, leur illustration à travers un exemple « fil rouge », suivi d'une discussion des limitations de l'approche en question par rapport à son déploiement dans un contexte industriel et sa portée méthodologique.

Tout d'abord, l'analyse Pinch-thermique est illustrée à travers un atelier de production de crème glacée. Cette approche implique (a) l'établissement des inventaires des flux thermiques, (b) l'évaluation du potentiel d'amélioration en termes de consommation énergétique, (c) la conception du réseau d'échangeurs thermiques et (d) l'optimisation de l'attribution des ressources utilitaires par rapport aux besoins en chauffage ou en refroidissement. Les limitations de cette approche sont discutées, notamment son application dans un contexte industriel réel, ainsi que sa limitation aux flux thermiques. En effet, les autres formes d'énergie, comme l'énergie mécanique, ne sont pas prises en compte.

La prise en compte de l'énergie mécanique est par la suite démontrée à travers une analogie entre l'énergie thermique et l'énergie mécanique. Cette analogie donne lieu à une nouvelle application désignée par l'analyse Pinch-mécanique. Cette nouvelle approche promet d'ouvrir de nouvelles opportunités pour optimiser l'utilisation du froid industriel, valoriser la chaleur fatale et décarboner les procédés. Dans ce contexte, le terme froid industriel fait référence aux procédés de congélation et de refroidissement, tandis que la chaleur fatale, concerne la récupération de chaleur via des pompes à chaleur. Dans les deux situations, la ressource primaire nécessaire est de nature mécanique (ou électrique), car il s'agit d'utiliser des machines à compression. Cette approche Pinch-mécanique est illustrée à travers l'exemple de l'atelier de crème glacée, apportant une optimisation complémentaire à celle de l'analyse Pinch-thermique. Le déploiement technologique de l'analyse Pinch-mécanique est discuté pour deux types de machines à compression : (a) machines à étages multiples et (b) machines monoétagées à détente contrôlée.

La dernière application concerne l'optimisation de la gestion de l'eau à l'échelle d'un site industriel. L'objectif est de minimiser le prélèvement global en eau propre et la production des eaux usées. Plusieurs solutions sont envisageables, telles que le recyclage direct de l'eau si elle présente un niveau de pollution acceptable, ou un recyclage précédé par un traitement approprié. Afin de minimiser les coûts liés au traitement, plusieurs approches peuvent être envisagées. Tout d'abord, le traitement peut être intégré localement, c'est-à-dire à l'échelle d'un atelier plutôt que d'être centralisé comme dans le cas d'une STEP. Ensuite, le traitement peut être limité à certains effluents stratégiques, peu pollués et disponibles tout au long de la production. Enfin, pour un effluent sélectionné, il est possible de restreindre le volume à traiter au strict nécessaire. Le traitement peut être partiel, car certains besoins en eau n'exigent pas nécessairement une qualité d'eau potable.

La résolution de ce type de problème de manière méthodique peut être réalisée par l'analyse Pinch-eau. Cette application est tout d'abord démontrée à travers une analogie eau-énergie, et par la suite illustrée à travers l'exemple de l'atelier de crème glacée. Cette approche implique (a) l'inventaire des eaux prélevées pour des opérations dites « usages », comme le cas des opérations de lavage et de rinçage, et pour des opérations dites « puits », lorsque l'eau est consommée, comme le cas des tours aérofrigérantes, (b) l'inventaire des eaux issues du procédé, dites « sources », comme le cas des condensats des évapo-concentrateurs et les perméats des procédés membranaires, (c) l'évaluation des économies d'eau potentielles, (d) la conception du réseau d'eau, et (e) l'optimisation de l'intégration du traitement d'eau. Les limitations de cette approche sont discutées, notamment son application dans un contexte industriel réel, particulièrement en ce qui concerne la prise en compte de la temporalité des procédés, leur mode de fonctionnement batch ou continu, ainsi que la prise en compte de la diversité de la pollution de l'eau, qui peut avoir diverses origines, notamment microbiologique, chimique ou organique.

Une seconde partie de cette étude, synthétise les potentiels des gains, ainsi que la diversité des champs d'application couverts par l'intégration de procédé. Ces applications sont tels que le Réseau Mixte Technologique ACTIA ECOFLUIDES, qui traite l'efficacité eau et énergie dans l'industrie agroalimentaire, y consacre l'un de ses axes de travail. Parmi ces applications, plusieurs sont issues du projet ANR MINIMEAU (minimeau.fr). Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis de montrer que la principale difficulté dans la mise en œuvre de ces méthodologies est la collecte des données de terrains nécessaires pour alimenter ces modèles.

MOTS-CLES DU THEME

optimisation énergétique, économie d'énergie, mixte énergétique

MOTS-CLES LIBRES

Energie, eau, électricité, Pinch, ressources utilitaires, intégration des procédés, agroalimentaire

RÉFÉRENCES

J. Klemes, Sustainability in the Process Industry: Integration and Optimization, McGrawHill Education, New York, 1st edition, 2011, ISBN 9780071605540.

B. Linnhoff and J. R. Flower, Synthesis of heat exchanger networks: I. systematic generation of energy optimal networks, *AIChE J.*, 24(4): 633–642, July 1978.

J. Klemeš and Z. Kravanja, Forty years of heat integration: Pinch analysis (PA) and mathematical programming (MP), *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2(4): 461–474, Nov. 2013.

I. C. Kemp, Pinch analysis and process integration, Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 2 edition, 2007.

B. Linnhoff and J. A. Turner, Heat-recovery networks: new insights yield big savings, *Chem. Eng.*, 22(88), 11 1981.

Y. Wang and R. Smith, Wastewater minimization, *Chemical Engineering Science*, 49 (7): 981–1006, 1994.

K. Nemati-Amirkolai, H. Romdhana, and M. L. Lameloise. Pinch methods for efficient use of water in food industry: A survey review. *Sustainability*, 11(16): 4492, Aug. 2019.

Dynamique de formation d'une goutte non-Newtonienne d'émulsion

Ranim CHAKLEH¹, Nouredine LEBAZ¹, Mahmoud KAMALEDDINE² et Nida SHEIBAT-OTHMAN¹

¹Univesite Claude Bernard Lyon 1, LAGEPP, UMR 5007, CNRS, Villeurbanne, Lyon

²CPE-Lyon, Villeurbanne, France

ranim.chakleh@univ-lyon1.fr

RESUME

Les émulsions doubles sont utilisées dans diverses applications, notamment l'encapsulation de principes actifs pharmaceutiques ou la préparation de produits alimentaires à taux de gras réduit (Heidari et al. en 2022). Elles sont constituées d'une émulsion dispersée dans une phase continue pour former une structure eau/huile/eau (E/H/E) ou l'inverse (H/E/H). Pour mieux comprendre les phénomènes ayant lieu durant la formation des gouttes d'émulsions doubles, des expériences de génération d'une goutte unique d'une émulsion dans une phase stagnante peuvent être d'un grand intérêt. La génération de gouttes uniques est généralement étudiée dans des systèmes microfluidiques où leur comportement est largement influencé par les effets de parois (Kiratzis et al. en 2022), conditions très loin de celles prévalant dans des procédés à grande échelle. Donc, l'objectif de ce travail est l'étude de la dynamique de formation d'une goutte d'émulsion inverse (E/H) générée à partir d'un capillaire dans un milieu stagnant non-confiné. L'effet de différents paramètres telles que la fraction aqueuse dispersée (à l'intérieur de la goutte), la viscosité des différentes phases et la présence ou non d'un tensioactif dans la phase stagnante est exploré et un modèle simple basé sur l'équilibre des forces et la formation de la goutte en deux étapes est utilisé.

Pour la préparation de l'émulsion inverse, de l'eau est dispersée dans de l'huile silicone (à l'aide d'un système rotor-stator) dans laquelle un tensioactif lipophile est dissout. La fraction de l'eau (entre 0 et 40 m.%), la viscosité de l'huile (entre 5 et 20 mPa.s) et la taille des gouttes internes (entre 0.3 et 5 μ m) sont les paramètres variés. La phase aqueuse stationnaire extérieure dans laquelle la goutte d'émulsion est injectée présente une viscosité variable (par l'addition de glycérol comme épaississant) et contient éventuellement un tensioactif hydrophile (Tween 20) à une concentration variable autour de sa concentration micellaire critique. La dynamique de formation de la goutte est enregistrée par une caméra rapide (Mini UX, Fascam Mini) opérant à une vitesse de 1 000 images par seconde. Les émulsions préparées sont caractérisées. La tension interfaciale est mesurée avec la méthode de la goutte pendante (KRÜSS DSA 10 MK2) et le profil rhéologique de l'émulsion inverse est obtenu grâce à un rhéomètre (MCR 302, Anton Paar). La taille des gouttes internes est mesurée par diffusion de la lumière (NanoZS Malvern) après dilution dans l'huile.

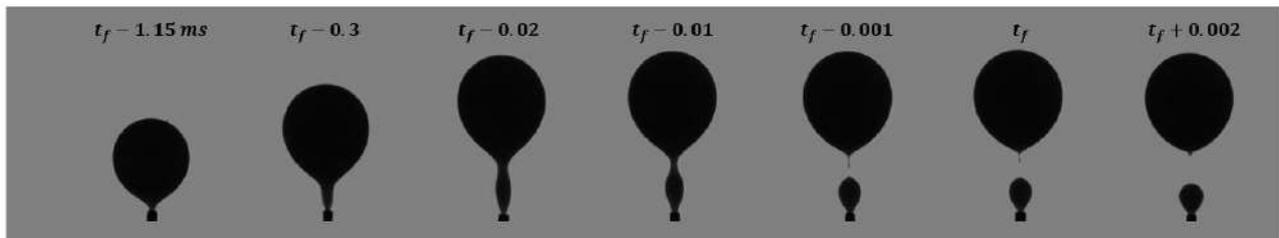


Fig. 1. Exemple d'une séquence d'images acquises durant la formation d'une goutte d'émulsion dans l'eau à un débit de 0.5 mL/min, t_d correspond au temps de détachement.

La figure 1 représente une séquence d'images acquises durant la formation et le détachement d'une goutte d'émulsion (huile silicone à 20 mPa.s, phase aqueuse à 10 mPa.s et à 40 m%) dans l'eau à un débit de 0.5 mL/min. La figure montre principalement la deuxième étape de formation, entre le début d'apparition du col et jusqu'au détachement. Il apparaît que la forme de la goutte n'est pas sphérique pendant cette étape. L'extrémité du cou (vers le haut) devient de plus en plus fine avant le détachement complet de la goutte. Au moment de détachement, une partie du col reste accrochée au capillaire, ce qui représente le début de la nouvelle goutte. A partir de ce type de séquences, différentes informations peuvent être extraites telles que

les dimensions de la goutte, l'élongation du col au moment de détachement et le temps total de formation en fonction des différents paramètres considérés.

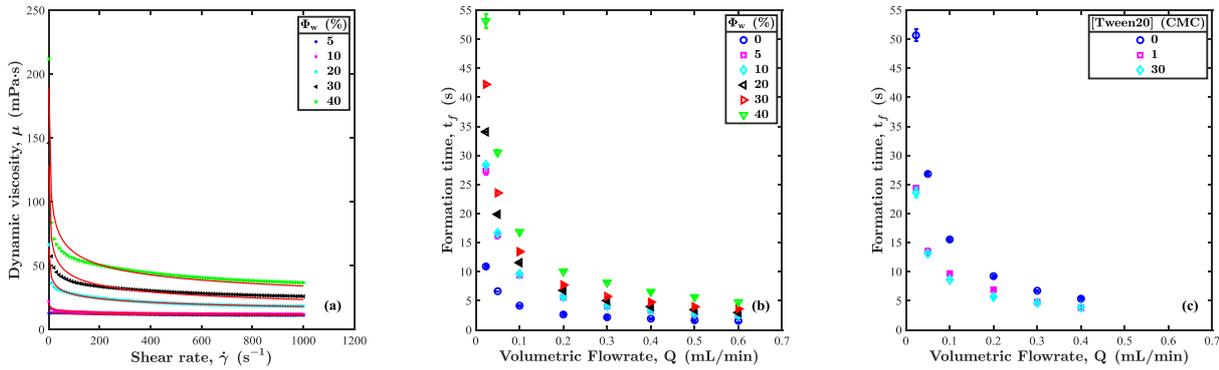


Fig. 2. (a) Viscosité apparente de l'émulsion inverse en fonction du taux de cisaillement à différentes fractions dispersées (huile à 10 mPa.s et eau à 1 mPa.s) ; (b) évolution du temps de détachement de la goutte en fonction du débit à différentes fractions dispersées (milieu) ; (c) effet du tensioactif sur le temps de détachement en fonction du débit.

Il est intéressant de noter que l'augmentation de la fraction de gouttes internes engendre une augmentation de la viscosité de l'émulsion inverse présente (Figure 2a). Aussi, l'émulsion a un comportement non Newtonien (rhéofluidifiant) qui est plus prononcé avec une fraction de gouttes dispersées plus élevée. Ce comportement influence clairement le temps de formation, notamment à faible débit (donc faible taux de cisaillement) comme montré dans la figure 2b. En effet, les gouttes d'émulsions concentrées (fraction dispersée élevée) sont plus cohésives que celles faiblement chargées et se maintiennent donc attachées au capillaire plus longtemps. Au fur et à mesure que le débit augmente et par conséquent le taux de cisaillement, le temps de formation diminue et les écarts se réduisent entre les différentes émulsions, à l'image des profils de viscosité. De même, la présence d'un tensioactif dans la phase extérieure réduit sensiblement le temps de formation vue son action sur l'énergie interfaciale et la pression capillaire (Bazazi et al. en 2023), comme le montre la figure 2-c en présence du Tween 20. A débit élevé, la dynamique de croissance de la goutte devient plus rapide que l'adsorption du tensioactif, surtout autour du cou où la surface augmente rapidement.

Les résultats obtenus dans ce travail avec les gouttes d'émulsion non Newtoniennes diffèrent sensiblement de ce qui est obtenu dans le cas de fluides Newtoniens à viscosité comparable, en termes de forme et volume des gouttes, et le temps de formation.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données.

MOTS-CLES LIBRES

Emulsion double, fluide non-Newtonien, tension de surface, tube capillaire.

RÉFÉRENCES

- Bazazi, P., Stone, H.A., Hejazi, S.H., 2023, Dynamics of Droplet Pinch-Off at Emulsified Oil-Water Interfaces: Interplay between Interfacial Viscoelasticity and Capillary Forces, *Physical Review Letter* 130, 034001, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.034001>
- Heidari, F., Jafari, S.M., Ziaifar, A.M., Malekjani, N., 2022, Stability and release mechanisms of double emulsions loaded with bioactive compounds; a critical review, *Advances in Colloid and Interface Science* 299, 102567. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102567>
- Kiratzis, I., Kovalchuk, N.M., Simmons, M.J.H., Vigolo, D., 2022, Effect of surfactant addition and viscosity of the continuous phase on flow fields and kinetics of drop formation in a flow-focusing microfluidic device, *Chemical Engineering Science* 248, 117183, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117183>

Enhancing Crystallization Operations: Utilizing Modelling and Machine Learning in Process Engineering

Carla BARCELO^{1,2,3}, Fabien BAILLON¹, Ana CAMEIRAO², Céline HOURIEZ³, Baptiste BOUILLOT², Christoph COQUELET¹, Fabienne ESPITALIER¹

¹Centre RAPSODEE, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302

²Centre SPIN, Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF

³CEEP, Mines Paris, Université PSL

carla_maria.barcelo@mines-albi.fr

RESUME

La cristallisation joue un rôle crucial dans divers domaines industriels, de la production de minéraux à la production pharmaceutique. Cependant, le défi réside dans la satisfaction des diverses exigences de chaque industrie, où des caractéristiques déterminées sont nécessaires pour les cristaux (morphologie, distribution de taille et structure cristalline) comme décrit par Jha et al. en 2017, et Ulrich et Frohberg en 2013. Par conséquent, avoir un contrôle précis sur les vitesses de cristallisation est essentiel pour une production sans faille. Notre objectif est de développer un outil d'ingénierie des systèmes de processus (ou Process Systems Engineering PSE en anglais) pour aider les décideurs industriels à optimiser ces opérations de cristallisation. Cet outil utilisera l'intelligence artificielle (IA) intégrant des modèles basés sur les données acquises expérimentalement. Ces données seront traitées à l'aide d'une approche d'apprentissage automatique et de modèles physico-chimiques basés sur les lois de la cinétique de cristallisation. Pour ce faire, des expériences ont été menées dans des conditions variables (température, concentration initiale ou d'entrée, temps de séjour) selon le mode de fonctionnement (batch ou continu) pour recueillir autant de données que possible, en ligne ainsi qu'hors ligne, pour augmenter la précision de l'outil IA. Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés (Fig. 1). Le premier dispositif est constitué d'une cuve agitée de 4 L, thermostatée par une double enveloppe et munie d'un mobile d'agitation de type hélice Mixel TT. Le deuxième est une cuve agitée de 2 L thermostatée par une double enveloppe, munie de trois chicanes et de deux mobiles d'agitation de type hélice Mixel TT. La cuve est alimentée par une pompe péristaltique amenant la solution de la cuve de dissolution vers la cuve de cristallisation. La pompe et le bain thermostaté sont pilotés via une interface développée sur labview.

Différentes techniques de suivi ont été utilisées pour caractériser les concentrations des espèces en solution et les solides au cours de la cristallisation. Les techniques sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée, la mesure de réflectance par faisceau focalisé, la granulométrie laser, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la mesure d'indice de réfraction, et la mesure d'émission acoustique. Les expériences ont été réalisées avec deux composés, un organique (glycine) et un inorganique (sulfate de sodium), pour modéliser différents types de chimie. La concentration à l'équilibre des deux espèces est calculée sur la base d'un modèle de coefficients d'activité. Ce modèle de calcul d'équilibre liquide-solide permet d'estimer la solubilité du composé en fonction des conditions opératoires. Par exemple, pour la solubilité de la glycine, le modèle NRTL a été retenu, après comparaison avec des modèles prédictifs (UNIFAC, Hansen et COSMO SAC), pour le calcul des coefficients d'activité de la glycine en phase aqueuse. Les données mesurées par Cao et al. en 2013, ont été utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction binaire.

À partir des données expérimentales, les cinétiques de nucléations primaire et secondaire (expériences, système continu) et de croissance seront identifiées. Ces cinétiques serviront de base à un modèle d'IA. Ce modèle sera ensuite mis en œuvre pour contrôler le processus de cristallisation en temps réel. L'optimisation des paramètres du processus, guidée par le modèle, sera réalisée pour atteindre des résultats souhaités tels qu'un rendement amélioré et une distribution précise de la taille des particules. Des mécanismes de rétroaction continus seront incorporés pour affiner la performance du modèle au fil du temps. La validation des cristallisateurs contrôlés par IA sera effectuée par des tests rigoureux dans des conditions de fonctionnement diverses. La documentation de l'ensemble du processus de recherche, y compris les protocoles expérimentaux, la méthodologie de développement de modèles et les résultats obtenus, sera

effectuée. Des rapports et des présentations résumant les résultats et fournissant des recommandations pour la mise en œuvre industrielle seront préparés. Grâce à cette approche systématique, nous visons à développer un outil PSE efficace pour optimiser les opérations de cristallisation industrielle, améliorant ainsi l'efficacité et la qualité du produit dans diverses industries.

Les auteurs remercient l'institut Carnot M.I.N.E.S pour le financement de ce projet.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, analyse de donnée, usine du futur

MOTS-CLES LIBRES

Cristallisation, machine-learning, ingénierie des systèmes, bilan de population

FIGURES

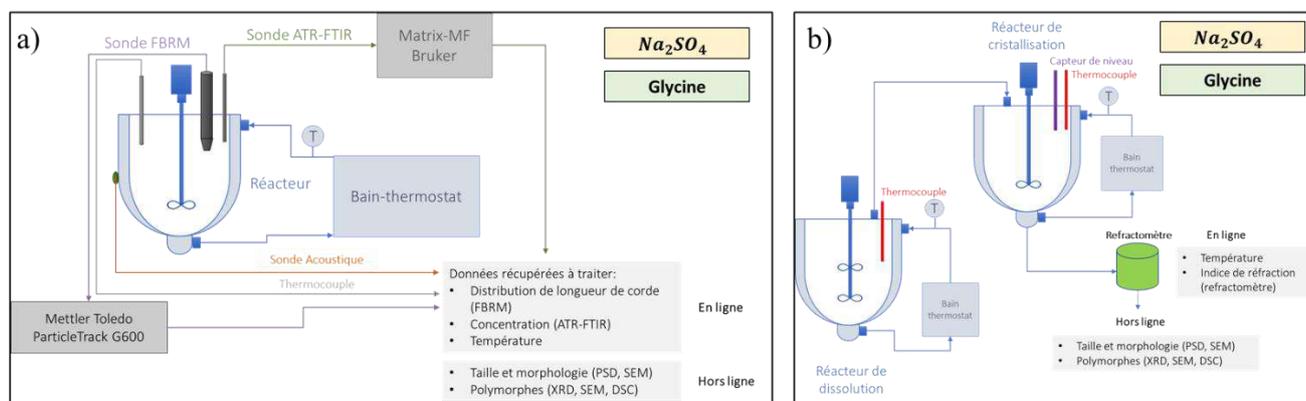


Fig 1. Représentation schématique des dispositifs expérimentaux pour a) l'opération de cristallisation par batch et b) l'opération de cristallisation continue

RÉFÉRENCES

Z. Cao, Y. Hu, J. Li, Y. Kai, W. Yang (2013) Solubility of glycine in binary system of ethanol+water solvent mixtures: experimental data and thermodynamic modelling, *fluid Phase Equilibria*, 360, 156-160

Jha, S. K., Karthika, S., & Radhakrishnan, T. K. (2017). Modelling and control of crystallization process. *Resource-Efficient Technologies*, 3(1), 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2017.01.002>

H. Renon, J. M. Prausnitz, Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AICHe J.* 1968, 14, 135-144.

Ulrich, J., & Froberg, P. (2013). Problems, potentials and future of industrial crystallization. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 7(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s11705-013-1304-y>

Etude du crémage d'émulsions concentrées par centrifugation

Djibrilla MOUNKAILA NOMA¹, Nouredine LEBAZ¹, Kristy TOUMA et Nida SHEIBAT-OTHMAN¹

¹ Université Claude Bernard Lyon 1, LAGEPP, UMR 5007, CNRS, Villeurbanne, Lyon

djibrilla.noma@univ-lyon1.fr

RESUME

Les émulsions sont des dispersions de gouttelettes d'une phase A dans une phase continue B non miscibles. Pour éviter la coalescence des gouttes entre-elles, des agents tensioactifs sont utilisés pour stabiliser le système. Sous l'effet de la gravité et de la différence de densité entre les deux phases, une migration de la phase dispersée a lieu dans les systèmes non agités (typiquement, les réservoirs de stockage/transport) pour former une couche plus dense dans la partie basse du réservoir (sédimentation) ou dans la partie supérieure (crémage). Dans le cas d'émulsions huile-dans-eau (H/E), la phase huileuse est généralement moins dense que la phase aqueuse aboutissant au crémage des gouttes d'huile. Ce phénomène réversible induit une hétérogénéité de la concentration, ce qui influence les propriétés locales de l'émulsion et peut induire certains phénomènes irréversibles à terme (coalescence et séparation des phases par exemple) (Chanamai and McClements, en 2000).

La vitesse de crémage des gouttes d'huile dépend de différents paramètres tels que la différence de densités, la viscosité de la phase continue, et la taille et la fraction locale de la phase dispersée. L'étude de ce phénomène est abordée dans la littérature via différentes techniques expérimentales comme l'imagerie, la résonance magnétique nucléaire et la turbidimétrie (Abeynaïke et al., en 2012; Deb et al., en 2022). Néanmoins, l'essentiel des études se limite à des systèmes dilués dont la cinétique est relativement rapide (quelques heures tout au plus). Dans le cas d'émulsions fines et concentrées (cas des crèmes dermatologiques par exemple), le crémage a lieu sur des durées très élevées (quelques mois), ce qui rend son étude laborieuse (milieu contrôlé en température et vibrations, manipulation délicate, ...). L'objectif de cette étude est d'explorer le crémage d'émulsions H/E concentrées soumises à une accélération centrifuge. La centrifugation induit une accélération de la vitesse de crémage et permet de réduire ainsi la durée d'étude et dans notre cas, elle est couplée à une mesure de transmission de la lumière *in situ* le long de l'échantillon étudié, corrélée à la concentration en phase huileuse.

Pour cela, des émulsions H/E sont préparées dans différentes conditions : fraction dispersée (entre 1 et 50 m.%), taille moyenne des gouttes ($\sim 0.5 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$) et viscosité de la phase continue variable (1 – 20 mPa.s). Des huiles silicones sont utilisées à cet effet et dispersées dans une phase aqueuse (eau + épaississant) contenant un tensioactif hydrophile (Tween 20) à l'aide d'un Ultra-Turrax (IKA T 18). La distribution de taille des gouttes est mesurée par diffusion de la lumière et l'étude du crémage sous centrifugation est effectuée grâce au LUMisizer[®].

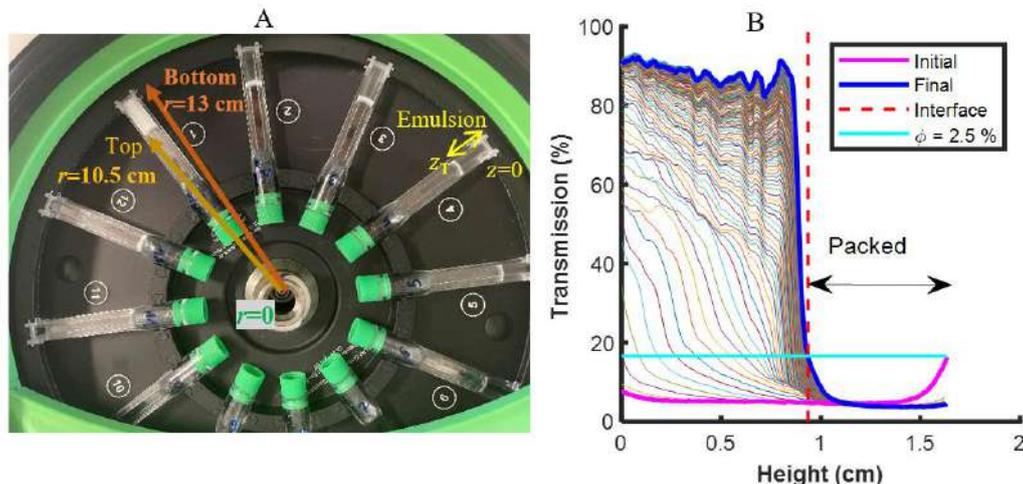


Fig. 1. (A) Echantillons dans le LUMisizer[®] et (B) évolution des profils de transmission en fonction du temps et de la hauteur de l'échantillon.

La figure 1-A montre l'emplacement des échantillons dans le LUMisizer® qui permet l'étude simultanée de 12 formulations différentes. Les émulsions sont introduites dans des réservoirs parallélépipédiques d'une épaisseur petite devant la largeur et la hauteur pour moduler la transmission à travers l'échantillon. Un résultat type des profils de transmission en fonction du temps et de la hauteur de l'échantillon est donné dans la figure 1-B. On remarque bien qu'initialement, la transmission est constante en fonction de la hauteur à cause de l'homogénéité spatiale de la fraction dispersée. Avec le temps, et sous l'effet des forces centrifuges, la transmission diminue drastiquement à la surface de l'échantillon où la fraction de la phase dispersée est très élevée. A l'opposé, la partie basse de l'échantillon se clarifie graduellement à cause de la diminution progressive de la quantité de gouttes d'huile révélée par une transmission croissante.

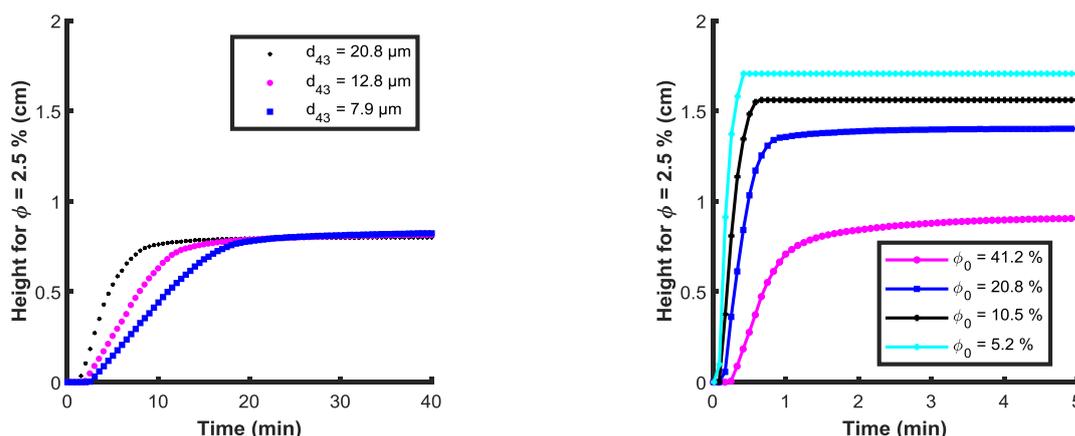


Fig. 2. Effet de la taille moyenne des gouttes sur la cinétique de crémage (gauche) ; effet de la fraction dispersée initiale sur la cinétique de crémage (droite).

La figure 2 montre l'effet de la taille moyenne des gouttes et de la fraction dispersée initiale sur la cinétique de crémage sous une accélération de 75 g matérialisée par des courbes d'iso-concentration ($\phi = 2.5\%$). Comme attendu, l'augmentation de la taille des gouttes et la diminution de la fraction dispersée favorisent une séparation rapide traduite par une pente initiale plus importante dans les différentes courbes montrées dans la figure 2.

A travers les résultats préliminaires montrés dans les figures 1 et 2, la centrifugation couplée à une mesure de transmission permet de quantifier la cinétique de crémage d'émulsions fines et concentrées sur des périodes très courtes (quelques minutes) équivalentes à des études sur des longues durées (plusieurs mois) sous l'effet de la gravitation terrestre. Un modèle de crémage simple basé sur l'équation de convection-diffusion des gouttes dans la phase continue est développé afin de découpler l'effet des différents paramètres et de disposer d'un outil prédictif pour l'étude de la stabilité des émulsions simples.

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données, modélisation, simulation procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Emulsions, crémage, centrifugation, distribution de taille, modélisation.

RÉFÉRENCES

- Abeynaïke, A., Sederman, A.J., Khan, Y., Johns, M.L., Davidson, J.F., Mackley, M.R., 2012. The experimental measurement and modelling of sedimentation and creaming for glycerol/biodiesel droplet dispersions. *Chemical Engineering Science*, 79:125–137. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.036>
- Chanamai, R., McClements, D.J., 2000. Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 172:79–86. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(00\)00551-3](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(00)00551-3)
- Deb, T.K., Lebaz, N., Ozdemir, M.S., Govoreanu, R., Mhamdi, A., Sin, G., Sheibat-Othman, N., 2022. Monitoring and Modeling of Creaming in Oil-in-Water Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61:4638–4647. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04722>

Etudes expérimentale et numérique de l'hydrodynamique et des transferts gaz-liquide dans un photobioréacteur airlift destiné à la culture de microalgues photosynthétiques.

Romain MILLION¹, Walid BLEL¹ et Caroline GENTRIC¹

¹Nantes Université, CNRS, GEPEA, UMR 6144, F-44600 Saint-Nazaire, France

romain.million@univ-nantes.fr

INTRODUCTION

Les dernières années ont vu les microalgues s'imposer comme une offre biotechnologique à fort potentiel dans de multiples industries. La production de microalgues peut se faire par utilisation de photobioréacteurs (PBR) airlifts à recirculation interne. L'injection de gaz sous forme de bulles d'air enrichies en CO₂ d'un côté du séparateur permet la mise en mouvement du fluide et conduit à une recirculation, ce qui empêche la sédimentation des microalgues et leur permet théoriquement d'accéder aux nutriments de manière uniforme dans le temps et l'espace. Les transferts de matière entre les deux phases permettent de maintenir un niveau acceptable de dioxyde de carbone dans la phase liquide (Ndiaye M et al. en 2018), tout en permettant le dégazage du dioxygène produit par les microalgues, ce dernier étant délétère pour la croissance lorsqu'il est présent en trop grande concentration (Kazbar A et al. en 2019). Ces paramètres peuvent être intégrés dans une modélisation prédictive de la croissance des microalgues, et couplés avec d'autres apports comme le transfert radiatif par exemple (Pruvost J et Cornet JF en 2012). Les objectifs de ce travail sont : (i) de caractériser expérimentalement et numériquement ces transferts de gaz dans un photobioréacteur airlift à échelle préindustrielle et (ii) d'intégrer ces paramètres dans une simulation de type mécanique des fluides numérique (CFD) dans le but ultérieur de réaliser un modèle de croissance de microalgues basé sur la CFD. La partie expérimentale a pour but de valider les résultats numériques de l'hydrodynamique, ainsi que les modèles de transferts implémentés dans les simulations CFD par fonctions utilisateurs (UDF).

MOTS-CLES LIBRES

Hydrodynamique, CFD, transfert gaz-liquide

MATERIEL ET METHODES

Le PBR airlift en PMMA de dimension 1,6 0,9 0,05 m (H l e) est réparti équitablement entre le riser et le downcomer de largeur 0,44 m chacun à l'aide d'une paroi en PMMA de 1,075 0,02 m (H l). L'injecteur placé dans le riser à 0,425 m relatif au plancher du bain est composé d'un réservoir mis sous pression et de deux rangées de capillaires de diamètre interne 504 μm . Le débit d'air à l'injection $Q_{inj} = 432 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est contrôlé par un détendeur Samson® et un débitmètre massique EL-FLOW® BRONKHORST®. La simulation hydrodynamique est effectuée sur Ansys Fluent 2021R1 (3d double précision, Euler-Euler implicite, k- ϵ dispersé, traitement aux parois standard, coefficient de traînée universel, coefficient de portance de Legendre-Magnaudet, dispersion turbulente selon Simonin, interaction turbulente de Simonin et al., (Ansys Fluent en 2021)). Après détermination du diamètre équivalent des bulles par captation et analyse d'image, ce paramètre a été intégré dans la simulation (une seule phase gazeuse de taille uniforme). Les champs de vitesse numériques de la phase liquide sont validés par des mesures de Particle Image Velocimetry (PIV). Un laser DANTEC DYNAMICS © vient napper le downcomer par la tranche ; il est synchronisé avec une caméra haute résolution (Hisense Zyla) qui permet de capturer des images à une fréquence maximale de 40 Hz. L'ensemencement du liquide est effectué avec des particules de rhodamine de taille 20 μm . Le logiciel DANTEC DYNAMICS STUDIO© est utilisé pour traiter les images avec la méthode ADAPTIVE PIV. Le mélange est caractérisé de deux façons : (i) une méthode colorimétrique basée sur une réaction acido-basique à pH 8,2. Elle consiste à ajouter un indicateur coloré dans le milieu (phénophtaléine dans notre cas) et d'injecter quelques mL d'une solution de soude à 1M ce qui permet d'observer un virage colorimétrique de la phénophtaléine vers le rose. (ii) par méthode

conductimétrique qui consiste à suivre la concentration en sel en un point du PBR après injection d'une solution de NaCl à 30 g.L^{-1} . Enfin, le coefficient de transfert gaz-liquide $k_L a$ est déterminé par mesure de concentration en CO₂ dissous au cours du temps selon la méthode dynamique de désoxygénation-réoxygénation (Chisti MY en 1987).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La taille des bulles mesurées est de 4 mm de diamètre équivalent (db_{eq}). Du fait de la faible vitesse superficielle de gaz $U_{Gsup} = 5,25 \text{ mm.s}^{-1}$, les bulles observées ne montrent pas d'interaction entre elles et la population de bulles est monodisperse. Le taux de vide mesuré dans le riser est de 1,8 %, il a été obtenu par la méthode de mesure par pression différentielle. L'écart de ce paramètre est inférieur à 5% avec la valeur de simulation. La comparaison des vitesses d'écoulement du liquide mesurées par PIV et des profils de vitesses numériques ont permis de valider l'hydrodynamique simulée par CFD, avec un écart relatif à l'expérimental aussi inférieur à 5 %. La caractérisation du mélange par méthode colorimétrique a confirmé la répartition du traceur observée numériquement (Fig. 1. et Fig. 2.).



Fig. 1. Répartition expérimentale du traceur à $t = 5 \text{ s}$ après injection de soude permettant de mettre en évidence les zones de recirculations

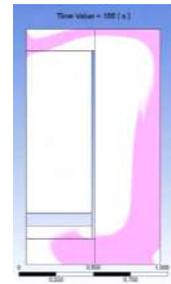


Fig. 2. Répartition en simulation du traceur à $t = 5 \text{ s}$ après injection de soude permettant de mettre en évidence les zones de recirculations

L'étude des temps de mélange a montré que ce type de contacteur ne peut pas être considéré comme un réacteur parfaitement agité. Le rapport entre le temps de mélange et le temps caractéristique du transfert gaz-liquide ($1/k_L a$) est supérieur à 0,1. La simulation des transferts a été comparée selon le modèle de Higbie R en 1935 avec différentes modélisations du temps de contact.

CONCLUSIONS

L'hydrodynamique au sein d'un photobioréacteur airlift a été étudiée selon différents aspects, comme la rétention gazeuse au sein du riser ou l'écoulement liquide du downcomer. Ces paramètres ont permis d'affiner les simulations réalisées en CFD, et de construire une base solide pour l'ajout de fonctions utilisateur simulant les transferts. Ces simulations pourraient permettre de réaliser des modifications de design et de tester plusieurs paramètres opératoires selon des objectifs comme l'amélioration du mélange ou l'augmentation du transfert.

RÉFÉRENCES

- Chisti, M.Y. and Moo-Young, M. Airlift reactors: characteristics, applications and design considerations. *Chemical Engineering Communications*, 60(1-6), 1987, pp.195-242.
- Fluent, ANSYS. Ansys fluent theory guide. Ansys Inc., USA, 2021
- Higbie, R.. The rate of absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 31, 1935, 365-389.
- Kazbar, A., Cogne, G., Urbain, B., Marec, H., Le-Gouic, B., Tallec, J., Takache, H., Ismail, A. and Pruvost, J. Effect of dissolved oxygen concentration on microalgal culture in photobioreactors. *Algal Research*, 39, 2019, p.101432.
- Ndiaye, M., Gadoin, E. and Gentric, C. CO₂ gas-liquid mass transfer and $k_L a$ estimation: numerical investigation in the context of airlift photobioreactor scale-up. *Chemical Engineering research and design*, 133, 2018, pp.90-102.

Pruvost, J. and Cornet, J.F. Knowledge models for the engineering and optimization of photobioreactors. 2012

Modélisation d'un réacteur d'ultra-filtration pour le contrôle optimal de la durée des phases de colmatage/décolmatage

Jérôme HARMAND¹, Hoseok JANG², Amine CHARFI³, Jeonghwan KIM²

¹LBE, INRAE, Univ. Montpellier, Narbonne

²2E450, Inha university, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Inchoen, 22212, Korea

³Unité de Recherche ABTE, (Alimentation Bioprocédés Toxicologie Environnements), EA 4651, Esplanade de la Paix, Université de Caen Normandie, 14032 Caen Cedex 5, France

Jerome.harmand@inrae.fr

RESUME

Les biosystèmes membranaires - également appelés MBR pour Membrane BioReactors - sont de plus en plus utilisés comme procédés de traitement des eaux usées car ils permettent d'obtenir de très bonnes performances, tandis que leur coût a drastiquement diminué au cours de la dernière décennie. Néanmoins, le colmatage des membranes reste la principale raison pour laquelle ces systèmes consomment encore beaucoup d'énergie : ils doivent fonctionner selon plusieurs modes - filtration et relaxation ou lavage à contre-courant - pour contrôler l'encrassement. Pendant ces phases de relaxation et de lavage à contre-courant, les membranes ne sont plus disponibles pour la filtration. La durée de ces phases doit donc être minimisée ainsi que les besoins énergétiques totaux. En fonction du type de membrane, du fluide à traiter et de la technologie utilisée, différentes méthodes ont été proposées et testées pour gérer l'encrassement (*cf.* par exemple (Yusuf *et coll.*, 2014) et les références associées).

Ces dernières années, pour les systèmes où la formation du gâteau est le principal facteur du phénomène d'encrassement, une nouvelle approche de contrôle optimal a été proposée. Elle consiste à utiliser des modèles très simples capables de modéliser la dynamique de la formation et de l'élimination du gâteau - en utilisant le lavage à contre-courant - ainsi que la conception d'une loi de contrôle optimale. Le contrôle optimal de l'encrassement consiste à utiliser les leviers d'actions disponibles (instants auxquels se produisent la relaxation ou le rétrolavage, durées des périodes de temps entre la filtration et les séquence relaxation/rétrolavage, pression de rétrolavage ou encore débits d'injection d'air/gaz,...) pour minimiser un critère d'optimisation donné (temps pour atteindre une cible donnée en termes de volume traité ou d'énergie de filtration/rétrolavage, volume traité sur une période de temps donnée sous contraintes de performance, *cf.* par exemple Kalboussi *et coll.*, 2017).

Sur la base des travaux d'Aichouche (Aichouche *et coll.*, 2020), pour les systèmes fonctionnant à flux constant dont l'objectif est de minimiser l'énergie totale pour traiter un volume d'eau donné, (Chaaben *et coll.*, 2024) ont proposé un contrôle optimal adaptatif capable de gérer la présence d'incertitudes et de perturbations. En particulier, il a été montré qu'une telle stratégie est capable de faire face à des perturbations d'entrée inconnues - caractéristiques intrinsèques du fluide à traiter, telles que les concentrations en solides totaux en suspension (TSS) ou en produits microbiens solubles (SMP).

Initialement proposée pour les systèmes de microfiltration, il a été récemment démontré que l'approche peut être appliquée à une grande classe de systèmes de filtration, à savoir des systèmes d'Ultra et de Nano-Filtration (UF et NF), (Harmand *et coll.*, 2024).

Cet article présente les résultats préliminaires de la modélisation de la dynamique de l'encrassement d'un module de fibre creuse UF utilisé dans plusieurs conditions de fonctionnement. Ces résultats nous permettent de proposer une durée optimale des phases de filtration/rétrolavage afin de minimiser les besoins énergétiques totaux tout en maximisant le volume d'eau filtrée dans le temps.

MOTS CLES DU THEME

Modélisation, systèmes membranaires, simulation des procédés, contrôle optimal

MOTS CLES LIBRES

Biotechnologies, modélisation par bilan de matière, contrôle du colmatage

REFERENCES

Aichouche, F., N. Kalboussi, A. Rapaport and J. Harmand. Modeling and optimal control for production-regeneration systems - preliminary results. European Control Conference ECC'20, May 2020, Saint Petersburg, Russia. pp.564-569, 10.23919/ECC51009.2020.9143741.

Chaaben, A., F. Ellouze, N. Ben Amar, A. Rapaport, M. Héran and J. Harmand (2024) Adaptive optimal control of membrane processes to minimize fouling, ECC2024, June 25-28, Stockholm, Sweden.

Harmand, J., A. Chaaben, F. Ellouze, N. Ben Amar, A. Rapaport, M. Héran (2024) Adaptive optimal model-based control of membrane systems fouling: a generic robust approach, IWA-RMTC24, June 18-21, Palermo, Italy.

Kalboussi, N., J. Harmand, A. Rapaport, T. Bayen, F. Ellouze and N. Ben Amar (2017) Optimal control of physical backwash strategy - towards the enhancement of membrane filtration process performance, Journal of Membrane Science, 10.1016/j.memsci.2017.09.053.

Yusuf, Z., N. A. Wahab and S. Sahlan (2014) Fouling control strategy for submerged membrane bioreactor filtration processes using aeration airflow, backwash, and relaxation: a review, Desalination and Water Treatment, Vol. 57, No. 38, pp. 17683-17695, 10.1080/19443994.2015.1086893.

Modélisation des propriétés impliquées dans le recyclage de polymère par dissolution (masse volumique et solubilités)

Ali AL-JABERI ^{1,2}, Aurélie WENDER ¹, Nicolas FERRANDO ¹, Wei YAN ³ et Jean-Charles DEHEMPTINNE ¹

¹Département Thermodynamique, IFP Energies nouvelles, France

²Ecole doctorale de Chimie-Physique et Chimie Analytique, Sorbonne Université, France

³Department of chemistry, DTU, Denmark

ali-mohammed-ahmed.al-jaberi@ifpen.fr

RESUME

L'objectif de cette étude réside dans l'amélioration de la modélisation des solubilités dans le cadre des procédés de recyclage des polymères par dissolution en se focalisant sur le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène. Le calcul des solubilités exige l'utilisation d'outils thermodynamiques, notamment un modèle thermodynamique associé à un algorithme de calcul d'équilibre de phase. Dans cette étude, l'équation d'état PC-SAFT (par Gross et Sadowski en 2001) a été adoptée comme modèle thermodynamique pour calculer les propriétés thermodynamiques nécessaires. Pour cette équation d'état, deux ensembles de paramètres sont définis : les paramètres des composés purs (nombre des segments m_i , diamètre de segment σ_i , énergie de segment ϵ_i/k) et les paramètres binaires tels que le paramètre de l'énergie de segment k_{ij} entre deux molécules. Étant donné la rareté des données expérimentales pour le système polymère-solvant organique, il est judicieux d'explorer des méthodologies plus prédictives et pratiques pour déterminer ces paramètres, telles que les méthodes de contribution des groupes.

Dans le cadre de notre recherche, une analyse de deux méthodes de contribution des groupes (par Tihic *et al* en 2008) (par Peters *et al* en 2012) (par Peters *et al* en 2013) a été réalisée. Cette analyse se concentre sur les calculs des équilibres liquide-liquide et vapeur-liquide, ainsi que sur le calcul du volume spécifique (inverse de la masse volumique) du polymère fondu sous différentes conditions de la température, pression et masse molaire du polymère. En ce qui concerne le volume spécifique, les méthodes de contribution des groupes ont fourni des paramètres PC-SAFT permettant de prédire de manière satisfaisante les données expérimentales, à l'exception du polystyrène pour lequel le paramétrage doit être revu pour une des méthodes. Quant aux équilibres vapeur-liquide et liquide-liquide, une seule (Méthode de Peters) a fourni des paramètres adéquats pour prédire les deux types d'équilibres. L'impact de la température, de la pression et de la masse molaire du polymère est représenté correctement. La description de la polydispersité du polymère qui détermine la masse molaire moyenne à utiliser est déterminante surtout pour la représentation de la démixtion liquide-liquide : on voit à la Fig. 1 que l'équilibre liquide-vapeur dépend peu de la masse molaire, contrairement à l'équilibre liquide-liquide à la Fig. 2. L'utilisation d'une masse molaire adaptée est donc indispensable.

Pour les calculs d'équilibre de phase de mélange polymère-solvant organique, l'algorithme Flash TP de Michelsen (par Michelsen, M.L en 1982) a été utilisé. Des ajustements spécifiques sont apportés à cet algorithme afin de le rendre apte à calculer les équilibres vapeur-liquide et liquide-liquide de système polymère-solvant organique. Ces adaptations permettent à l'algorithme, une fois les paramètres adéquats du modèle thermodynamique en place, de converger dans diverses conditions, que ce soit pour des systèmes binaires ou ternaires.

MOTS-CLES DU THEME

Procédés de recyclage, modélisation et simulation des procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Solubilités des plastiques, masse volumique de polymère, modélisation thermodynamique.

FIGURES

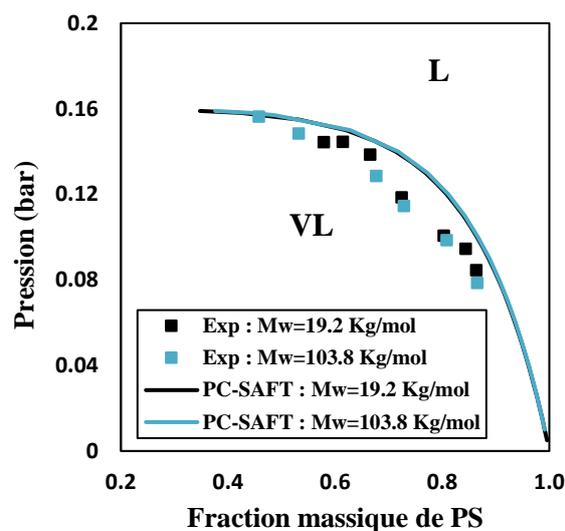


Fig. 1. Equilibre vapeur-liquide à $T=303$ K de systèmes binaire polystyrène (PS)-Benzène. Comparaison des données expérimentales avec la prédiction de PC-SAFT + paramétrage de Peters.

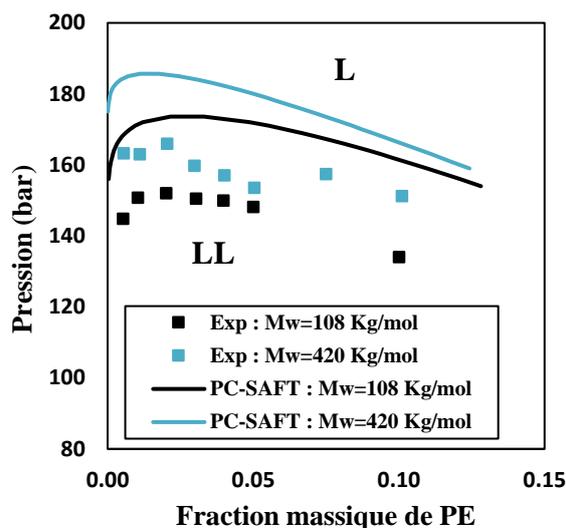


Fig. 2. Equilibre liquide-liquide à $T=460$ K de systèmes binaire Polyéthylène (PE)-Pentane. Comparaison des données expérimentales avec la prédiction de PC-SAFT + paramétrage de Peters.

REFERENCES

- Gross, J. and Sadowski, G., 2001, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:1244-1260, <https://doi.org/10.1021/ie0003887>.
- Michelsen, M.L., 1981, The isothermal flash problem. Part I. Stability, *Fluid phase equilibria*, 9:1-19, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85001-2).
- Michelsen, M.L., 1981, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, *Fluid phase equilibria*, 9:21-40, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85002-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85002-4).
- Peters, F.T., Laube, F.S. and Sadowski, G., 2012, Development of a group contribution method for polymers within the PC-SAFT, *Fluid phase equilibria*, 324:70-79, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.009>.
- Peters, F.T., Laube, F.S. and Sadowski, G., 2013, PC-SAFT based group contribution method for binary interaction parameters of polymer/solvent systems, *Fluid phase equilibria*, 324:70-79, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.033>.
- Tihic, A., Kontogeorgis G.M., Solms, N.V. and Michelsen M.L., 2008, A Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems, 47: 5092-5101, <https://doi.org/10.1021/ie0710768>.

Solubilité du triéthylène glycol dans le méthane dans des conditions supercritiques - mesures et prédictions par l'équation d'état.

Oussama KHELIDJ¹, Elena VANDYUKOVA², Ilham MOKBEL¹, Jacques JOSE¹, Aurélie WENDER² et Pascal MOUGIN²

¹Laboratoire Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, Université Claude Bernard Lyon1, France

²Département Thermodynamique et Simulation Moléculaire, IFP Energies nouvelles, France

ilham.mokbel@univ-lyon1.fr

RESUME

La déshydratation du gaz naturel est un processus crucial qui conditionne l'efficacité du transport du gaz par gazoduc, car la présence d'eau entraîne la formation d'hydrates de gaz, la corrosion et la condensation sur les parois des conduites (Lammers, J., 1991). C'est pourquoi, dans les usines de déshydratation, des glycols tels que le triéthylène glycol (TEG), qui a une faible pression de vapeur et une faible viscosité dans les conditions d'exploitation, sont utilisés pour éliminer l'humidité du gaz comprimé et pour ajuster la température du point de rosée de l'eau. Malgré sa faible volatilité aux températures et pressions de fonctionnement, une certaine quantité de TEG se dissout dans le flux de gaz naturel et rejetée dans la conduite de transport (Jerinić et al. 2008). Les débits de gaz naturel étant généralement supérieurs à un million de mètres cubes standard par heure, de telles pertes de fluide de traitement ne peuvent être tolérées.

Très souvent, les équations d'états thermodynamiques sont les méthodes de choix pour calculer les équilibres de phase à l'origine des pertes de glycol dans le gaz ou de la condensation du dessiccant dans les canalisations de transport (Jerinić *et al.*, 2008)]. Ces équations sont obligatoirement régressées sur les données expérimentales disponibles.

La solubilité du TEG dans le CH₄ à des températures comprises entre 298 et 333 K et à des pressions inférieures à 100 bar a été mesurée par différents auteurs : (Jerinić *et al.*, 2008, Fisher et al., 2016, Burgass *et al.*, 2017, Trancoso *et al.*, 2023), Fig.2. Les valeurs de solubilité publiées sont de l'ordre du ppm et extrêmement dispersées dues aux difficultés de réaliser de telles mesures qui entraînent une incertitude élevée. La recherche bibliographique montre également qu'aucune donnée expérimentale concernant les pertes de TEG dans le gaz naturel à très haute pression ($P > 100$ bar) n'a encore été publiée malgré l'intérêt évident de l'industrie.

Nous proposons ici de nouvelles mesures de solubilité du TEG dans le CH₄ à des pressions variant de 10 à 250 bar et à des températures de 30 à 80 °C. Dans ce but un appareil à saturation de gaz a été réalisé, figure 1.

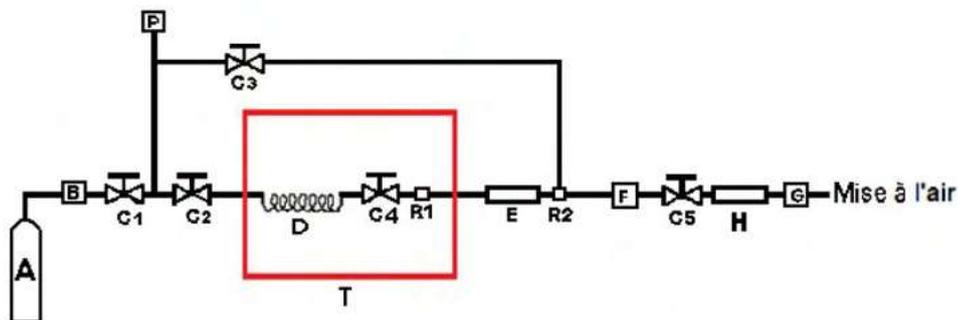


Fig. 1. Appareil à saturation pour la mesure de la solubilité du TEG dans le CH₄

Le principe de la mesure consiste à saturer le gaz en soluté (TEG) à une température et pression données par passage dans le "saturateur" D contenant un support poreux imprégné en TEG. Le soluté dissout dans le gaz est ensuite retenu sélectivement par la "cartouche" E contenant un support adsorbant. Le "déverseur" F permet de maintenir la pression en amont dans le saturateur tout en délivrant une pression aval de quelques bar. Le gaz détendu passe ensuite dans un piège à charbon actif H protégeant le débitmètre massique G de

toute contamination. Le réglage de ce dernier permet de maintenir un débit de saturation constant. La thermodésorption de la "cartouche" **D** par couplage GC permet la quantification du soluté piégé et d'en déduire la solubilité du TEG dans le gaz.

La modélisation des données a été effectuée par une équation d'état classique : SRK munie des lois de mélange de Twu *et al.* (1991) qui fait intervenir des paramètres d'interaction binaire asymétrique. Une telle approche permet de reproduire non seulement la solubilité du gaz dans le TEG mais également la solubilité du TEG dans le gaz. Ce modèle thermodynamique est utilisable sous les logiciels PRO/II, Aspen + et ProSim.

La figure 2 illustre les résultats obtenus avec le binaire méthane / TEG sur une plage de 25 à 60 °C. Nous pouvons constater qu'il existe une certaine disparité entre données qui s'explique par les faibles teneurs mesurées.

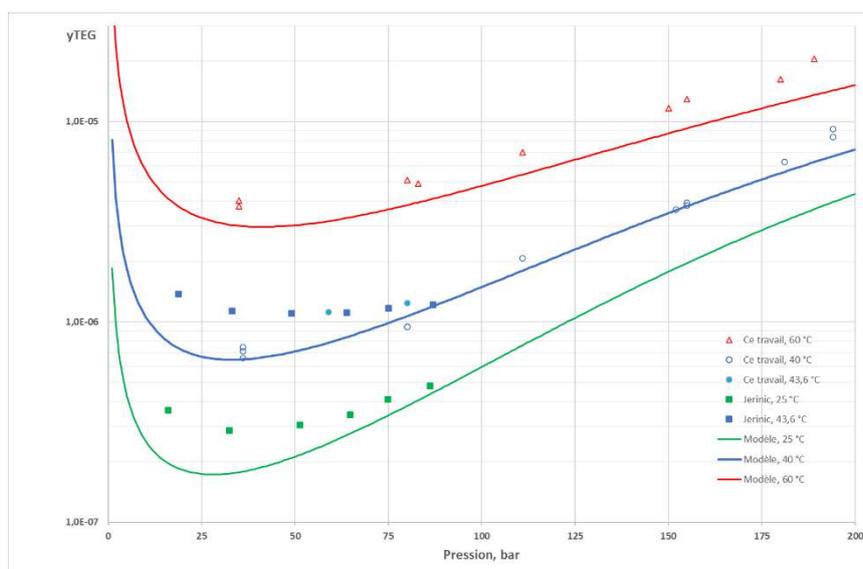


Fig. 2. Solubilité du TEG dans du méthane – comparaison entre données expérimentales (symboles) et modèle (courbes)

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique-nouvelles énergies, modélisation, simulation de procédés

MOTS-CLES LIBRES

Thermodynamique, équilibre de phase, mesures expérimentales, modélisation

RÉFÉRENCES

- Burgass R., Chapoy A., Reid A., Tohidi B., 2017 Glycols Partitioning At High Pressures, Gas Processing Systems, GPA Midstream Convention, San Antonio.
- Fisher K., Lowell P., Huang F, 2016 Solubility of Amines and TEG In Dense Phase Gases, GPA-RR-226.
- Lammers J.N.J.J., 1991, Phase behaviors of glycol in gas pipeline calculated oil. *Oil Gas J.* 89:50-55.
- Jerinić D., Schmidt J., Fischer K., Friedel L., 2008 Measurement of the triethylene glycol solubility in supercritical methane at pressures up to 9MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 264:253–258.
- Trancoso J., Qvistgaard D., Danielsen M.V., Panteli E., Solbraa E., Kontogeorgis G.M., von Solms N., 2023 Vapor–Liquid Equilibrium Measurements and Cubic-Plus-Association Modeling of Triethylene Glycol + Water + Methane Systems at 6.0 and 12.5 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 68:127–137.
- Twu C., Bluck D., Cunningham J., Coon J., 1991, A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule, *Fluid Phase Equilibria*, 69:33-50.

Transfert d'oxygène par microbullage en milieu hydroalcoolique : influence des diamètres et des vitesses des microbulles sur le coefficient de transfert k_L

Ghinwa ZAAROUR¹, Hélène CHAUMAT¹, Carine JULCOUR¹, Anne-Marie BILLET¹, Audrey DEVATINE¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INP, UPS, Toulouse, France

audrey.devatine@inp-toulouse.fr

RESUME

Cette étude s'intéresse au transfert gaz-liquide par microbulles (diamètre des bulles < 500 microns), qui permet un contrôle très précis des flux transférés, ce qui est par exemple essentiel pour les applications œnologiques. Ce projet vise ainsi des applications qui ont peu été abordées : fermentation dans le cadre de la vinification, production de bière et de bioéthanol. Dans ces applications, l'oxygénation a lieu dans une phase liquide complexe (solution hydroalcoolique) où ont lieu à la fois la désorption rapide de l'alcool dans la phase gazeuse générant des effets Marangoni aux interfaces, et la production d'autres gaz (CO₂) par l'action de levures présentes en phase liquide, qui engendre des flux de transfert compétitifs.

Il existe une littérature scientifique abondante sur le transfert gaz-liquide qui aborde le problème soit de manière systémique (approche par le concept de coefficient de transfert volumétrique k_{La}) ou au travers d'une description plus locale de l'hydrodynamique et des transferts de matière associés (approche de type Mécanique des Fluides Numérique). Quelques études expérimentales se sont intéressées au transfert en présence d'agents tensio-actifs (détergents, impuretés...), notamment pour des applications concernant le traitement des eaux usées, mais aucune n'a abordé spécifiquement l'effet de la présence d'éthanol. De plus, toutes ces études ont considéré des bulles de tailles millimétriques et très peu de travaux de recherche (Chiciuc et coll. en 2010, Devatine et coll. en 2013) ont été consacrés au transfert autour de microbulles.

Une installation expérimentale dédiée (cf. Fig. 1) a été conçue, donnant accès au diamètre et à la vitesse d'ascension de microbulles par analyse d'images (Micron M120, fréquence : 450 Hz, temps d'exposition : 450µs, résolution : 1200 × 270). Elle est constituée d'une cuve parallélépipédique de 1 cm² de section et 5 cm de hauteur, renfermant la solution à étudier et alimentée en azote via un capillaire (5 µm < diamètre interne < 200 µm). Elle est également munie d'un capteur optique miniaturisé (PreSens SP-PSt3) permettant une mesure locale de la concentration d'oxygène dissous pour évaluer les performances de transfert de matière gaz-liquide.

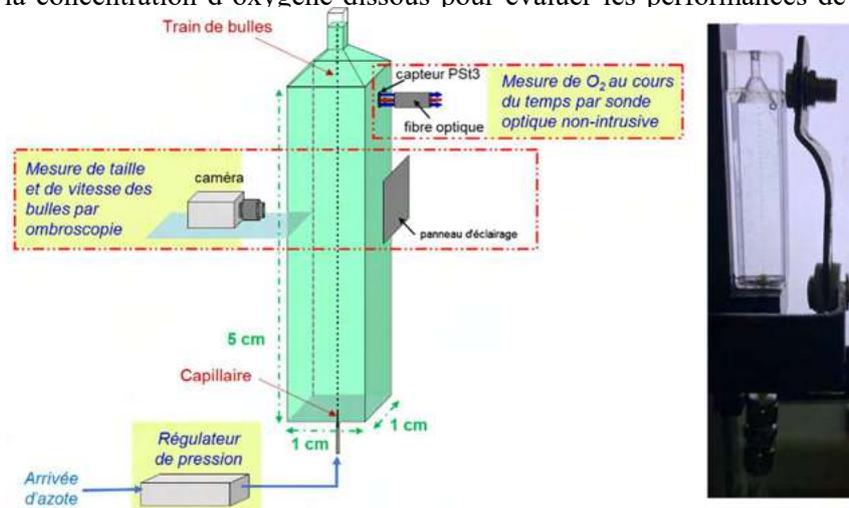


Fig. 1. Dispositif expérimental

Ce dispositif a ainsi permis de quantifier l'augmentation de la vitesse d'ascension lorsque l'on passe d'une bulle isolée à un train de bulles (cf. Fig. 2). L'évolution temporelle de la concentration en oxygène dissous est également mesurée en sortie de la cuve lors de la désorption de ce gaz par bullage d'azote. A partir de ces variations, un modèle mathématique basé sur l'hypothèse phase liquide mélangée (Devatine et coll. en 2019), représenté par l'éq. 1, permet ainsi de déterminer les valeurs du coefficient de transfert côté liquide k_L :

$$k_L = -\frac{H_c V_b}{A_b H_L / v_b} \ln \left(1 + m \frac{V_L}{r_b H_c V_b} \right) \quad \text{éq. 1}$$

avec : H_c (constante de Henry en concentration), V_b (volume de la bulle, m^3), A_b (aire de la bulle, m^2), H_L (hauteur de liquide, m), v_b (vitesse de la bulle, $m.s^{-1}$), r_b (fréquence de bullage, s^{-1}), m (pente de la régression linéaire $\ln(C_i/C) = f(t)$ au cours de la désorption avec C_i : concentration initiale en O_2 dissous ($kg.m^{-3}$) et C : concentration en O_2 dissous au cours du temps ($kg.m^{-3}$)), V_L (volume de liquide, m^3)

La Fig. 3 compare les valeurs de k_L obtenues dans des solutions de compositions variables en éthanol pour des tailles de bulles, des vitesses d'ascension et des fréquences de génération identiques. Elle montre un effet positif spécifique de la présence d'éthanol sur les phénomènes de transfert à l'interface. D'autres paramètres ($100 \mu m < \text{diamètres de bulle} < 500 \mu m / 6.10^{-3} m.s^{-1} < \text{vitesses de bulle} < 8.10^{-2} m.s^{-1} / 10 s^{-1} < \text{fréquences de bullage} < 300 s^{-1} / 0 \% < \text{pourcentage massique en éthanol} < 75\%$) ont également été étudiés.

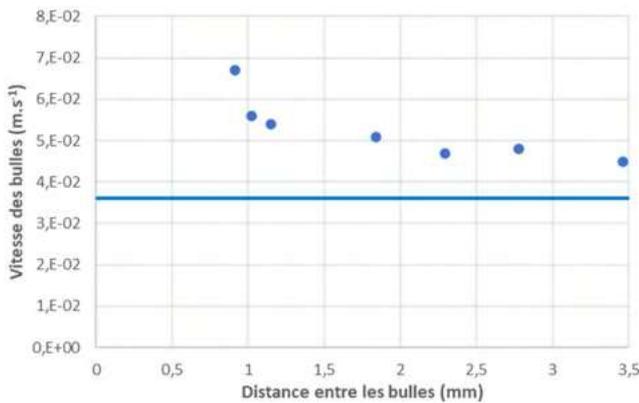


Fig. 2. Variation de la vitesse des bulles (diamètre = $280 \mu m$) en fonction de la distance entre les bulles (solution = eau) (trait plein = vitesse d'une bulle isolée)

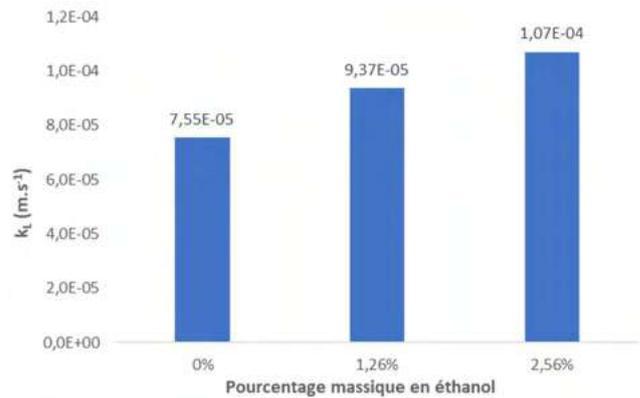


Fig. 3. Influence du pourcentage massique en éthanol de la solution sur le coefficient de transfert de matière k_L (diamètre des bulles = $150 \mu m$ et vitesse = $1,2.10^{-2} m.s^{-1}$)

MOTS-CLES DU THEME

Mesure, analyse de données – Modélisation, simulation procédés

MOTS-CLES LIBRES

Transfert gaz-liquide, microbulles, oxygénation

REFERENCES

I. Chiciuc, V. Farines, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, Effect of wine properties and operating mode upon efficiency of mass transfer during micro-oxygenation, Int. J. Food Eng., Vol. 6 (6), 9, 2010, DOI: 10.2202/1556-3758.1770.

A. Devatine, I. Chiciuc, P. Guiraud, G. Hebrard, M. Mietton-Peuchot, Transfert de matière au cours de la micro-oxygénation des vins : Détermination du coefficient de transfert liquide et de l'aire interfaciale, 13^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Récents Progrès en Génie des Procédés, 8-10 Octobre 2013, Lyon (France)

A. Devatine, C. Julcour, A.M. Billet, Analysis of gas-liquid mass transfer around ascending microbubbles, The 12th European Congress of Chemical Engineering, 15-19 September 2019, Florence (Italie)

Trempe thermique innovante du verre : Réduction de 20% de la masse de matière par article

Antoine BELHOSTE ¹ et Jean-Luc HARION ²

¹ Arc R&D, Arc France, France

² CERI Matériaux et Procédés - LGCgE, IMT Nord Europe, France

antoine.belhoste@arc-intl.com

RESUME

Arc, leader mondial des arts de la table, produit chaque jour environ 4,1 millions d'articles à travers le monde. Parmi ses multiples productions et ses différents marchés, le marché brassicole représente une part significative du volume de verres produits. Pour ce marché, une majeure partie des articles sont trempés par trempe thermique afin de satisfaire pleinement aux cahiers des charges clients stricts sur leurs propriétés d'usage. Une résistance mécanique minimale ainsi qu'un haut niveau de fragmentation de l'article quand il se brise sont notamment attendus (Fig 1(a)). Pour assurer ces propriétés, et en particulier la fragmentation, il est nécessaire de générer un champ de contraintes interne adapté au sein du verre (Fig 1(b)). Ce champ de contraintes est produit par une trempe thermique. Pour ce procédé, le verre est chauffé à une température proche de la température de transition vitreuse (typiquement pour des verres sodo-calciques de l'ordre de 680°C) et refroidi violemment. Deux degrés de libertés apparaissent pour la trempe thermique (Fig 1(c)) : la répartition des épaisseurs de verre dans l'article et le design du système de refroidissement.

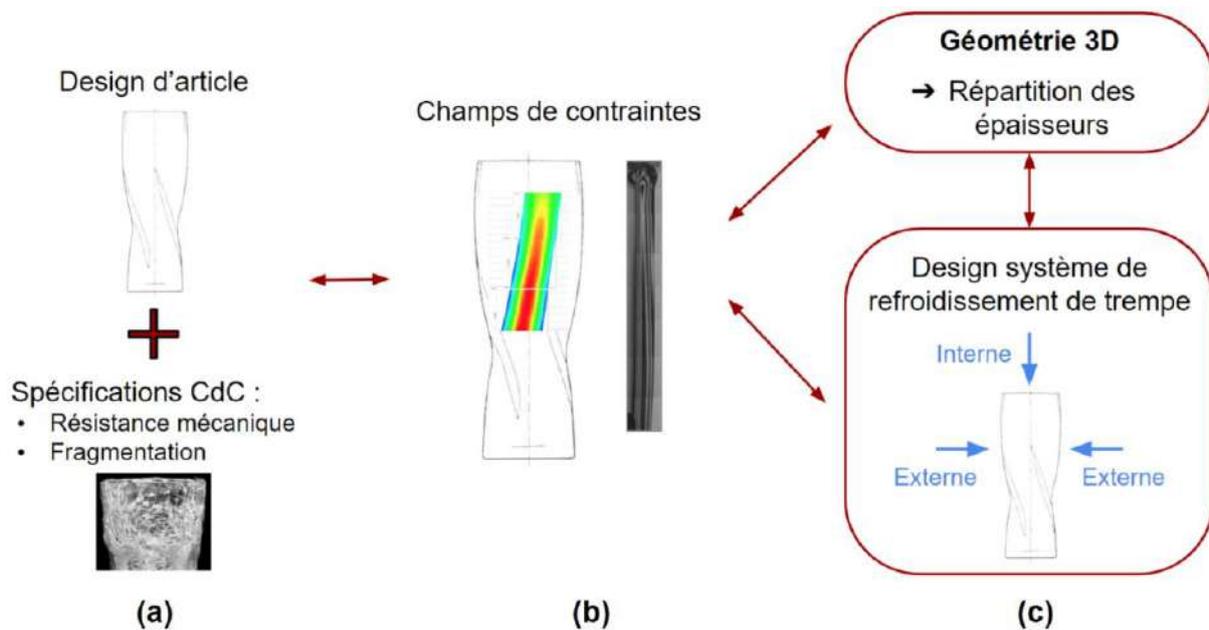


Fig. 1. Trempe d'articles verriers brassicoles : (a) Données initiales des attendus (design de verre et propriétés d'usage), (b) Champs de contrainte générés par la trempe thermique, (c) Degrés de liberté permettant d'atteindre les objectifs

Ces deux degrés de liberté ne sont pas indépendants. La figure 2 présente les résultats de modélisations de trempe thermique développées dans Comsol Multiphysics (Harion 2019, Zheng 2014, Nielsen 2010, Narayanaswamy 1971). Une même géométrie de verre est modélisée avec deux facteurs d'épaisseurs de 1 et 0,8 respectivement (Fig 2(a)). Les modélisations sont réalisées dans les mêmes conditions : verre sodocalcique, température de début de trempe de 680°C et conditions limites de refroidissement données par un coefficient de transfert de 200 W/m²K uniforme et identique à l'intérieur et à l'extérieur du verre (Fig 2(b)). Les résultats montrent une diminution de contrainte de compression d'environ 10 MPa en surface et d'environ 5 MPa au cœur (Fig 2(c)) lorsque la paroi du verre est affinée. Cette diminution altère très fortement des propriétés finales et notamment la fragmentation.

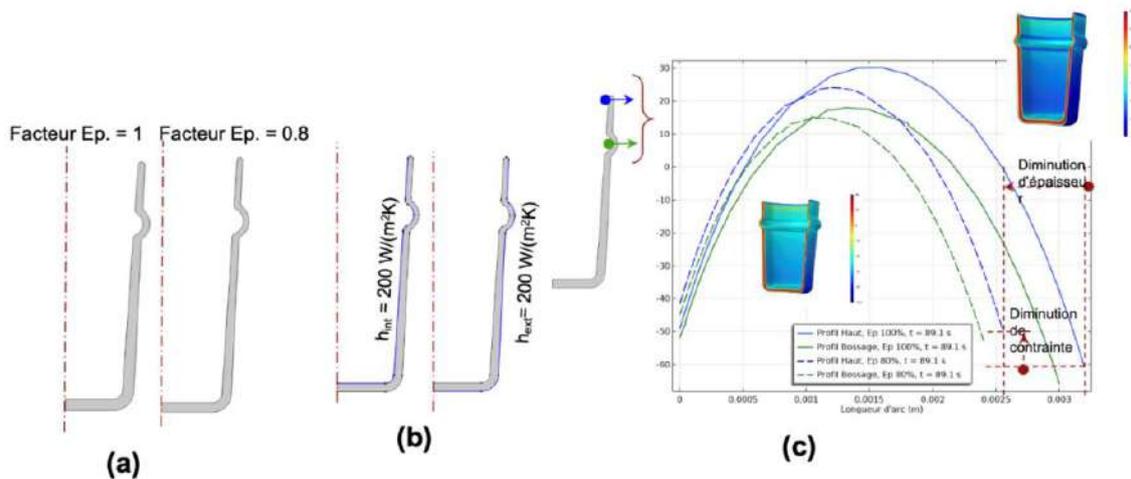


Fig. 2. Évolution de la contrainte de trempage thermique en fonction de l'épaisseur de verre : (a) Configurations géométriques, (b) Conditions aux limites thermiques, (c) Profils de contrainte σ_{θ} (MPa)

Ces résultats mettent en lumière qu'un objectif de diminution des épaisseurs de verre nécessite, pour maintenir les caractéristiques imposées par les cahiers de charges, la mise en œuvre de systèmes de refroidissement nettement plus performants.

Ainsi, avec un objectif de réduire le poids des verres brasseurs de 20% tout en conservant les propriétés mécaniques actuelles, le pôle Recherche & Développement d'Arc a développé un nouveau système de trempage thermique innovant.

Cette innovation répond à plusieurs enjeux majeurs. En effet, pour un nombre d'articles produits identique, il permet :

- Une diminution de 20% des matières premières utilisées ;
- Une baisse de la consommation d'énergie (fonte initiale du verre, fours de trempage), et donc des émissions de CO₂ associées ;
- Une augmentation possible des cadences de production par des temps de séjour en four de trempage plus courts.

Ce nouveau système de rupture a été testé avec succès sur différents articles de la gamme brasseurs développée par Arc. En quelques chiffres, pour un poids moyen d'un gobelet brasseur (pinte) de 440 g, un allègement de 20% représente environ 90 g, soit, pour une production annuelle de 26 millions d'articles pour le marché brassicole, 2300 tonnes de matières premières économisées pour les mêmes propriétés d'usage des articles produits (Belhoste 2023).

MOTS-CLES DU THEME : Méthodes et outils au service des procédés : Mesure, modélisation, innovation

MOTS-CLES LIBRES : Trempage thermique du verre, économie de matière première

REFERENCES

- Harion J-L., Donze S., 2019, Modélisation de trempage thermique du verre dans l'industrie verrière des arts de la table, Congrès Français de Mécanique CFM, Brest
- Zheng Z., Rui Zhang R., 2014, Implementation of a viscoelastic material model to simulate relaxation in glass transition, COMSOL Conference, Boston.
- Narayanawamy O.S., 1971, A model of structural relaxation in glass, Journal of the American Ceramic Society, 54(10):491-498.
- Nielsen J.H., Olesen J.F., Poulsen P.N., Stang H., 2010, Finite element implementation of a glass tempering model in three dimensions, Computers & Structures, 88(17-18):963-972.
- Belhoste A., Harion J-L., 2023, Réduction de la masse de matière par article produit grâce à une trempage thermique innovante, Journées REVELOR, Nancy

Vers un modèle de dynamique de mélange pour la simulation des erreurs de dépotage chimiques industriels

Alvaro-Andrés MARTINEZ¹, Benjamin DEVEAUX², Thibaut NEVEUX¹, Clémentine LE GUENNIC¹

¹EDF R&D, EDF Lab Chatou, France

²EuroCFD, France

alvaro-andres.martinez@edf.fr

RESUME

Une erreur pendant le dépotage d'un produit chimique peut conduire à un mélange incompatible. Cette situation correspond à la mise en contact de deux produits non compatibles, menant à une réaction chimique incontrôlée et potentiellement à l'émission d'un gaz toxique dans l'atmosphère (par exemple dégagement de dichlore par mélange d'un acide fort et d'eau de javel).

La quantification du gaz produit par un mélange incompatible peut être faite à partir des données thermochimiques ou des données expérimentales à l'échelle laboratoire dans des conditions de mélange contrôlé. Cependant, l'hydrodynamique des stockages de produits chimiques dans l'industrie n'est pas celle d'un système parfaitement agité. Il faut donc étudier les dynamiques de mélanges de réactifs (liés à l'hydrodynamique) pour compléter les cinétiques de réaction théoriques ou établies en laboratoire.

Cette étude a comme objectif la modélisation du terme source des scénarios accidentels tenant en compte des géométries et caractéristiques de dépotage d'une cuve de stockage industrielle. Dans ce contexte, il convient d'étudier la dynamique de mélange de deux fluides miscibles (solutions aqueuses de composition chimique, densité, viscosité et diffusivité moléculaire différentes) au sein d'une cuve et l'influence potentielle de ce mélange sur la réaction chimique et le phénomène de dégazage.

Le mélange des fluides va être conditionné par différentes forces en jeu : inertie du fluide, gravité, forces visqueuses, etc. On s'intéresse ici principalement aux effets de micro-mélange (liés à la turbulence générée par l'injection) et macro-mélange (effet de stratification et cellules de convection), pour anticiper les évolutions spatiales et temporelles des concentrations en réactifs (Fig. 1), qui vont conditionner la physico-chimie du système.

L'outil de mécanique des fluides numérique Neptune_CFD a été utilisé pour caractériser numériquement les dynamiques de mélange pour différents cas d'étude. L'analyse considère les propriétés physico-chimiques de deux substances avec des masses volumiques, viscosités, et diffusivités moléculaires différentes ; ainsi que des caractéristiques de l'injection telles que la localisation et le débit d'injection.

Les configurations de dépotage simulées ont relevé une topologie de l'écoulement dans la cuve caractéristique à chaque scénario d'injection. Les résultats obtenus montrent des zones stagnantes et des zones avec présence de structures tourbillonnaires selon les caractéristiques physico-chimiques du produit injecté. Un post-traitement des résultats permet l'identification des zones à iso-composition et met en évidence des zones au régime de brassage ou au régime de stratification (Fig.2).

Finalement, les résultats atteints pour chaque cas d'étude permettront d'associer un régime de mélange caractéristique (micro ou macro-mélange) à chaque scénario d'injection et d'évaluer l'effet de cette dynamique sur la cinétique des réactions chimiques.

MOTS-CLES DU THEME

Maîtrise des risques industriels, modélisation, simulation procédés

MOTS-CLES LIBRES

Réactions incompatibles ; mécanique des fluides numérique

FIGURES



Fig.1. Type de dynamique de mélange identifiées dans les cas étudiés.

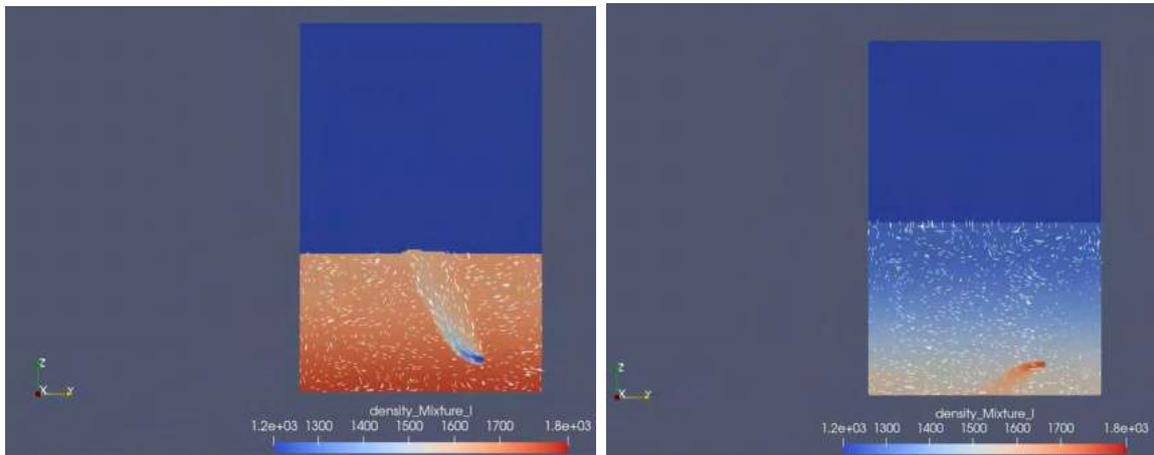


Fig.2. Exemple de deux topologies d'écoulement représentées par le suivi de la masse volumique [kg m^{-3}]. À gauche : un cas favorisant le brassage entre deux fluides. À droite : un cas favorisant les zones stagnantes avec un régime de stratification.

Application de l'analyse exergetique avancée combinée au raisonnement à base de règles pour l'optimisation de l'efficacité énergétique des procédés industriels

Noha-Lys SENOUSSAOUI¹, Raphaële THERY HETREUX¹ et Gilles HETREUX¹

¹Département Procédés et Systèmes Industriels, Laboratoire de Génie Chimique, France

nohalys.senoussaoui@toulouse-inp.fr

RESUME

Pour limiter les effets du réchauffement climatique, la Société Nationale Bas Carbone se fixe pour objectif d'atteindre la neutralité carbone à l'horizon 2050. La décarbonation des procédés industriels s'impose comme un des moyens mobilisables pour atteindre cet objectif. L'amélioration de l'efficacité énergétique de l'industrie représente alors une stratégie puissante pour contribuer à cet effort. L'approche COOPERE (*CO*mbiner *Optimisation des Procédés*, *R*écupération énergétique et *analyse Exergetique*) introduite par Gourmelon, S et al. en 2017 offre à l'ingénieur la possibilité de localiser, de caractériser et de remédier aux inefficacités du procédé. Un premier levier consiste à proposer des configurations pour lesquelles le réseau d'échangeurs de chaleur est remodelé sans modifier la structure intrinsèque du procédé (réacteur, séparateur, détente, compression ...). Un second levier permet de procéder à une étude plus approfondie du procédé grâce à une analyse exergetique. Cette analyse implique l'étude des pertes exergetiques induites par les rejets d'effluents à l'environnement ou par la destruction d'exergie causée par les opérations unitaires, aussi appelée *irréversibilité*. Une contribution majeure de ces travaux réside dans le développement d'un outil de visualisation originale, le *ternaire exergetique*, capable de distinguer les sections du procédé faisant état :

- D'importantes pertes externes rejetées à l'environnement, pour lesquelles il faudrait privilégier la valorisation thermique, mécanique ou chimique des effluents,
- D'irréversibilités (aussi appelées pertes internes ou création d'entropie) significatives qui requerraient plutôt des améliorations des conditions de fonctionnement des opérations unitaires.

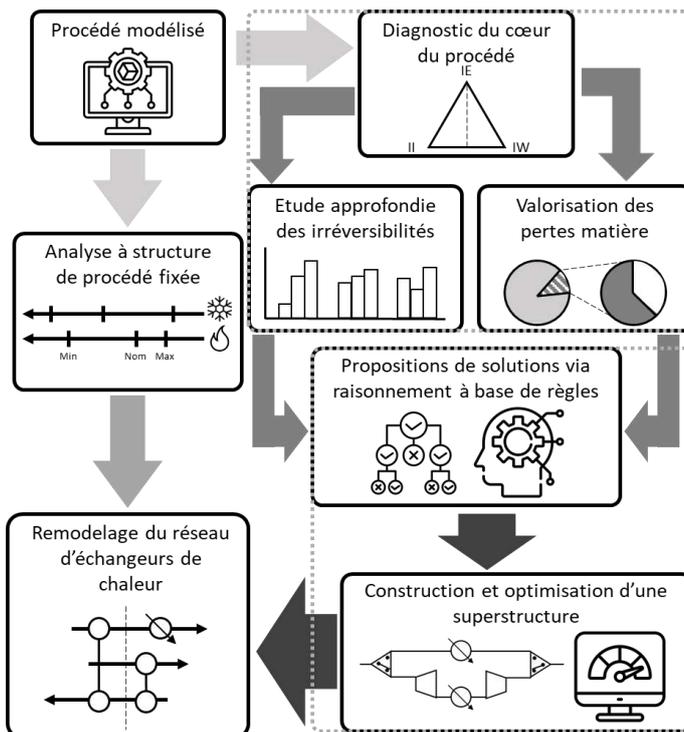


Fig. 1 : Schéma descriptif de la méthode COOPERE avancée

Une analyse plus fine des pertes exergetiques internes et externes dans chaque section de procédé permet ensuite la proposition d'une série de modifications structurelles et paramétriques reposant sur un système expert de type raisonnement à base de règles. Comme souligné par Dutta, D et Upreti, S R en 2021, la force d'un tel outil émerge une fois combinée à celles d'autres outils. Grâce à un moteur d'inférence, le système expert fait ici correspondre une ou plusieurs solutions aux besoins identifiés par l'analyse exergetique en s'appuyant sur une base de règles, enrichie par des heuristiques soutenues par des experts exploitants, chercheurs ou ingénieurs. Le système expert est de plus complété et alimenté par une ontologie structurant les données caractérisant le procédé. Une fois regroupées, cet ensemble de propositions d'améliorations constitue une superstructure faisant l'objet d'une optimisation combinatoire non linéaire avec comme critères

possibles, le Maximum d'Énergie Récupérable, la consommation électrique et/ou le CAPEX. La présente contribution s'inscrit dans la continuité des travaux de Gourmelon, S et al. en 2017 et propose d'approfondir l'analyse des irréversibilités identifiées de manière à améliorer l'efficacité de la démarche, illustrée sur la Fig. 1. En effet, la construction de la superstructure s'appuie pour le moment sur une analyse exhaustive de l'ensemble des irréversibilités identifiées dans l'étape de diagnostic. Si la superstructure générée de la sorte pour un procédé académique demeure d'une complexité acceptable, cette méthode peut engendrer des problèmes d'optimisation très complexes sur des procédés de dimension industrielle. Dans ce contexte, cette contribution se propose d'exploiter les concepts d'analyse exergetique avancée en introduisant dans le diagnostic de la méthode COOPERE l'évaluation des parts *évitable/inévitable* et *endogène/exogène* de l'irréversibilité tel que réalisé par Balli, O en 2017.

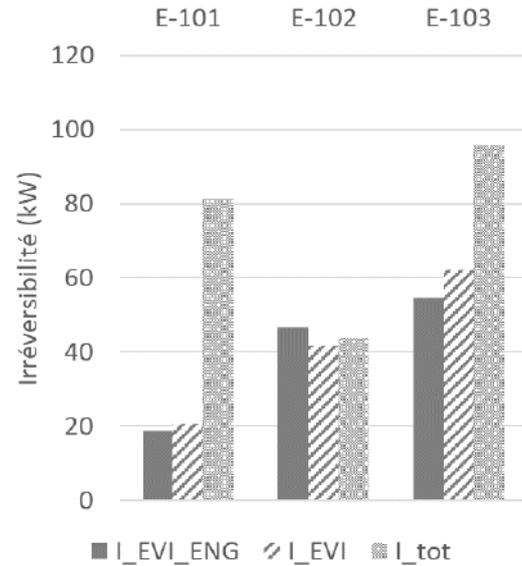


Fig. 2 : Comparatif de trois échangeurs : part d'irréversibilité évitable I^{EVI} , d'irréversibilité évitable endogène $I^{EVI,ENG}$ et irréversibilité totale I^{tot}

Au-delà de l'analyse exergetique conventionnelle, l'analyse exergetique avancée décrit de manière plus fine les irréversibilités par leur nature. D'une part, celles inévitables ou évitables indiquent la marge réelle d'amélioration offerte par le système étudié. D'autre part, celles endogène ou exogène représentent le fait que les irréversibilités soient causées par l'opération elle-même ou par les autres opérations du procédé. En croisant ces quatre notions, le critère clé devient l'irréversibilité évitable endogène $I^{EVI,ENG}$, qui illustre quelle part d'exergie détruite peut vraiment être évitée par des modifications ciblées sur l'opération unitaire étudiée. Ces travaux sont appliqués à un modèle ProSimPlus® adapté du procédé de production d'ammoniac de Brodyansky, V et Sorin, M en 1992. Ainsi, la Fig. 2 illustre l'exemple de l'échangeur E-101 de ce cas de base qui, malgré sa grande irréversibilité, n'a qu'un quart de sa valeur qui soit évitable endogène, et n'offre donc que peu de marge comparée aux autres échangeurs. E-102 serait ainsi étudié avant E-101 même si son irréversibilité totale est moindre.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation-simulation de procédés, Mesure, Analyse de données, Innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Décarbonation, efficacité énergétique, analyse exergetique avancée, système expert, optimisation.

REFERENCES

- Balli, O., 2017, Advanced exergy analyses to evaluate the performance of a military aircraft turbojet engine *TJE* with afterburner system: Splitting exergy destruction into unavoidable/avoidable and endogenous/exogenous, *Applied Thermal Engineering* 111:152-169, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.036>
- Brodyansky, V., et Sorin, M., 1992, A method for thermodynamic optimization – I. Theory and application to an ammonia-synthesis plant, *Energy* 17:1019-1031, [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(92\)90019-V](https://doi.org/10.1016/0360-5442(92)90019-V)
- Dutta, D., et Upreti, S. R., 2021, Artificial intelligence-based process control in chemical, biochemical and biomedical engineering, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 99:2467-2504, <https://doi.org/10.1002/cjce.24246>
- Gourmelon, S., Théry-Hétreux, R., et Floquet, P., 2017, A systematic approach: Combining process optimisation exergy analysis and energy recovery for a better efficiency of industrial process, *International Journal of Exergy* 23:289-329, <https://doi.org/10.1504/IJEX.2017.086169>

Automated conception of membrane separation processes for multi-component gas treatment

Eglé FERRERI¹, Christophe CASTEL², Éric FAVRE², Amalia MACALI^{2,3}, Bernardetta ADDIS³
and Veronica PICCIALI⁴

¹*MEMSIC, France*

²*LRGP, University of Lorraine, CNRS, France*

³*LORIA, University of Lorraine, INRIA, CNRS, France*

⁴*Sapienza University of Rome, Italy*

egle.ferreri@memsic.tech

RÉSUMÉ

The process synthesis field of research and applications is highly growing for a couple of decades. Its main goal is to build and provide numerical optimization methodologies able to automatically conceive and design processes as decision tools for process engineers. This work focuses on some method's developments based on superstructures, physical laws and surrogate models allowing high degree of freedom, and will be applied to gas treatment by membranes separation processes. Membrane separation processes have already been widely used in industry for liquid and gas treatments. Their main advantages are compacity thanks to very high specific transfer area, reduced footprint, modularity and flexibility, easy scale-up with applicability of the concept of numbering-up instead of more complex scale-up methodologies for competitive processes, solvent-free processes, low energy requirements mostly dedicated to pressure or vacuum devices. The main challenges addressed to membrane processes (for both liquid and gas phases) are dual :

1. The first challenge concern material science. The main target here is to identify the best material (type and shape) able to reach the targeted separation performances (usually purity and recovery of identified components)
2. The second challenge concerns the separation process design itself. Depending on the expected performances, different configurations and associated operating conditions are possible. High targeted purity and recovery rates generally demand multi-stage complex processes, with high pressure ratios, potentially multi-membrane materials.

This work will present process designs resulting from global optimization tools for some case studies of high industrial interests: biogas and hydrogen purification. This work explores the influence of the system complexity (binary to ternary) where small secondary component contents can drastically change the required process architecture and design, the use of multi-stage processes and the interest of multi-material processes in some interesting cases where reverse selectivity is possible (Fig 1 and 2).

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation et simulation procédés, intelligence artificielle, innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Process synthesis, membrane, separation process, gas treatment, global optimization tool.

FIGURES

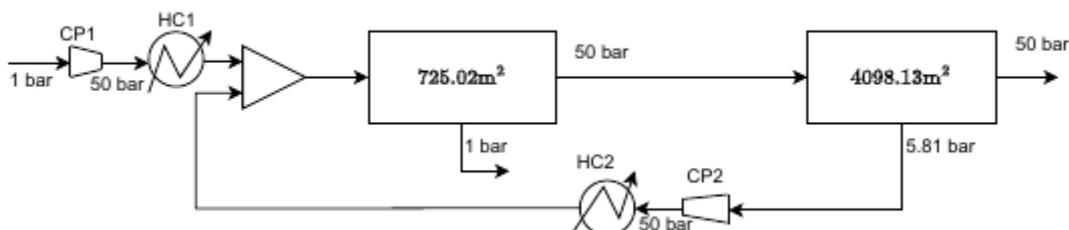


Fig. 1. Process architecture for CO₂/H₂ separation targeting 99% of H₂ purity and 90% of recovery rate

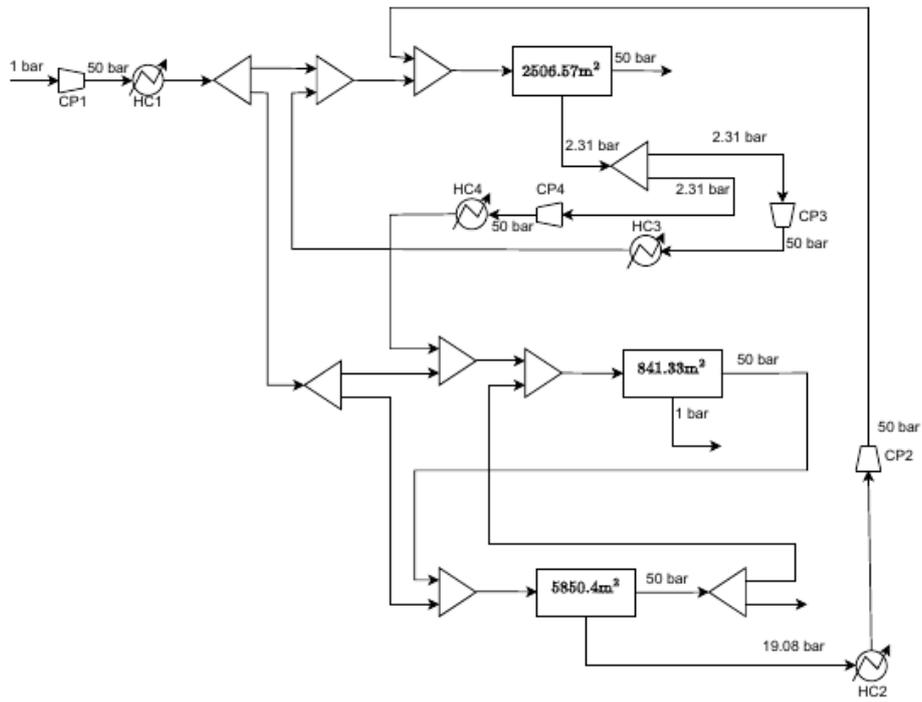


Fig. 2. Process architecture for CO₂/H₂/N₂ separation targeting 99% of H₂ purity and 90% of recovery rate

RÉFÉRENCES

Caractérisation du flux et du profil de concentration de particules solides dans un réacteur mesofluidique – appliqué à la production d’hydrosulfite de zinc.

Jean-Luc HOXHA¹, Mathurin GROGNA², Leen C.J. THOMASSEN³ et Dominique TOYE¹

¹Département of Chemical Engineering, ULiège, Belgique

²Silox Belgium, Belgique

³Département of Chemical Engineering, KU Leuven, Belgique

jlhoxha@uliege.be

RESUME

L’hydrosulfite de zinc (ZnS_2O_4) est un intermédiaire dans la production de l’hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$), produit principalement utilisé comme agent de blanchiment (textile, papier). Le procédé industriel consiste en l’attaque, en solution aqueuse, de particules de zinc par du SO_2 dans un réacteur batch ouvert de type cuve agitée mécaniquement.

L’intensification de cette réaction par le passage à un réacteur continu est complexe. Akiwi F.M. en 2018 a signalé qu’un des principaux défis de l’intensification des réactions avec des particules solides est d’assurer un mélange intime des réactifs et d’éviter les phénomènes de bouchage de l’installation. Une autre difficulté réside dans l’élaboration d’un modèle numérique permettant de représenter le comportement du réacteur et qui servira à quantifier l’impact des conditions opératoires et ensuite de les optimiser pour la production industrielle d’hydrosulfite de zinc.

Le modèle actuel repose sur des hypothèses simplificatrices qui ne sont pas respectées de manière certaine : (1) le flux est actuellement considéré comme étant un écoulement de type piston et (2) la distribution des particules solides de zinc comme étant radialement homogène. Claes J. en 2023 a mis en évidence des phénomènes de sédimentation pour des plus grands nombre de Reynolds mais avec des particules plus grosses mais moins dense dans une installation de la même configuration, soulignant les préoccupations concernant le respect des hypothèses citées plus haut.

De façon à vérifier la première hypothèse, des essais de traceur ont été réalisés pour accéder à la distribution des temps de séjour au sein du réacteur et quantifier l’importance de l’écart par rapport à un écoulement piston. Le traceur utilisé est du sel de cuisine ($NaCl$) et sa concentration est mesurée par conductimétrie. A ce stade, le traceur est injecté en échelon dans la pompe et la concentration est successivement mesurée en amont et en aval du réacteur. La pompe utilisée ayant un effet de mélange très important, il est difficile, sur base de la comparaison des courbes d’entrée et de sortie de caractériser l’impact, sur l’écoulement, de la section réactionnelle. Une méthode de déconvolution des signaux est envisagée pour accéder à l’information recherchée.

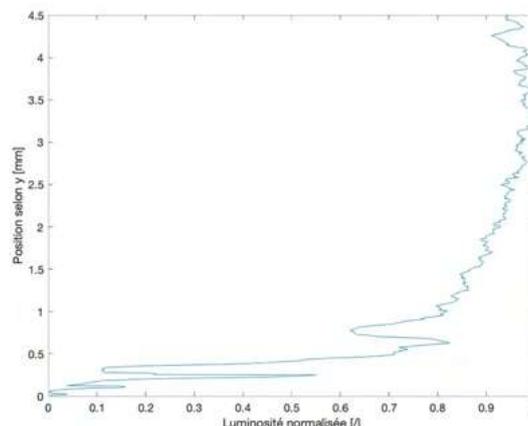


Fig. 1. Profil de concentration selon la hauteur dans le réacteur.

Ensuite, en collaboration avec l'équipe du Prof Leen Thomassen de la KUL, un équipement de visualisation a été mis en œuvre afin de caractériser l'homogénéité de la suspension liquide - solide dans le réacteur. Comme le montre la Fig. 1, les essais réalisés révèlent qu'une certaine accumulation de solide apparaît dans la partie inférieure du réacteur tubulaire (liée à la présence d'agglomérats ou de particules beaucoup plus grosses). Cette accumulation est confirmée par la diminution de la luminosité traversant le réacteur lorsque la concentration en zinc augmente. Cependant, la suspension semble globalement homogène dans le reste du réacteur.

La visualisation des particules permet également de mesurer les vitesses des particules en utilisant les outils associés à la technique PIV. La vitesse moyenne des particules ainsi que son profil peuvent être comparés à la vitesse moyenne du liquide et au profil d'écoulement laminaire théorique. L'absence de différence entre les vitesses des deux phases à la Fig. 2, montre que celles-ci se déplacent à la même vitesse et que les particules solides suivent globalement bien l'écoulement liquide. Le profil tangentiel de vitesse expérimentale a une forme parabolique correspondant au profil d'écoulement laminaire théorique du fluide, ce qui confirme que, globalement, l'écoulement au sein du réacteur est laminaire.

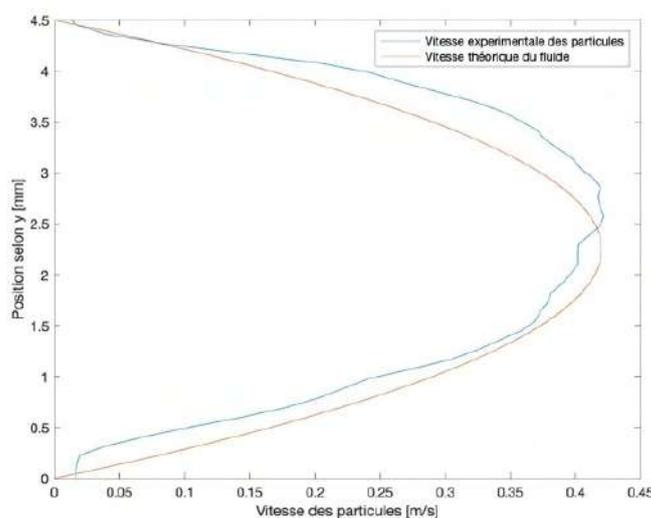


Fig. 2. Profil de vitesse des particules solides et du flux laminaire théorique selon la hauteur dans le réacteur.

L'analyse de ces données doit être approfondie afin de consolider les résultats obtenus. La comparaison entre le modèle numérique et les expériences en laboratoire permettra de déterminer s'il est nécessaire de modifier les hypothèses du modèle ou si ce dernier peut être considéré comme suffisamment représentatif de la réalité.

MOTS-CLES DU THEME [MÉTHODES ET OUTILS AU SERVICE DES PROCÉDÉS]

Mesure & analyse de données, modélisation, simulation procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Vitesse, concentration, réacteur, intensification

RÉFÉRENCES

Akiwi F.M., Watts P., Continuous flow chemistry: where are we now? Recent applications, challenges and limitations, Royal Society of Chemistry, 2018, 54, 13894-13928.

Claes J., Metten B., Brabants B., Leblebici M. E., Kuhn S., Thomassen L. C.J., Oscillatory Flow for Slurry Transport in Baffleless Milliflow Reactors, Industrial & Engineering Chemistry Research 2023 62 (32), 12647-12655 DOI: 10.1021/acs.iecr.3c01056

Control non linéaire pour la sécurité d'un réacteur chimique tubulaire

Khalid IBAAZ¹, Lamiae Vernière-Hassimi² et Moha CHERKAOU¹

¹ Applied Mathematics and Computer Science Decision Laboratory, Département Génie Industriel, Ecole Nationale Supérieure des Mines – Maroc

² Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques LSPC, Département MRIE, INSA Rouen, Rouen

khalid.ibaaz@insa-rouen.fr

RESUME

L'industrie chimique repose sur un large éventail de technologies pour transformer des matières premières en produits de valeur, allant de la catalyse aux procédés de séparation, en passant par les technologies environnementales et de sécurité. Les réacteurs chimiques sont au cœur de ces procédés, facilitant la conversion des réactifs en produits de manière efficace et sécurisée. La conception des réacteurs est donc primordiale, impactant directement la sécurité et l'efficacité opérationnelle (Berwal, P. et al, en 2021). Cependant, des défaillances peuvent provoquer des dérives du procédé et par conséquent l'emballements thermiques, où la chaleur excède la capacité de refroidissement, menaçant ainsi la sécurité des processus (kouhili. Y et al. en 2023). Bien que des dispositifs de sécurité soient utilisés pour prévenir les dérives, l'emballement thermique se produit encore. Ces dérives présentent de sérieux problèmes, tels que des réactions secondaires indésirables, la désactivation du catalyseur et une baisse de productivité (par Lyagoubi. N en 2022). Il peut être provoqué par des erreurs opératoires, comme des concentrations inappropriées de réactifs ou des températures d'alimentation inadéquates (par Dakkoune. A en 2019). Pour remédier à ce problème, de nombreuses études qualitatives, quantitatives et d'optimisation ont été réalisées, apportant des solutions pour améliorer la sécurité et l'efficacité des réacteurs. Ces dernières années, les méthodes d'optimisation avancées ont gagné en importance pour améliorer la sécurité et l'efficacité des réacteurs chimiques. Parmi ces méthodes, les algorithmes génétiques (AG).

Ce travail traite de l'optimisation du fonctionnement des réacteurs tubulaires continus afin de prévenir l'emballement thermique et d'assurer la sécurité des procédés. Le réacteur tubulaire fonctionne en flux à contre-courant : les réactifs ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2O_2) circulent à l'intérieur du tube, tandis qu'un fluide caloporteur (fluide de refroidissement) circule à l'extérieur du tube dans la direction opposée. À mesure que les réactifs se déplacent dans le tube, ils subissent les réactions chimiques souhaitées, et la chaleur est transférée du fluide environnant vers les réactifs, favorisant ainsi la cinétique des réactions. Pendant ce temps, le fluide caloporteur absorbe la chaleur dégagée par la réaction, maintenant une température contrôlée à l'intérieur du réacteur. La réaction d'oxydation du thiosulfate de sodium par le peroxyde d'hydrogène a été choisie comme modèle de réaction en raison de sa rapidité et de son enthalpie de réaction élevée, ce qui en fait un candidat idéal pour les études de sécurité

La variation simultanée de la température ($T_{r,in}$) et de la concentration des réactifs (C_A , C_B) peut avoir un impact significatif sur la température de réaction dans un réacteur tubulaire et plus particulièrement sur le point chaud le long du réacteur. La figure 1 montre les profils de température pour trois scénarios différents. Dans les conditions normales de fonctionnement, la température de consigne était de 60,7 °C (courbe bleue). Cependant, en présence d'erreurs dans les paramètres d'entrée (tableau 1), la température maximale de réaction a augmenté jusqu'à 67,9 °C (courbe orange). Grâce à la méthode de contrôle utilisée, basée sur l'AG, pour définir le choix du débit et de la température d'entrée du fluide caloporteur adéquats, il est possible de ramener le point chaud à la valeur consigne.

Tableau 1. Données idéales et actuelles de simulation

cas	$Q_r(\text{kg/s})$	$Q_c(\text{kg/s})$	$C_A(\text{mol/m}^3)$	$C_B(\text{mol/m}^3)$	$T_{r,in}(^\circ\text{C})$	$T_{c,in}(^\circ\text{C})$	$T_{max}(^\circ\text{C})$
Idéal	0.04	0.025	1282	405	19	5	60.7
actuel	0.04	0.025	1500	417	21	5	67.9

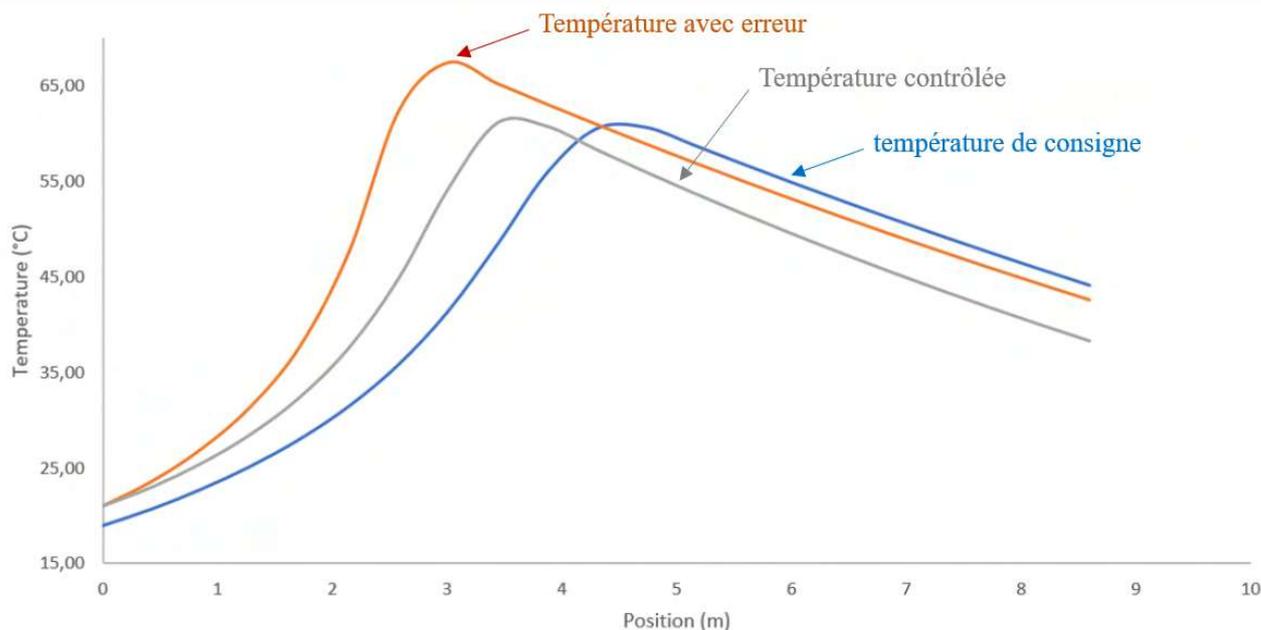


Fig. 1. Profil de température des 3 scénarios

Dans ce travail, nous avons montré que la méthode de contrôle choisi permet d'obtenir la température maximale souhaitée, ce qui offre une solution robuste pour contrôler les températures maximales de réaction et assurer la sécurité des réacteurs.

MOTS-CLES DU THEME

Réacteur tubulaire, algorithme génétique, sécurité des procédés

MOTS-CLES LIBRES

Sécurité, optimisation, contrôle, réacteurs chimiques, fiabilité

REFERENCES

Berwal, P. et al, 2021. A comprehensive review on synthesis, chemical kinetics, and practical application of ammonia as future fuel for combustion. *Journal of the Energy Institute*, vol. 99, p. 273-298, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.10.001>

KOUHILI Y. et al., 2023. Faults detection using thermal runaway criteria on different reaction kinetics. *MATEC Web of Conferences. EDP Sciences*. p. 01009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202337901009>

LYAGOUBI, Nouha, et al., 2022. Quantification of the chemical reactor reliability in the presence of uncertainties/errors in input parameters. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 76, p. 104751. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2022.104751>

DAKKOUNE, A. et al., 2019. Analysis of thermal runaway events in French chemical industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 62, p. 103938. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2019.103938>

Modélisation et Simulation Numériques Tridimensionnelles des Colonnes d'Adsorption

Mohamad NADAMANI¹, Mostafa SHADLOO^{1,2} et Talib DBOUK^{1*}

¹CORIA, CNRS, UMR 6614, Rouen Normandy University, UNIROUEN, 76000 Rouen, France

²INSA-Rouen, Rouen Normandy University, UNIROUEN, 76000 Rouen, France

* talib.dbouk@coria.fr

RÉSUMÉ

Dans ces travaux de recherche, on présente le développement d'un nouveau modèle CFD (Computational Fluid Dynamics) pour la modélisation fiable et avancée des colonnes d'adsorption tridimensionnelles (3D). Le modèle CFD est basé sur la méthode du volumes finis implémentée dans un code de calcul CFD open-source. L'originalité est le robustesses de cet approche macroscopique de modélisation à précisément prédire les fronts de température et d'adsorption en cycles d'adsorption et désorption. Le nouveau modèle est basé sur un couplage multiphysiques entre transferts thermiques, dynamique des fluides dans un milieu poreux et la diffusion de composants de gaz dans des colonnes tridimensionnelles. Le modèle est présenté et validé avec des résultats de la littérature via des mesures locales des quantité de composants adsorbé d'un mélange de gaz qui traverse une colonne de zéolite 13X.

MOTS-CLÉS DU THÈME

Colonnes d'adsorption, Modélisation et Simulation tridimensionnelles, CFD

THEME CHOISI : Les méthodes et outils au service des procédés

RÉFÉRENCES

Wilkins, N.S., Rajendran, A. Measurement of competitive CO₂ and N₂ adsorption on Zeolite 13X for post-combustion CO₂ capture. *Adsorption* **25**, 115–133 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10450-018-00004-2>

Molecular Modeling and Prediction of the Physicochemical Properties of Polyols in Aqueous Solution

Maria FONTENELE^{1,2}, Claude-Gilles DUSSAP¹, Vincent DUMOUILLA² et Baptiste BOIT²

¹*Institut Pascal, Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Clermont-Ferrand, France*

²*Roquette Frères, Biotechnology and Process Development, Lestrem, France*

maria.fontenele@doctorant.uca.fr

RÉSUMÉ

Roquette Frères est un producteur d'ingrédients d'origine végétale. La modélisation, la simulation et les modèles thermodynamiques prédictifs sont des outils utilisés pour caractériser les propriétés physico-chimiques des flux de matière, dans le but d'optimiser et de contrôler leurs processus industriels. Cela concerne les mélanges aqueux de sucres et de polyols avec une forte teneur en matière sèche. Les polyols sorbitol et mannitol sont des diastéréoisomères ayant une structure chimique presque identique, mais des propriétés physico-chimiques très différentes : par exemple, la solubilité du sorbitol dans l'eau est de 2,5 kg/kg d'eau, tandis que celle du mannitol est de 0,25 kg/kg d'eau à 25°C. Par conséquent, la prédiction des propriétés d'équilibre solide-liquide dans ce cas nécessite des modèles de solution sophistiqués, qui ne peuvent pas être basés uniquement sur les contributions des groupes chimiques, sachant que pour le sorbitol et le mannitol, les groupes constitutifs chimiques sont les mêmes. Dans ce contexte, des travaux antérieurs menés par l'équipe GePEB de l'Institut Pascal ont montré qu'une prise en compte robuste des phénomènes de solvation des polyols est essentielle pour prédire avec précision l'activité de l'eau dans de tels systèmes. En concentrant ses efforts sur la modélisation des termes résiduels des coefficients d'activité à l'aide de modèles de type COSMO, l'équipe a développé le modèle COSMO-UCA, qui a l'avantage structurel d'utiliser des outils de mécanique quantique pour prédire les propriétés de formation et d'équilibre de phase. Dans ce travail, nous présentons une méthodologie pour prédire les propriétés de solutions complexes, en prenant comme seul input la structure tridimensionnelle des molécules dans le milieu. Des outils de chimie computationnelle et des simulations de dynamique moléculaire sont utilisés pour générer les données d'entrée du modèle. Enfin, en développant des modèles de connaissances, nous représentons certaines propriétés des solutions aqueuses de sorbitol et de mannitol. Nous calculons et analysons les durées de vie des liaisons hydrogène au sein des systèmes combinant polyol et eau, tout en évaluant la solubilité grâce au modèle COSMO-UCA.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation

MOTS-CLES LIBRES

Thermodynamique, dynamique moléculaire, modèles COSMO

RÉFÉRENCES

Gowers, R.J., Linke, M., Barnoud, J., Reddy, T.J.E., Melo, M.N., Seyler, S.L., Dotson, D.L., Domanski, J., Buchoux, S., Kenney, I.M., and Beckstein, O., 2016, MDAnalysis: A Python Package for the Rapid Analysis of Molecular Dynamics Simulations, *Proceedings of the 15th Python in Science Conference*, 98-105.

Toure, O., Lebert, A., and Dussap, C-G., 2016, Extension of the COSMO-RS-PDHS Model to the Prediction of Activity Coefficients in Concentrated Water-Electrolyte and Water-Polyol Solutions, *Fluid Phase Equilibria*.

Vie d'une « puce » millifluidique au Laboratoire de Génie Chimique : de la conception aux applications pour répondre à des problématiques de Génie des Procédés

Matthieu MORICE, Frederic DA COSTA, Pierre ROBLIN, Agnès VIEL, Rosana QUINGONGO, Aka DOCHE, Guillemette CORRIEU, Marie ARNOULD, Abigail ROSALES, Sandrine DESCLAUX, Fabien CHAUVET, Christel CAUSSERAND, Patrice BACCHIN, **Clémence COETSIER**

¹ *Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse INP, UT3, Toulouse, France*

clemence.coetsier@univ-tlse3.fr

RESUME

Les problématiques rencontrées en génie des procédés, telles que le contrôle et l'optimisation des phénomènes de transport et de transfert ou encore la production contrôlée de petits volumes, nous poussent à développer des systèmes sous écoulement représentatifs de différents compartiments clés de réacteur ou contacteur à petites échelles. L'échelle millifluidique, en particulier, facilite le développement et la mise en œuvre de nouvelles interfaces (e.g. matériaux membranaires ou d'électrodes) mises au point au laboratoire pour des applications de séparation et/ou conversion, tout en réduisant la consommation de matière, d'énergie ou de fluides. La conception des dispositifs millifluidiques s'appuie sur des méthodologies innovantes, comme l'impression 3D et des compétences techniques pointues en micro-usinage, design, modélisation et simulation par éléments finis.

Le présent travail montre la vie d'une « puce » millifluidique sous la forme d'un cycle : La conception dans l'œuf (la conception 3D), La simulation dans le cocon (écoulement, transfert de matière et identification des zones mortes), L'émergence : de la nymphe à la puce (la fabrication par micro-usinage et/ou impression 3D), La maturation (alimentation grâce aux connectiques et instrumentation), La vie d'adulte (utilisation sous microscope, mesure des performances en termes de conversion/transfert et calculs de bilans matière), La ponte (des idées de nouvelles « puces »). Les travaux présentés s'appuient sur différentes problématiques et applications en cours d'étude au Laboratoire de Génie Chimique au sein desquelles l'approche « Scale Down » prend une part de plus en plus importante dans nos travaux de recherche. Ces dispositifs sont par exemple utilisés pour reproduire les conditions de filtration à l'échelle du laboratoire (Bacchin et al. 2020, Marty et al. 2014, Sendekie and Bacchin 2016) et étudier les interactions surface/particules ou biomolécules, notamment impliquées dans les phénomènes de colmatage (Rosales et al. 2023) ou encore intensifier les transferts de matière et de charge dans des électrodes 3D poreuses (Chauvet et al. 2024). Les matériaux employés pour la conception, le dimensionnement des dispositifs, et l'assemblage sont sélectionnés afin de répondre aux contraintes des applications, de permettre l'observation directe des phénomènes en écoulement sous microscope. Les dispositifs millifluidiques sont instrumentés pour mesurer un signal électrochimique et des performances de production ou de séparation.

Les premiers résultats obtenus avec les dispositifs « puces » conçus au LGC démontrent l'importance de la millifluidique pour mieux comprendre le fonctionnement des procédés, faciliter et étendre la formation des

étudiants, développer des productions petites échelles très contrôlées et répondre aux enjeux environnementaux et sociétaux de demain.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, simulation procédé – fabrication additive - formation.

MOTS-CLES LIBRES

Filtration, électrochimie, millifluidique, prototypage, transport, transfert, production.

FIGURE

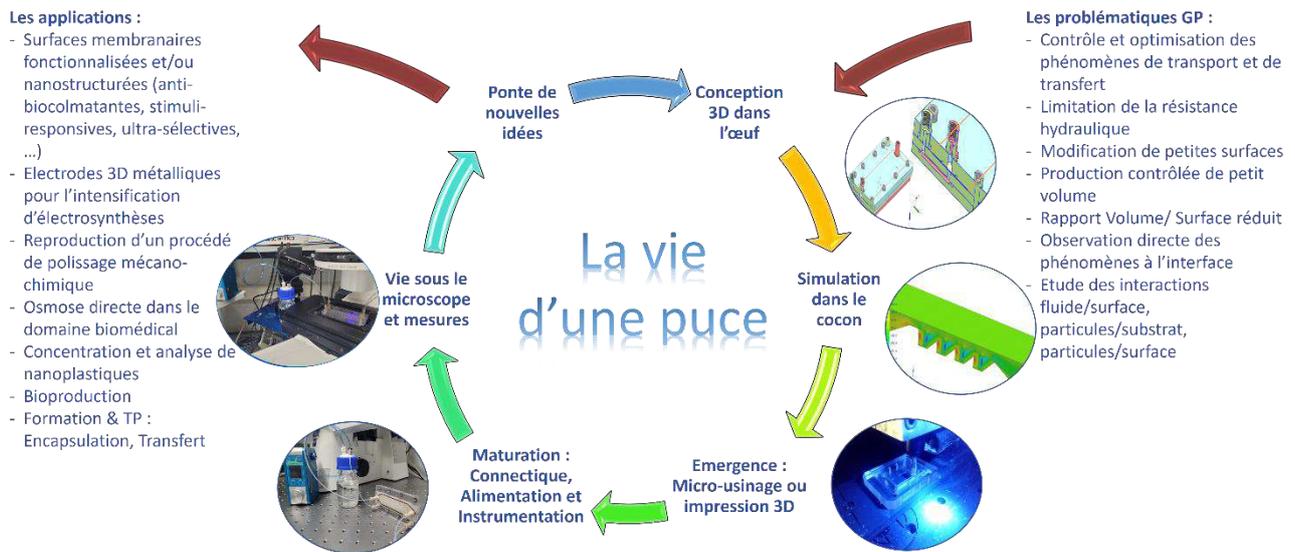


Fig. 1. Cycle de vie d'une « puce » millifluidique, problématiques et applications en Génie des Procédés

RÉFÉRENCES

- Bacchin, P., Snisarenko, D., Stamatialis, D., Aimar, P. and Causserand, C. (2020) Combining fluorescence and permeability measurements in a membrane microfluidic device to study protein sorption mechanisms. *Journal of Membrane Science* 614, 118485.
- Chauvet, F., Lohmuller, P., Laheurte, P., Serrano, K.G. and Tzedakis, T. (2024) Additive manufactured metal lattice structures used as flow-through electrodes in a filter-press electrochemical reactor. *Chemical Engineering Journal* 490, 151641.
- Marty, A., Causserand, C., Roques, C. and Bacchin, P. (2014) Impact of tortuous flow on bacteria streamer development in microfluidic system during filtration. *Biomicrofluidics* 8(1).
- Rosales, A.B., Durban-Benizio, N., Nguyen, X.L., Bouvier, V., Lamo, C., Demir-Yilmaz, I., Causserand, C., Formosa-Dague, C. and Coetsier, C. (2023) Minimizing bacterial adhesion on membrane: Multiscale characterization of surface modifications. *J. Membr. Sci.*, 121867.
- Sendekie, Z.B. and Bacchin, P. (2016) Colloidal Jamming Dynamics in Microchannel Bottlenecks. *Langmuir* 32(6), 1478-1488.



THÈME 6 : PROCÉDÉS POUR LA SANTÉ



Cristallisation énantiosélective dans des cas a priori non favorables : présentation d'une stratégie basée sur l'étude des équilibres entre phases.

Yohann CARTIGNY¹, Lina C. HARFOUCHE, Nicolas COUVRAT¹, Morgane SANSELME¹, Clément PINETRE, Gérard COQUEREL¹

¹Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, SMS, UR 3233, France

yohann.cartigny@univ-rouen.fr

RESUME

La production de matériaux énantio-purs par cristallisation est une voie très intéressante pour les industries pharmaceutiques, agrochimiques, etc...[1] Il existe actuellement de nombreuses méthodes disponibles dans la « toolbox » des scientifiques impliqués dans les procédés de cristallisation énantiosélective comme la résolution pasteurienne, la déracémisation, et la cristallisation préférentielle (PC).[2] PC est une méthode intéressante puisque le procédé peut être, en principe, cyclisé pour cristalliser alternativement les deux énantiomères d'une même substance. Cependant, il souffre d'une limitation principale : le mélange racémique (équimolaire) des énantiomères doit cristalliser sous la forme d'un conglomerat (c'est-à-dire un mélange équimassique de particules homochirales) et cela représente uniquement 5% des cas des systèmes entre énantiomères.[3], la grande majorité des mélanges racémiques cristallisant sous forme d'un composé racémique (un solide qui associe les deux énantiomères dans la même structure cristalline)

Lorsqu'un mélange d'énantiomère cristallise sous la forme d'un composé racémique (95% des cas), il est possible d'utiliser la formation de sels, d'hydrates, de solvates ou de cocristaux pour obtenir de nouveaux conglomerats [4].

La proxyphilline (une substance pharmaceutiquement active et chirale, figure 1) cristallise sous forme d'un composé racémique donc non favorable à la mise en place d'une résolution énantiomérique par cristallisation préférentielle. Cependant, du fait du polymorphisme moléculaire et des cinétiques de cristallisation favorable, il est possible d'accéder à des équilibres de phases métastables permettant une discrimination chirale à l'état solide (conglomerat faiblement métastable en regard du composé racémique).

Ainsi, de par la configuration des équilibres entre phases dans ce système (figure 2), la cristallisation énantiosélective de la proxyphilline a pu être mise en place. Pour y arriver, deux stratégies ont finalement été adoptées :

- Une gestion fine des équilibres métastables en gérant la sursaturation et la nucléation du composé racémique thermodynamiquement stable afin de rester sur les équilibres permettant la séparation chirale
- L'implication d'un autre partenaire de cristallisation (=formation de cocristaux chiraux) afin de générer un nouveau conglomerat et d'appliquer une PC « classique » .

La présentation proposée décrira les stratégies originales que nous avons mis en place pour développer des procédés de cristallisation énantiosélective dans des cas *a priori* non favorables.

A noter que dans les deux cas présentés ci-dessus, notre équipe a été l'une des premières de la communauté à mettre en place de tels procédés de séparation chirale.

MOTS-CLES DU THEME

Chimie pharmaceutique, Chaîne du solide

MOTS-CLES LIBRES

Chiralité, Séparation d'énantiomères, Cocristaux, Cristallisation énantiosélective, équilibres entre phases solides

FIGURES

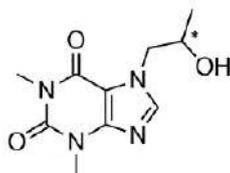


Fig. 1. Formule développée de la Proxiphylline

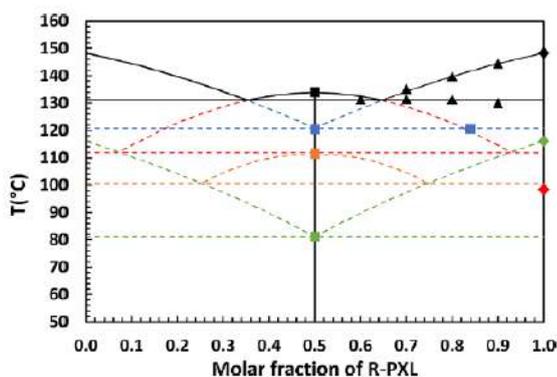


Fig. 2. Diagramme de phases binaire entre les énantiomères de la PXL déterminé expérimentalement par Pinetre et al en 2024. Traits pleins : équilibres stables, traits pointillés équilibres métastables, calculés par les équations de Schröder Van Laar et Prigogine Defay. Les points expérimentaux sont indiqués par des formes géométriques de couleur. On dénombre ainsi : 1 énantiomère stable (losange noir) et deux polymorphes métastables (losanges vert et orange), un composé racémique stable (carré noir) et un composé racémique métastable (carré orange). les carrés bleus et verts correspondent aux conglomerats métastables.

RÉFÉRENCES

- Nguyen, L.A., He, H., Pham-Huy, C., 2006, Chiral drugs : An Overview, *Int J Biomed Sci*, 2 (2), 85–100
- Suwannasang K., Flood, A.E., Rougeot, C., Coquerel, G., 2013, Using Programmed Heating–Cooling Cycles with Racemization in Solution for Complete Symmetry Breaking of a Conglomerate Forming System, *Cryst. Growth Des.*, 13, 8, 3498–3504, <https://doi.org/10.1021/cg400436r>
- Lopes, C., Cartigny, Y., Brandel, C., Dupray, V., Body, C., Shemchuck, O., Leyssens, T., 2023, A Greener Pathway to Enantiopurity: Mechanochemical Deracemization through Abrasive Grinding, *Chem. – Eur. J.* 29 (35), e202300585. <https://doi.org/10.1002/chem.202300585>
- C. Pinetre, L. Harfouche, C. Brandel, E-E. Bendeif, M. Sanselme, Y. Cartigny, N. Couvrat, V. Dupray, *Mol. Pharmaceutics* 2023

Cristallisation sélective de la forme métastable du paracétamol par membrane : Suivi et contrôle

Carla KALAKECH¹, Catherine CHARCOSSET¹, Mathias MONNOT², Denis MANGIN¹, Émilie GAGNIÈRE¹, Géraldine AGUSTI¹, Sylvaine LAFONT³, Morgane LE HIR³, David BALTES³ et Élodie CHABANON¹

¹ Claude Bernard Lyon 1 University, LAGEPP, France

² Aix Marseille Univ., CNRS, Centrale Marseille, M2P2, EPM, France

³ Sanofi Chimie, Global Chemistry Manufacturing & Control (CMC), France

carla.kalakech@univ-lyon1.fr

RÉSUMÉ

La cristallisation est un processus de séparation solide/liquide induit par la sursaturation, pour lequel un contrôle précis du transport de masse et de chaleur est crucial. Parmi les techniques de sursaturation disponibles, l'évaporation sélective du solvant, en particulier à partir d'une solution solvant/antisolvant/soluté, est prometteuse pour contrôler la qualité finale du principe actif pharmaceutique, particulièrement en termes de polymorphisme. Le paracétamol cristallise sous deux formes polymorphiques, une thermodynamiquement stable (forme I) et l'autre métastable (forme II), ayant des propriétés physico-chimiques distinctes. La forme I a une faible compressibilité et solubilité, ce qui réduit la biodisponibilité du principe actif et augmente les coûts opérationnels de production (Cruz et al. 2019). Tandis que, la forme II est thermodynamiquement instable, sujette à des transitions à l'état solide et à des transformations en solution. Les méthodes actuelles de stabilisation de la forme II, comme le refroidissement rapide ou l'utilisation d'additifs, sont complexes et/ou affectent la pureté du produit final (Yeh et al. en 2022; Nichols et Frampton 1998). La cristallisation membranaire par pervaporation a été proposée comme un processus semi-continu et facilement extrapolable (Khellaf et al. 2023), permettant des flux de perméat contrôlés pour cristalliser sélectivement une forme polymorphique. Dans la présente étude, la cristallisation membranaire par pervaporation est appliquée à la production des formes polymorphiques I et II du paracétamol. A cet égard, les objectifs principaux de nos travaux consistent tout d'abord à développer une méthode de production et de détection de la forme II en solution en réacteur batch, puis trouver les paramètres optimaux pour la cristallisation de cette forme et finalement la stabiliser à travers la variation du flux de perméat par cristallisation par pervaporation.

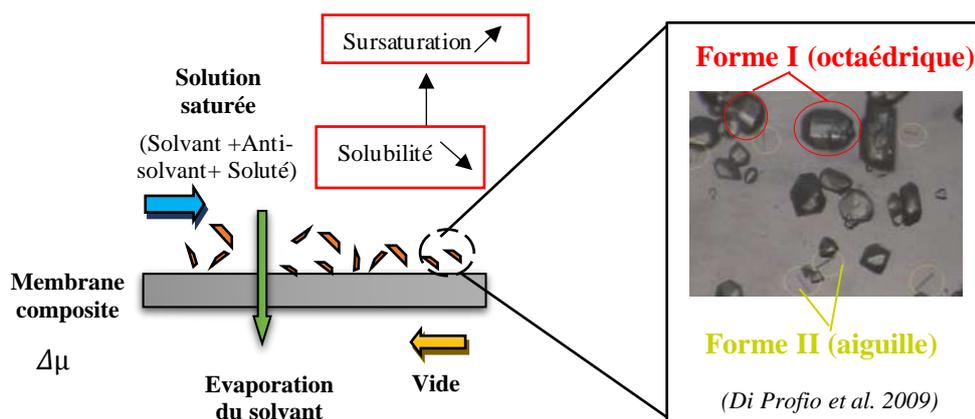


Fig. 1. Principe de cristallisation membranaire

DEMARCHE

Notre démarche expérimentale consiste à dissoudre le paracétamol (soluté) dans un mélange isopropanol (solvant)/eau (antisolvant) dans un réacteur double enveloppe et faire circuler la solution dans une membrane composite céramique monotubulaire en PDMS (cf. Fig. 1). Grâce à l'établissement du vide du côté calandre, un gradient de potentiel chimique est établi permettant un transfert sélectif de l'eau à travers la membrane en

PDMS (par diffusion) et la déstabilisation du système pour initier la cristallisation. La forme polymorphe est détectée par un modèle de prédiction par spectroscopie NIR *ex situ* et une sonde Raman *in situ*. De plus, les performances de la membrane sont évaluées en termes de flux de perméation et de facteur de séparation en mettant en évidence les phénomènes de colmatage et de vieillissement membranaire.

RESULTATS

La forme II a été produite par des cycles de chauffe et de refroidissement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La caractérisation de la forme métastable du paracétamol à l'état solide et en solution a souligné l'instabilité de cette forme. En effet, la forme II est extrêmement sensible au grattage et à la pression mécanique à l'état solide et lors de son contact avec une solution saturée, cette forme subit une transition de phase en forme stable (forme I) en moins de 10 min. De plus, il a été démontré qu'il était possible de prédire le polymorphisme, suivre la transition polymorphique mais également de déterminer la stabilité de la forme II métastable du paracétamol en réacteur batch à travers la combinaison la spectroscopie NIR et Raman et de l'analyse par composante principale (ACP). Des essais de cristallisation membranaires ont révélé qu'il était possible de cristalliser de manière sélective une forme polymorphe en fonction du flux de perméat membranaire. Travailler à des flux de perméat faibles favorise la formation de la forme I la plus stable ; à des flux de perméat élevés, la forme II métastable cristallise. En outre, des études de stabilité de la forme II ont révélé que lorsque la nucléation de la forme II est favorisée par la technique d'ensemencement, cette forme est plus stable à des flux de perméat élevés qu'à des flux de perméat plus faibles. De plus, il a été mis en évidence que travailler à basse température (5°C) augmente la stabilité de la forme II métastable du paracétamol. La propension au colmatage et le vieillissement de la membrane ont également été évalués, démontrant qu'un colmatage réversible se produit sur la surface de la membrane en raison de l'adsorption/dépôt de paracétamol sur celle-ci, ce qui a été détecté par une diminution significative du flux de perméation et une réduction du facteur de séparation eau/isopropanol. L'application de cycles de nettoyage à l'eau chaude (60°C) a permis de récupérer les performances initiales de la cristallisation par pervaporation.

CONCLUSION

La cristallisation membranaire s'avère donc comme une méthode viable pour la sélection polymorphique et la stabilisation de la forme métastable du paracétamol à travers le contrôle du flux de perméat. Combinée à des méthodes de suivi spectroscopique, la durée de transition polymorphique peut être quantifiée afin de récupérer la masse de cristaux de la forme souhaitée avec une pureté élevée du produit final.

MOTS-CLES DU THEME

Cristallisation, pervaporation, polymorphisme.

MOTS-CLES LIBRES

Paracétamol, chimiométrie, transition de phase, anti-solvant, évaporation.

REMERCIEMENTS

Ce projet MEMCRYST est financé par l'Agence National de la Recherche sous la référence ANR-21-CE04-0008.

RÉFÉRENCES

- Cruz, Patrícia C., Fernando A. Rocha, and António M. Ferreira. 2019. *Organic Process Research & Development* 23 (12): 2592–2607.
- Di Profio, Gianluca, Carmen Stabile, Antonella Caridi, Efrem Curcio, and Enrico Drioli. 2009. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 98 (12): 4902–13.
- Khellaf, Maya, Xiaojian Huang, Jean-Pierre Valour, Denis Mangin, Catherine Charcosset, and Elodie Chabanon. 2023. *Journal of Membrane Science* 668 (February): 121256.
- Nichols, Gary, and Christopher S. Frampton. 1998. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 87 (6): 684–93.
- Yeh, Kuan-Lin, Hung-Lin Lee, and Tu Lee. 2022. *Pharmaceutics* 14 (5): 1099.

Enantio-purification et mécano chimie : une combinaison innovante et efficace

Chrystal LOPES¹, Clément BRANDEL¹, Oleksii SHEMCHUK², Tom LEYSSENS², Yohann CARTIGNY¹
et Valérie DUPRAY¹

¹Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, SMS, UR 3233, France

²Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique de Louvain, Belgium

chrystal.lopes1@univ-rouen.fr

RESUME

Dans le domaine pharmaceutique, plus de 50% des molécules organiques commercialisées sont chirales. (Nguyen L.A. en 2006). Les énantiomères d'une même molécule ont des propriétés similaires lorsqu'ils se trouvent dans un milieu achiral mais ces dernières diffèrent dans un milieu asymétrique. C'est notamment le cas pour le corps humain, qui, composé d'acides aminés homochiraux, interagit différemment avec deux énantiomères d'une même molécule. Si pour certaines molécules le contre énantiomère (=celui non désiré) n'a aucun effet, pour d'autres, il peut occasionner des effets secondaires. La thalidomide, principe actif anti-nauséeux conçu pour les femmes enceintes, en est un exemple. Son efficacité est contrebalancée par le caractère tératogène du contre énantiomère, causant ainsi des malformations du fœtus. Cet exemple démontre l'importance d'avoir accès à des molécules énantiopures pour ne garder que les effets désirables du produit.

La séparation d'espèces chirales fait partie des grandes problématiques de ces dernières décennies notamment dans le domaine pharmaceutique mais aussi dans l'agro-alimentaire ou encore la cosmétique. Afin d'obtenir une substance énantiopure, plusieurs procédés existent ayant tous pour objectif l'obtention du meilleur rendement à moindre coût. Parmi eux se trouvent la chromatographie chirale ou encore la synthèse organique asymétrique. D'autres voies d'obtention se basent sur le phénomène de cristallisation en solution comme la cristallisation préférentielle (Coquerel G. en 2009) ou bien encore la déracémisation. Ce procédé permet l'obtention d'un solide énantiopur à partir d'une suspension initiale de composition racémique (= mélange équimolaire des deux énantiomères) en alliant les mécanismes de racémisation en phase liquide et de cristallisation énantiosélective. (Fig. 1.) Cette méthode permet d'obtenir un rendement théorique de 100% grâce à l'interconversion en solution de l'énantiomère non souhaité en celui désiré. Ce procédé a pu être appliqué avec succès pour de nombreux systèmes (Intaraboonrod K. en 2020) mais malgré un rendement élevé, la déracémisation en voie classique requiert généralement un long temps d'induction (pouvant prendre plusieurs jours) et nécessite l'usage de solvants qui, en plus de leur potentielle toxicité, nécessitent un traitement après usage.

Le projet présenté a pour objectif de palier à ces problèmes en transférant le processus de déracémisation classique vers un procédé mécano chimique (Fig. 2a). Celui-ci utilise l'énergie apportée par impacts mécaniques pour effectuer des réactions chimiques ou des changements d'état avec très peu de solvant (voire aucun). Dans ce travail, la molécule d'intérêt est le *1-(4-chlorophenyl)-4,4-diméthyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)pentan-3-one*, (Cl-TAK, Fig. 2b) qui a été déracémisée en solution avec succès par Suwannasang K. en 2013. Les différentes expériences menées par notre équipe ont permis de prouver que le procédé de déracémisation est transposable à la mécano chimie en présence d'une très faible quantité de solvant (Lopes C. en 2023). Les temps d'induction se révèlent être très réduits comparés au procédé en solution (quelques heures contre quelques jours). Une étude menée sur la cinétique du procédé de déracémisation nous a donné accès à des informations sur le mécanisme moléculaire engagé par la voie mécano chimique. La présentation fera état des similarités et différences entre les deux voies de déracémisation.

La preuve de concept de la déracémisation par voie mécano chimique est donc démontrée. Néanmoins, plusieurs axes restent à explorer. En particulier nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres expérimentaux (thermodynamiques et cinétiques) sur les temps d'induction différents entre les procédés de déracémisation.

MOTS-CLES DU THEME

Chimie pharmaceutique, Chaîne du solide

MOTS-CLES LIBRES

Chiralité, Séparation d'énantiomères, Déracémisation, Mécano chimie

FIGURES

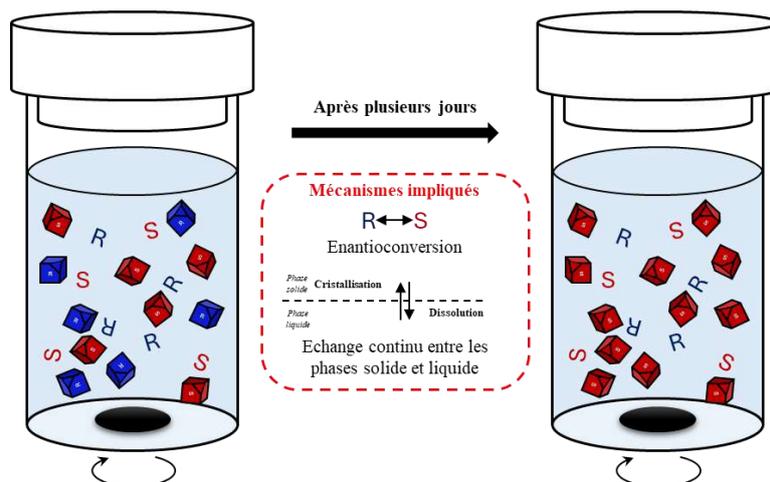


Fig. 1. Représentation schématique de la déracémisation en solution et des mécanismes associés

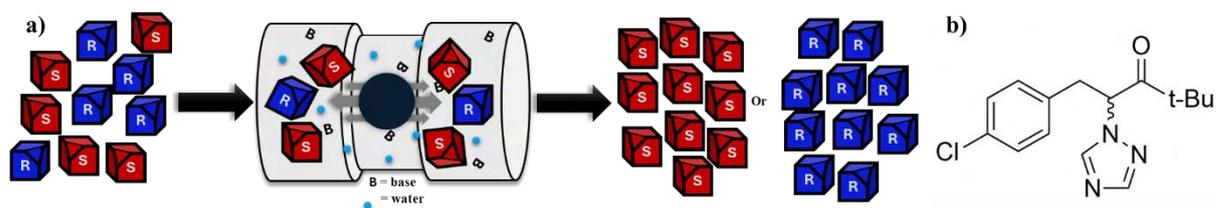


Fig. 2. a) Représentation schématique de la déracémisation par mécanochemie b) Cl-TAK, molécule d'intérêt.

RÉFÉRENCES

- Nguyen, L.A., He, H., Pham-Huy, C., 2006, Chiral drugs : An Overview, *Int J Biomed Sci*, 2 (2), 85–100
- Coquerel, G., 2009, Dédoublage de molécules pharmaceutiques chirales par cristallisation préférentielle. *Ann. Pharm. Fr.*, 67 (4), 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.pharma.2009.02.010>.
- Intaraboonrod, K., Lerdwiriyanupap, T., Hoquante, M., Coquerel, G., Flood, A. E., 2020, Temperature Cycle Induced Deracemization. *Mendeleev Commun.*, 30 (4), 395–405. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.002>
- Suwannasang K., Flood, A.E., Rougeot, C., Coquerel, G., 2013, Using Programmed Heating–Cooling Cycles with Racemization in Solution for Complete Symmetry Breaking of a Conglomerate Forming System, *Cryst. Growth Des.*, 13, 8, 3498–3504, <https://doi.org/10.1021/cg400436r>
- Lopes, C., Cartigny, Y., Brandel, C., Dupray, V., Body, C., Shemchuck, O., Leyssens, T., 2023, A Greener Pathway to Enantiopurity: Mechanochemical Deracemization through Abrasive Grinding, *Chem. – Eur. J.* 29 (35), e202300585. <https://doi.org/10.1002/chem.202300585>

Suivi en ligne d'une étape de précipitation sur équipement petite échelle par conductivité et modèle mathématique

Julian LOPEZ, Clément MAZURIER, Nicolas ATTENCIA et Guillaume JEANNE

Manufacturing Sciences, Analytics and Technology (MSAT) department, Sanofi, France

Julian.LOPEZ-BRIJALDO@sanofi.com

RÉSUMÉ

Dans le cadre de leurs activités d'amélioration continue de production de produits pharmaceutiques, les équipes MSAT d'industrialisation de Sanofi suivent en permanence les procédés de production pouvant être améliorés. Une étape de précipitation a été identifiée comme une opération unitaire qui induit une variabilité sur les caractéristiques physicochimiques d'un produit fabriqué par Sanofi.

Cette précipitation est opérée en ajoutant un solvant en fed-batch. Son mécanisme d'action est basé sur des interactions électrostatiques entre les cations d'un sel présent dans le milieu et le produit d'intérêt sous sa forme ionisée, de charge négative. La sursaturation du produit est obtenue par la différence de solubilité générée par l'action du solvant ajouté dans une cuve agitée. Lorsque les liaisons ioniques sont suffisamment fortes, le produit précipite. Il est alors récupéré pour être traité dans la suite du procédé de production, la phase liquide est éliminée.

Les caractéristiques du précipité dépendent de la cinétique de nucléation et de croissance. On peut favoriser stratégiquement les attributs souhaités à partir des conditions opératoires lors de l'ajout du solvant. Deux paramètres du procédé ont été ciblés : le débit et la température d'alimentation du solvant.

De ce fait, un plan d'expérience a été conçu dans le but d'investiguer l'impact de chaque paramètre. Sur un équipement à petite échelle de 2 L représentatif de l'installation de production, la dynamique du système a été suivie avec l'intégration des sondes de conductivité électrique et de température in-situ.

La sonde de conductivité électrique a été choisie en fonction des travaux menés par Villar-Cocina, E. en 2003. On remarque que la conductivité au sein du milieu diminue au cours de la réaction car la concentration ionique dans le milieu diminue au fil de la dilution générée par le volume de solvant ajouté plus la consommation des électrolytes qui précipitent.

Dans les expériences réalisées, on a pu constater que le système arrive à l'équilibre de phases quand la valeur de conductivité du milieu est stable, σ_{Eq} . Pour la construction du modèle mathématique, on considère que cette différence nette de conductivité est liée à l'avancement de la transformation de phase. Ensuite, on utilise le modèle cinétique d'Avrami (ou modèle de JMAK), Shirzas K, Viney C. en 2023. On réalise l'indentification des paramètres cinétiques, k et n. Le coefficient k est fonction à la fois du taux de nucléation et du taux de croissance, et est lié à la géométrie des noyaux en croissance. L'exposant n dépend de la nature de la nucléation (instantanée ou sporadique), le type de croissance et la dimensionalité.

$$X(t) = \frac{\sigma_0(T) \cdot V_0 - \sigma(t) \cdot V_{rxn}(t)}{\sigma_0(T) \cdot V_0} \quad \frac{X(t)}{X_{\sigma_{Eq}}} = Y_{rxn}(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^n)$$

A partir des deux campagnes d'essais réalisées, la fraction précipitée a été simulée à partir des paramètres k et n dans les (Fig. 1) et (Fig. 2). La valeur de n pour l'intégralité des tests réalisés nous permet d'identifier qu'il s'agit d'un taux de transformation constant de premier ordre, quel que soit le scénario. On observe que la température d'introduction du solvant ne semble pas avoir d'impact sur l'avancement de transformation de phase (Fig. 1). De fait, ces 5 essais indépendants confortent la reproductibilité du modèle à petite échelle.

Le débit, lui, a un impact important, (Fig. 2a). On a pu trouver une corrélation linéaire entre le débit et le coefficient k. (Fig. 2b). La fraction précipitée en fonction du débit du solvant pourrait être représentée comme

une extension du modèle d'Avrami. Avec D_s le débit du solvant, dk/dD_s la pente de la droite et k_0 l'intersection avec les ordonnées.

$$Y_{rxn}(t) = 1 - \exp\left(-\left(\left(\frac{dk}{dD_s}\right) \cdot D_s + k_0\right) \cdot t^n\right)$$

MOT-CLES DU THEME

Modeling – Process Analytical Technologies – Pharmaceutical Chemistry

MOTS-CLES LIBRES

Precipitation, Scale-down model

FIGURES

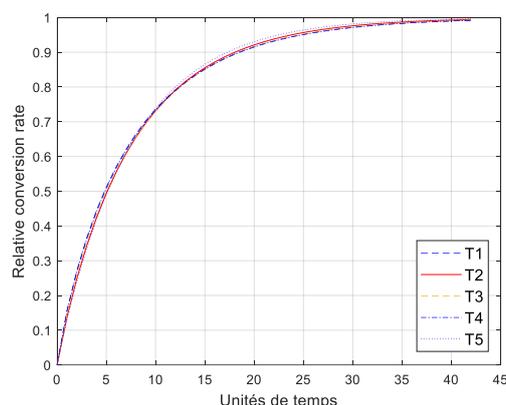


Fig. 1. Evolution de la fraction précipitée simulée à partir des paramètres du modèle d'Avrami avec différentes températures. $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$, et $T_5 = T_1 - 20^\circ$.

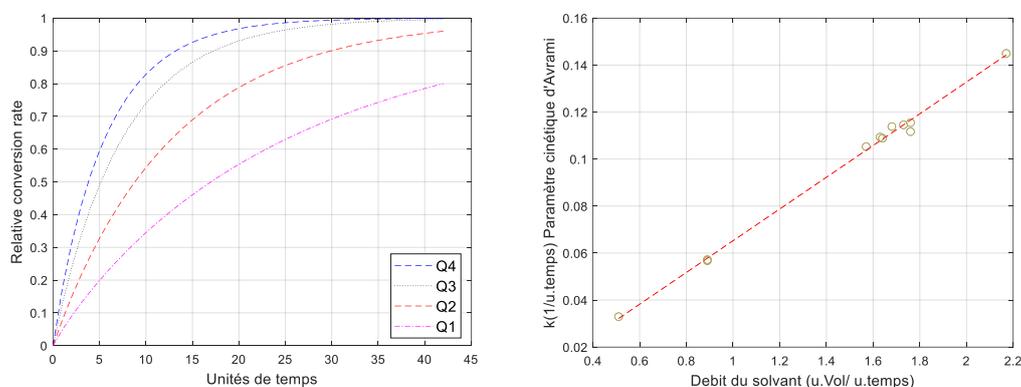


Fig. 2. Evolution de la fraction précipitée simulée à partir des paramètres du modèle d'Avrami avec ($Q_4 > Q_3 > Q_2 > Q_1$).

Ces travaux ont été financés par Sanofi.

Les auteurs sont des employés de Sanofi et peuvent posséder des parts et/ou des actions de la compagnie.

REFERENCES

E. Villar-Cocina, E. Valencia-Morales, R. Gonzalez-Rodriguez, J. Hernandez-Ruiz . Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic–diffusive model., [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00998-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00998-5)

Shirzad K, Viney C. 2023. A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science. J. R. Soc.Interface 20: 20230242. <https://doi.org/10.1098/rsif.2023.0242>

Développement d'un procédé de production extrapolable pour la production de vésicules extracellulaires thérapeutiques immunorégulatrices

Thibaud DAUPHIN¹, Quentin PRUVOST¹, Laurence de BEAUREPAIRE¹, Eric OLMOS², Steffi BOSCH¹,
Blandine LIEUBEAU¹ et Mathilde MOSSER¹

¹IECM USC INRAE, Oniris VetAgroBio, France

²LRGP UMR CNRS, Université de Lorraine, France

mathilde.mosser@oniris-nantes.fr

RESUME

Introduction. Dépourvues de capacité répliquative, les vésicules extracellulaires (VE) sont des nanoparticules délimitées de bicouches lipidiques embarquant des protéines et acides nucléiques, libérées par les cellules. Elles sont reconnues pour jouer un rôle de vecteur de l'information dans la communication intercellulaire en étant capables de moduler la réponse des cellules effectrices. Ces propriétés en font des candidats thérapeutiques prometteurs et plus particulièrement pour les VE de petites taille (50 à 130 nm, sVE) car stables et stérilisables par filtration. Cependant, un enjeu majeur reste le développement de procédés de production de lots de sVE extrapolables et standardisés en termes de qualité, pureté et efficacité. Dans le contexte du diabète de type 1 auto-immun, nous décrivons le développement d'un procédé de production extrapolable de sVE standardisées et immunorégulatrices à partir d'une banque d'une lignée de cellules bêta humaines. Notre stratégie est la production de sVE à partir de cellules cultivées en bioréacteur à système agité et contrôlé dans un milieu de culture chimiquement défini. Notre étude évalue l'impact des changements de technologies et des paramètres du procédé sur les attributs qualité des sVE par rapport au procédé de référence réalisé à partir de cellules cultivées en adhérence dans des flacons de culture non contrôlés.

Matériel et Méthode. Avant chaque production de sVE, une ampoule de la banque cellulaire de travail de la lignée de cellules bêta humaine 1.4×10^7 a été amplifiée en adhérence dans des flacons de culture avec un milieu RPMI + 10 % de sérum fœtal de veau (SVF) ensemencées à une densité de 2×10^4 cellules/cm² jusqu'à un niveau de doublement de population (PDL) de 28. Ensuite, les cellules ont été ensemencées en bioréacteur à cuve agitée et régulée (pH de 7,2 et pO₂ de 40%) à une concentration de 3×10^5 cellules/mL pour former des agrégats de cellules dans un milieu de culture sans SVF. Après 48h, les pseudo-îlots sont formés, le milieu est changé et la production des sVE est réalisée pendant 24h. En parallèle, les sVE ont été produites à partir de cellules cultivées dans le même milieu mais en adhérence dans des flacons agités. Les sVE produites à partir de ces deux procédés ont été purifiées par centrifugations différentielles (300 g, 2000 g et 16000 g), filtration frontale (0,22 µm), filtration tangentielle (300 kDa) et séparation sur colonne d'exclusion de taille (qEV, 35 nm). Le nombre et la viabilité des cellules ont été évalués par comptage sur lame de Malassez après coloration des cellules mortes au bleu de trypan. La taille et la concentration des sVE ont été déterminées par analyse du suivi individuel des nanoparticules (NTA, Zetaview). La pureté a été déterminée par le rapport particules/protéines et le pourcentage de particules positives pour la tétraspanine.

Résultats. Après amplification, des agrégats de cellules 1.4×10^7 (Fig. 1A) d'une taille de 190 ± 20 µm avec une viabilité supérieure à 90% ont été formés en bioréacteur agité. Après un changement du milieu de culture et élimination des cellules individuelles (<10%), les sVE ont été produites sous agitation pendant 24h. La production en bioréacteur a permis d'augmenter le rendement de sVE produit par cellule de plus d'un facteur 2 (Fig. 1B, $p > 0,05$) par rapport au procédé de référence (Fig. 1A) en permettant de produire une moyenne de 807 ± 157 sVE par cellule après purification. De manière intéressante, le mode de culture ne modifie pas la taille des sVE purifiées (Fig. 1C), ni la pureté (Fig. 1D). L'influence du mode de production des sVE sur leur capacité à induire une réponse toléro-gène dans une réaction lymphocytaire mixte est en cours d'évaluation.

Conclusion. Les sVE sont l'empreinte de leurs cellules parentales, il est donc essentiel de comprendre et de maîtriser l'environnement de culture pour assurer leur qualité et la reproductibilité du procédé. La culture des cellules sous forme d'agrégats en bioréacteur agité et contrôlé permet d'améliorer les rendements de production en sVE sans modifier leur taille, ni leur pureté. Ces résultats sont encourageants quant au potentiel d'industrialiser les procédés de production de cette catégorie émergente de biothérapies. Nous étudions actuellement les critères d'extrapolation du procédé afin de déterminer les paramètres de mélange et aération à appliquer à plus grande échelle.

MOTS-CLES DU THEME PROCEDES POUR LA SANTE

Biotechnologies, Intensification, approche « Quality by Design »

MOTS-CLES LIBRES

Vésicules extracellulaires, bioproduction, bioréacteurs, purification, immunothérapies.

FIGURE

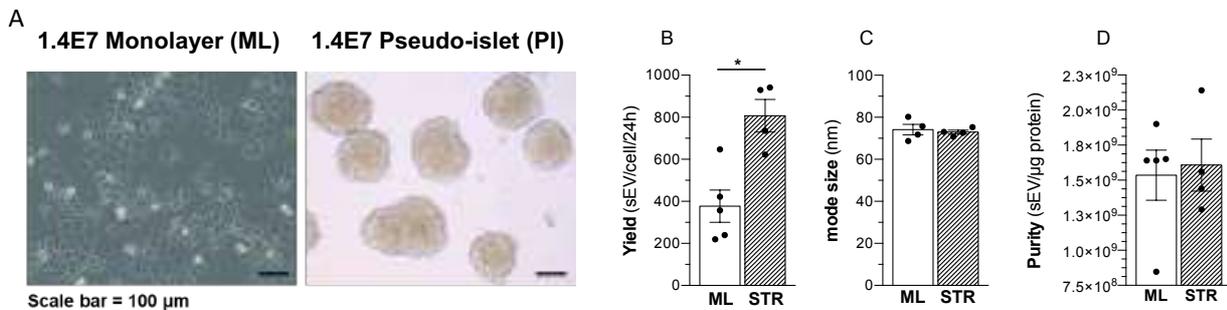


Fig. 1. La culture de cellules 1.4^{E7} sous forme d'agrégats permet d'améliorer les rendements de production en petites vésicules extracellulaires (sVE). Les cellules 1.4^{E7} ont été cultivées en monocouche (ML) ou sous forme de pseudo-îlots (PI) dans un bioréacteur agité et contrôlé en pH et pO₂ en milieu sans sérum. (A) Photo en lumière blanche prise au microscope (barre d'échelle 100 µm). (B) Rendements de production de sVE par cellule après purification. (C) Taille médiane des sVE. (D) Pureté exprimée en fonction du nombre de sVE par microgramme de protéine.

Modélisation d'un bioréacteur pour caractériser l'environnement péricellulaire de sphéroïdes en vue d'applications d'ingénierie tissulaire osseuse

Martial BANKOUE NTATE¹, Soukaina EL HAJJ², Magali DUPUY¹, Joelle AMEDEE⁴, Didier LETOURNEUR³, Bertrand DAVID² et Hervé DUVAL¹

¹LGPM, CentraleSupélec, France

²LMPS, UMR CNRS 9026, CentraleSupélec, France

³LVTS, Inserm U1148, Université Paris Cité, France

⁴Laboratoire BIOTIS, Inserm U1026, France

martial.bankoue-ntate@centralesupelec.fr

RÉSUMÉ

Les sphéroïdes sont des agrégats de cellules auto-assemblées cultivées en 3D dans une matrice ou en suspension, développant des interactions complexes cellule-cellule et cellule-matrice extracellulaire. Les sphéroïdes sont des « briques de construction » qui intéressent particulièrement l'ingénierie tissulaire dont l'objectif est de produire, à partir de biomatériaux et de cellules humaines en culture, des tissus vivants pour restaurer, maintenir ou améliorer leur fonction. Le microenvironnement physique (concentration locale d'oxygène), mécanique (contraintes de cisaillement), biochimique (lactate) et biologique (facteurs de croissance) influence fortement la maturation de ces structures en organoïdes, considérés aujourd'hui comme les organisations biologiques *in vitro* se rapprochant le plus morphologiquement, histologiquement et fonctionnellement de véritables organes. Notre stratégie repose sur la formation directe de sphéroïdes au sein d'un hydrogel poreux supplémenté d'hydroxyapatite, suivie de leur maturation en organoïdes dans un bioréacteur à perfusion. La perfusion est destinée à stimuler mécaniquement les sphéroïdes et améliorer le transport des solutés (l'approvisionnement en nutriments et l'élimination des déchets). Cependant, les champs de contrainte et de concentration en solutés vus par les cellules sont généralement hétérogènes et mal connus dans un bioréacteur. La simulation numérique peut donc être un outil efficace pour déterminer le microenvironnement chimique et mécanique des cellules et aider à mieux comprendre le comportement cellulaire au sein d'un bioréacteur.

Le dispositif expérimental est un réacteur à lit fixe constitué d'une chambre cylindrique accueillant un empilement de matrices d'hydrogel en forme de disque perforé (par Grenier, J en 2019). Après ensemencement de Cellules Souches Mésoenchymateuses (MSCs) et de Cellules Endothéliales de la Veine Ombilicale Humaine (HUVECs) (par Guerrero, J en 2013), les hydrogels ont été cultivés dans le bioréacteur pendant 21 jours sous perfusion. La viabilité cellulaire a été analysée à l'aide d'un kit LIVE/DEAD. L'ostéogenèse a été évaluée par un dosage de la Phosphatase Alcaline (ALP). En parallèle, un modèle numérique basé sur des méthodes de Boltzmann sur réseau a été développé. Il permet de simuler l'hydrodynamique (par Thibeaux, R en 2019) et le transport de trois métabolites (oxygène dissous, glucose et lactate) au sein du bioréacteur. La microgéométrie des matrices poreuses a été obtenue par tomographie en cohérence optique (OCT). Le modèle de métabolisme a été adapté d'un modèle initialement développé pour les sphéroïdes multicellulaires tumoraux (par Coyle, R en 2019). En effet, dans les MSCs et les HUVECs, les molécules responsables du transport d'énergie sont principalement produites par la glycolyse aérobie, comme dans les cellules tumorales.

La taille des sphéroïdes MSCs/HUVECs mesurée après 1 jour varie entre 30 μm et 300 μm , avec une taille moyenne de 95 μm . Leur viabilité reste élevée (> 94%) tout au long des 21 jours de culture dans le bioréacteur. Après 7 jours, les cellules se réorganisent au sein des sphéroïdes : les HUVECs se regroupent préférentiellement au centre. Les conditions mécaniques et chimiques vues par les sphéroïdes ont été déterminées à partir de simulations numériques effectuées sur des géométries d'hydrogels observés 24h après leur ensemencement (Fig. 1.B et 1C). Les contraintes de cisaillement aux parois des hydrogels s'étendent entre 0.01 mPa et 0.1 mPa, valeurs significativement inférieures aux niveaux de contrainte connus dans la littérature pour assurer une réponse cellulaire optimale (1-10 mPa). Cependant, expérimentalement, l'activité de l'ALP a atteint son maximum au jour 7, indiquant le début de la différenciation ostéogénique des MSCs. Les simulations montrent que l'environnement chimique péricellulaire est physiologique : les concentrations en glucose et en oxygène dissous (Fig. 1.C) sont significativement plus élevées que les constantes de Michaelis-Menten correspondantes, les cellules sont donc convenablement alimentées en glucose et elles ne sont pas en

hypoxie. En outre, le pH péri-cellulaire se situe entre 6.8 et 7.4. On constate que les concentrations en glucose et en oxygène dissous diminuent de 40% entre la périphérie et le cœur des sphéroïdes. Nous avançons l'hypothèse que le gradient d'oxygène est l'un des facteurs expliquant la réorganisation cellulaire : la migration des HUVECs dépend du gradient d'oxygène, permettant in fine d'induire l'angiogenèse.

En résolvant l'écoulement, les contraintes de cisaillement aux parois et les concentrations des métabolites à l'échelle des pores dans le bioréacteur, la modélisation numérique permet de caractériser le microenvironnement chimique et mécanique vu par les sphéroïdes et fournit des informations précieuses pour interpréter les résultats biologiques.

MOTS-CLES DU THEME

Biomatériaux pour la santé, biotechnologies, modélisation et simulation de procédés.

MOTS-CLES LIBRES

Sphéroïdes, bioréacteur à perfusion, hydrogel poreux, transferts couplés, modélisation du métabolisme.

FIGURE

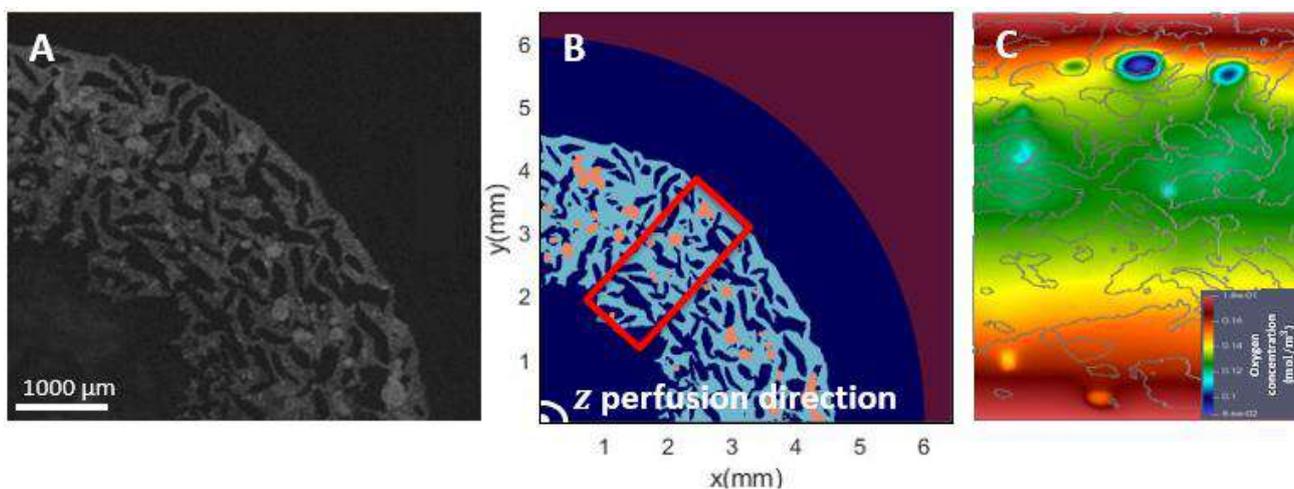


Fig. 1. Section transversale XY d'un hydrogel ensemencé acquise par OCT, (B) Image segmentée (liquide en bleu foncé, hydrogel en bleu clair, sphéroïdes en rose clair), domaine de calcul encadré en rouge, (C) Carte d'oxygène dans une section transversale XY (contour de la phase liquide en gris). Écoulement moyen de la perfusion parallèle à l'axe Z de la chambre cylindrique.

RÉFÉRENCES

Guerrero, J., Catros, S., Derkaoui, S.-M., Lalande, C., Siadous, R., Bareille, R., Thébaud, N., Bordenave, L., Chassande, O., Le Visage, C., Letourneur, D., & Amédée, J., 2013, Cell interactions between human progenitor-derived endothelial cells and human mesenchymal stem cells in a three-dimensional macroporous polysaccharide-based scaffold promote osteogenesis, *Acta Biomaterialia* 9:8200-8213, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.05.025>

Grenier, J., Duval, H., Barou, F., Lv, P., David, B., & Letourneur, D., 2019, Mechanisms of pore formation in hydrogel scaffolds textured by freeze-drying, *Acta Biomaterialia* 94:195-203, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.05.070>

Thibeaux, R., Duval, H., Smaniotto, B., Vennat, E., Néron, D., & David, B., 2019, Assessment of the interplay between scaffold geometry, induced shear stresses, and cell proliferation within a packed bed perfusion bioreactor, *Biotechnology Progress* 35: e2880, <https://doi.org/10.1002/btpr.2880>

Coyle, R., Yao, J., Richards, D., & Mei, Y., 2019, The Effects of Metabolic Substrate Availability on Human Adipose-Derived Stem Cell Spheroid Survival, *Tissue Engineering Part A* 25:620-631, <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2018.0163>

Réacteurs milli-structurés pour le scale-up de bioréacteurs en flux avec enzymes immobilisées en parois

Maïté MICHAUD¹, Chalore TEEPAKORN¹, Véronique De BERARDINIS², Anne ZAPARUCHA², Guillaume NONGLATON³, Thierry BAFFIE¹, Pierre COSTE¹ et Zoé ANXIONNAZ-MINVIELLE¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, France

²Génomique Métabolique, Genoscope, CEA, CNRS, Univ Evry, Univ. Paris-Saclay, France

³Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, France

zoe.minvielle@cea.fr

CONTEXTE DE L'ETUDE

L'exploitation des enzymes, en substitut des catalyseurs chimiques, permet de répondre aux exigences d'éco-responsabilité et de sobriété énergétique des procédés. Cependant, face à la concurrence, les biosynthèses se doivent d'être également rentables. Ce défi passe par une réutilisation des enzymes et une production continue des produits d'intérêts (Bolivar et al., 2022). Pour l'industrie pharmaceutique, les réacteurs structurés avec enzymes immobilisées en parois sont la solution technique privilégiée (Basso et Serban, 2019). En revanche, la réduction systématique des réacteurs à l'échelle micrométrique rend le transfert à l'industrie coûteux et complexe (Hajba et al., 2016). Par ailleurs, un autre frein à leur industrialisation est le manque de protocoles d'immobilisation simples, efficaces, fiables, reproductibles et robustes (Bolivar et al., 2022).

De ce fait, les challenges en matière de transfert à l'industrie des bioréacteurs avec enzymes en parois sont élevés. Les réacteurs de taille millimétrique, fabriqués en impression 3D, présentent des caractéristiques pouvant répondre à l'ensemble des critères avancés. Or ce potentiel reste à démontrer car les études sur les bioréacteurs milli-structurés, notamment ceux usinés en fabrication additive, sont relativement récentes et peu nombreuses (Peris et al., 2017 ; Sriwong et Matsuda, 2022). L'objectif de l'étude est donc d'étudier, d'optimiser et de prédire les performances de ces bioréacteurs millimétriques en vue d'une industrialisation.

RESUME DES TRAVAUX

La molécule d'intérêt pour l'étude est la vitamine B3, synthétisée à partir de la 3-cyanopyridine (10 mmol/L) alimentée en continu à l'entrée du réacteur à 0.04 mL/min (Fig. 1.). L'avancement de la réaction au cours du temps, X, est suivi par analyse HPLC. Le milli-réacteur est un réacteur à piliers, obstacles de forme cylindrique, dont la hauteur de la chambre mesure 1 mm, avec un volume disponible d'environ 0.5 mL.

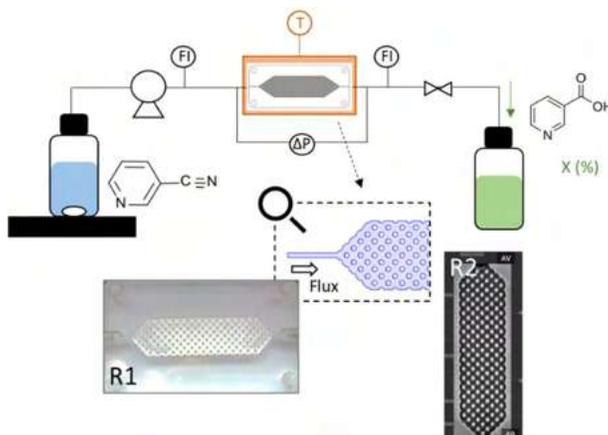


Fig. 1. Schéma du montage expérimental pour la transformation de la 3-cyanopyridine en acide nicotinique et photographies des réacteurs R1 et R2 (vue tomographie).

L'enzyme nitrilase a été immobilisée par liaison covalente sur deux types de réacteurs à piliers afin de comparer l'effet de la stratégie d'immobilisation : (i) R1, un réacteur usiné en polyméthacrylate, PMMA, recouvert de microbilles nanoporeuses en surface, (ii) et R2, un réacteur métallique fabriqué en impression 3D. Dans une optique de mise à l'échelle industrielle des réacteurs, la préparation des surfaces de R2 et son assemblage sont moins complexes que pour R1. R2 est également plus robuste. En revanche, la charge en enzymes dans R1 est de 1200 mg_{enz}/m² contre 226 mg_{enz}/m² dans R2, ce qui reste légèrement supérieur à celles

relevées dans la littérature, de 70-130 mg_{enz}/m² pour les réacteurs en fabrication additive (i.e., Peris et al., 2017 ; Sriwong et Matsuda, 2022).

Lors des essais de biocatalyse en flux sur R1 (cf. figure 2), après activation de l'enzyme (de t₀ à t₀+5h), le rendement de réaction maximal (i.e. X_{sh} à 85%) a chuté de moitié au bout de 5,5 jours d'utilisation en continu. Le turnover est alors de 148 mg de produit par mg d'enzymes immobilisées, ce qui est supérieur au minimum de rentabilité des produits à haute valeur ajoutée, fixé à 100 (Basso et Serban, 2019). Pour R2, les essais en flux sont actuellement en cours de réalisation.

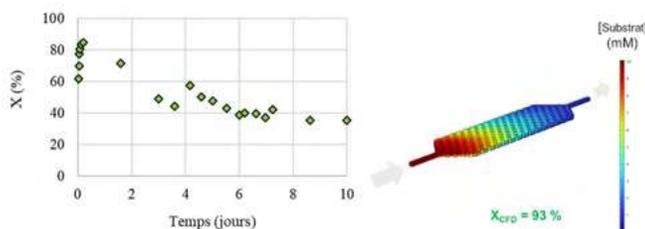


Fig. 2. Evolution de la conversion au cours du temps dans le réacteur biocatalytique R1 (à gauche) et modélisation CFD (à droite) du point de conversion maximale (t=5h).

Un modèle CFD 3D a été développé avec le logiciel COMSOL, en considérant (i) un écoulement laminaire, (ii) un transfert de masse des espèces en milieu dilué, (iii) et une réaction de surface avec une cinétique de type Michaelis-Menten. Cette cinétique a été établie via des résultats expérimentaux produits à cet effet en batch sur les billes de PMMA. Pour R1, la géométrie CAO a été ajustée en considérant le volume occupé par les billes en surface et pour R2, en considérant les dimensions issues des analyses tomographiques. Le modèle permet une prédiction des performances avec une déviation relative de 9% pour R1 ce qui est acceptable pour une étude de sensibilité des paramètres (cf. figure 2).

Les simulations de sensibilité aux différents paramètres cibles (i.e. hauteur de chambre, répartition des enzymes en parois, ratio surface-sur-volume) démontrent que les performances sont caractérisées par un régime mixte, avec une influence de l'efficacité de mélange et de l'efficacité de réaction. Le ratio surface-sur-volume et la répartition des enzymes dans le réacteur (dépendante de la stratégie d'immobilisation des enzymes et du type de réacteur) sont les deux principaux leviers d'action pour l'optimisation de la productivité (mol/min/mg_{enz}). Une perspective d'étude expérimentale intéressante pour l'optimisation des performances serait la génération d'instabilités dans l'écoulement pour améliorer l'efficacité de mélange en utilisant une enzyme plus active.

MOTS-CLES DU THEME

Fabrication en continu, intensification et miniaturisation, modélisation, simulation, réduction de modèle

MOTS-CLES LIBRES

Fabrication Additive, biocatalyse, milli-réacteur continu, immobilisation d'enzymes, nitrilase

RÉFÉRENCES

Basso, A., and Serban, S., 2019, Industrial applications of immobilized enzymes—A review, *Molecular Catalysis*, 479: 110607, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110607>.

Bolivar, J.M., Woodley, J.M., and Fernandez-Lafuente, R., 2022, Is enzyme immobilization a mature discipline? Some critical considerations to capitalize on the benefits of immobilization, *Chem Soc Rev*, 51:6251, <https://doi.org/10.1039/D2CS00083K>.

Hajba, L., and Guttman A., 2016, Continuous-Flow Biochemical Reactors: Biocatalysis, Bioconversion, and Bioanalytical Applications Utilizing Immobilized Microfluidic Enzyme Reactors, *Journal of Flow Chemistry*, 6:8–12, <https://doi.org/10.1556/1846.2015.00028>.

Peris, E., Okafor, O., Kulcinskaja, E., Goodridge, R., Luis, S.V., Garcia-Verdugo, E., O'Reilly, E., Sans, V., 2017, Tuneable 3D printed bioreactors for transaminations under continuous-flow, *Green Chemistry*, 19: 5345–5349, <https://doi.org/10.1039/C7GC02421E>.

Sriwong, K.T., Matsuda, T., 2022, Facile mussel-inspired polydopamine-coated 3D-printed bioreactors for continuous flow biocatalysis, *Reaction Chemistry and Engineering*, 7: 1053–1060, <https://doi.org/10.1039/D2RE00040G>.

Cocrystallisation préférentielle assistée par CO₂ supercritique

Joséphine de MEESTER¹, Patrick LAYRISSE², Mathieu MARCHIVIE³, Laurent COLLARD¹, Clément BRANDEL⁴, Yohann CARTIGNY⁴, Pascale SUBRA-PATERNAULT², Tom LEYSSSENS¹ et **Christelle HARSCOAT-SCHIAVO**²

¹UCLouvain, Institut ICMN, Belgique

²Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut CBMN-UMR 5248, France

³Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut ICMCB-UMR 5026, France

⁴Univ. Rouen Normandie, SMS-UR 3233, France

Christelle.harscoat-schiavo@u-bordeaux.fr

RESUME

Dans les environnements asymétriques tels que le corps humain, les deux énantiomères d'une molécule chirale présentent des propriétés physicochimiques distinctes, ce qui explique la forte demande en composés énantiopurs, notamment en industrie pharmaceutique (par Lorenz, H. en 2014 et Putman, J.I., en 2022). La résolution chirale permet de séparer les énantiomères d'un mélange racémique et la cristallisation préférentielle est une méthode de résolution chirale développée dans la seconde moitié du 20^e siècle (par Coquerel, G., en 2006). Cette technique de séparation cinétique repose sur une différence entre les vitesses de cristallisation des énantiomères en présence d'un ensemencement énantiopur. Elle est généralement limitée aux molécules chirales qui cristallisent sous forme de conglomerat (i.e., un mélange physique de cristaux énantiopurs), ce qui ne concerne que 5 à 10% des molécules chirales. Pour contourner cette limitation, des travaux récents ont montré l'intérêt de la cocrystallisation pour transformer un composé racémique (contenant dans sa maille cristalline les deux énantiomères en quantité égale) en un conglomerat de cocristaux (Fig. 1).

Ce travail montre pour la première fois que la cristallisation préférentielle peut être assistée par CO₂ supercritique. Le système étudié est le système formant un conglomerat de cocristaux de néfiracetam et d'acide mandélique (Fig. 2), précédemment résolu par cristallisation préférentielle classique (par Buol, X. en 2020). Les poudres sont caractérisées par diffraction des rayons X (PXRD), HPLC phase inverse et HPLC chirale. La première étape a consisté à vérifier la possibilité de former des cocristaux à partir de ces composés par le procédé de CO₂ antisolvant (GAS : Gaseous AntiSolvent). A partir de solutions de néfiracetam et d'acide mandélique énantiopur en acétone, isobutanol, ou acétate d'éthyle, des cocristaux énantiopurs ont été obtenus. Ensuite, en remplaçant l'acide mandélique énantiopur par le racémique, le conglomerat de cocristaux a été formé, permettant ainsi d'envisager des essais de cristallisation préférentielle. Cette partie de l'étude, réalisée à partir de solutions en acétone, a permis des enrichissements énantiomériques significatifs. La clé de cette réussite est l'adaptation de l'installation pour permettre l'introduction d'un ensemencement énantiopur dans le réacteur. Finalement, nous avons également testé deux configurations alternatives d'ensemencement, permettant une meilleure énantioséparation grâce à la cristallisation simultanée des deux énantiomères dans deux zones différentes du réacteur (tableau 1, Fig. 3).

Ce travail souligne la complexité du processus, avec d'une part la cristallisation préférentielle, processus cinétique nécessitant un contrôle minutieux des paramètres de cristallisation (concentration, température, ensemencement, ...), et, d'autre part, les paramètres liés au procédé GAS (vitesse d'introduction du CO₂, contrôle de la pression, ...). Un contrôle minutieux de tous ces paramètres et la conception d'un réacteur adapté sont nécessaires afin d'aboutir à une installation permettant une résolution complète par cristallisation préférentielle assistée par CO₂ supercritique.

MOTS-CLES DU THEME

Chimie pharmaceutique

MOTS-CLES LIBRES

Cocrystal, conglomerat, cristallisation préférentielle, CO₂ supercritique, antisolvant

FIGURES

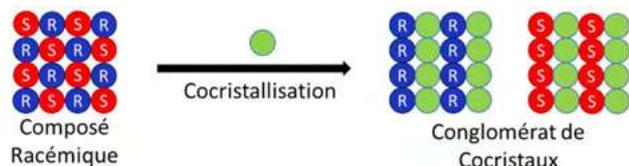


Fig. 1. Formation de conglomérat par cocrystallisation

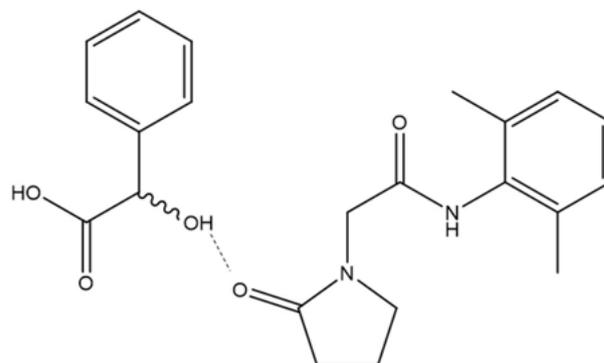


Fig. 2. Cocrystal Néfiracetam- acide mandélique

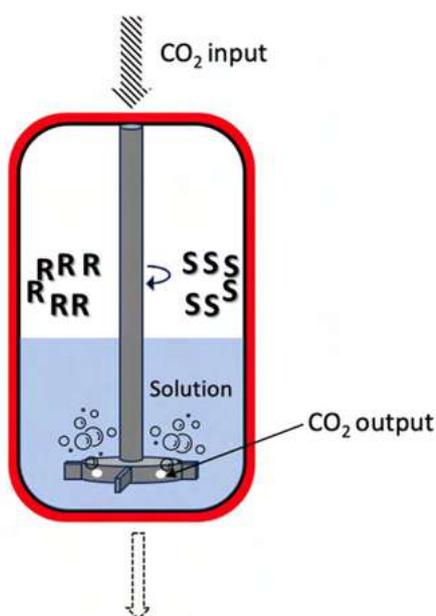


Fig. 3. Schéma du réacteur ensemencé

Tableau 1. Exemple d'excès énantiomériques (ee) obtenus dans différentes zones du réacteur et calcul de l'excès énantiomérique

$$ee (\%) = \frac{((R) - \text{enantiomer}) - ((S) - \text{enantiomer})}{((R) - \text{enantiomer}) + ((S) - \text{enantiomer})} \times 100$$

Zone ensemencée en R	Zone ensemencée en S	Zone non ensemencée
33%	37%	1%

REFERENCES

- Lorenz, H., Seidel-Morgenstern, A., 2014, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (5), 1218–1250.
- Putman, J. I., Armstrong, D. W., 2022, *Chirality* 34 (10), 1338–1354.
- Coquerel, G., 2006, Preferential Crystallization, *Top. Curr. Chem.*, 269, 1–51 DOI: 10.1007/128_2006_077
- Buol, X., Caro, C., Robeys, K., Tumanov, N., Collard, L., Wouters, J., Leyssens, T., 2020, *Crystal Growth & Design*, 20 (12), 7979–7988.

Supports financiers : Projet ANR CYPRES - ANR-18-CE07-0047, FNRS PDR T.0262.20, mobilité Grant n°40020442

Utilisation du CO₂ supercritique comme agent de stérilisation pour les dispositifs médicaux polymériques implantables

Victorine WARAMBOURG¹, Adil MOUAHID¹, Christelle CRAMPON¹, Valentine PEPE², Mégann LE REST³, Yasmine MASMOUDI¹, Anne Galinier⁴ et Elisabeth BADENS¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, M2P2, France

²Cousin Surgery, France

³Lattice Medical, France

⁴Aix Marseille Univ, CNRS, LCB, France

Christelle.crampon@univ-amu.fr

RESUME

Les dispositifs médicaux implantables requièrent des techniques de stérilisation efficaces pour garantir un risque nul de complications liées à la présence de microorganismes pathogènes. Aujourd'hui, les méthodes les plus utilisées sont le traitement à l'oxyde d'éthylène gazeux ainsi que l'irradiation aux rayons gamma. Néanmoins, l'oxyde d'éthylène, bien que très efficace, devrait bientôt être interdit car c'est un composé toxique qui présente des risques pour la santé humaine, même sous forme de trace. L'irradiation aux rayons gamma pose également le risque d'altérer les propriétés mécaniques des dispositifs médicaux polymériques et de créer des radicaux. Le CO₂ supercritique est une alternative possible à ces méthodes conventionnelles pour stériliser les dispositifs médicaux polymériques implantables. En effet, le CO₂ supercritique est connu pour être biocide et les procédés qui en découlent sont généralement respectueux de l'environnement (par Perrut M. en 2012).

Les résultats présentés ici ont été obtenus dans le cadre du projet PSpC FasteCO₂ (Fonctionnalisation et stérilisation de dispositifs médicaux par CO₂ supercritique). Ce projet implique deux concepteurs et fabricants français de dispositifs médicaux implantables Lattice Medical et Cousin Surgery, ainsi que deux laboratoires académiques de l'Université de Lille et de l'Université Aix-Marseille. L'objectif du projet est de mettre en œuvre et prouver l'efficacité d'un procédé de stérilisation utilisant le CO₂ supercritique, applicable aux dispositifs médicaux polymériques implantables et extrapolable pour une application à grande échelle. Dans la littérature, l'efficacité du CO₂ supercritique a déjà été constatée pour l'inactivation de microorganismes résistants (par Soares G. en 2019) mais généralement sous pression et température élevées. L'application du CO₂ supercritique à des matériaux polymériques requiert toutefois des conditions douces de pression et de température afin de préserver leurs propriétés ; il est donc impératif de s'assurer que sous ces conditions, le niveau d'assurance de stérilité imposé par la norme EN 556-1:2002, à savoir un abattement bactériologique d'au moins 6-log, soit respecté. Dans un premier temps, la méthode a été testée pour l'inactivation de spores de *Bacillus subtilis* (Fig. 1), une bactérie à gram-positif, relativement facile à cultiver. Les spores et bactéries à gram-positif sont réputées résistantes aux traitements de stérilisation (par Zhang J. en 2006).

Les expériences menées par Warambourg V. en 2023 (Fig. 2) ont confirmé l'efficacité du CO₂ supercritique puisqu'un abattement supérieur à 6-log (8,73) a été obtenu sur des spores de *B. subtilis* déposées sur des plaques en verre traitées durant 20 minutes sous 110, 40°C avec un ajout de 200 ppm de peroxyde d'hydrogène. La répétabilité du procédé a également été démontrée. L'efficacité de la stérilisation par CO₂ supercritique est également testée sur des dispositifs médicaux polymériques emballés.

Enfin, à partir de ces résultats, une norme est en cours de rédaction pour appliquer à grande échelle la stérilisation par CO₂ supercritique des dispositifs médicaux implantables.

MOTS-CLES DU THEME

Dispositifs médicaux, biotechnologies.

MOTS-CLES LIBRES

CO₂ supercritique, stérilisation, procédé propre, normalisation

FIGURES

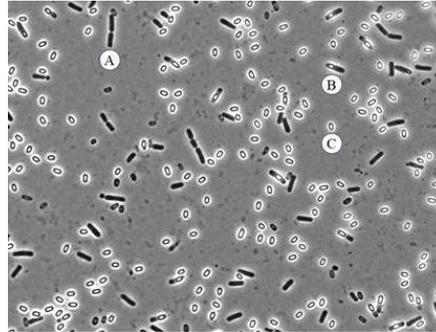


Fig. 1. Observation au microscope optique de la sporulation de *B. subtilis*. Différents états de sporulation sont représentés : forme végétative (A), cellule sporulante (B) et spore (C).

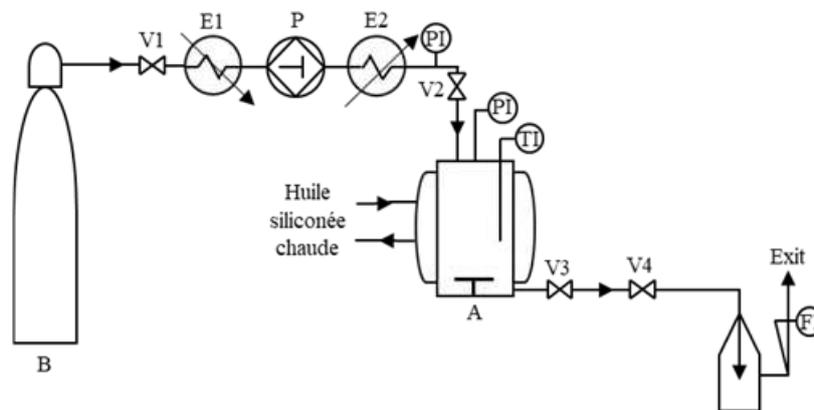


Fig. 2. Schéma du pilote de stérilisation. B : bouteille de CO₂ pressurisée ; V1, V2 et V3 : vanne classique ; V4 : vanne micrométrique ; E1 : échangeur de chaleur (froid) ; P : pompe à piston ; E2 : échangeur de chaleur (chaud) ; A : autoclave agitée.

RÉFÉRENCES

- Perrut, M., Sterilization and virus inactivation by supercritical fluids (a review), *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 66:359-371, <http://doi:10.1016/j.supflu.2011.07.007>
- Soares, G., Learmonth, D., Vallejo, M., Perez Davila, S., Gonzalez, P., Sousa, R., and Oliveira, A., Supercritical CO₂ technology: The next standard sterilization technique? *Materials Science & Engineering C*, 2019, 99:520–540, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.121>
- Zhang, J., Davis, T., Matthews, M., Drews, M., Laberge, M., and An, Y., Sterilization using high-pressure carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 38:354-372, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.05.005>
- Warambourg, V., Mouahid, A., Crampon, C., Galinier, A., Claeys-Bruno, M., Badens, E., Supercritical CO₂ sterilization under low temperature and pressure conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2023, 203 :106084, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106084>

Décellularisation de matériaux biohybrides par procédé assisté au CO₂ supercritique

Emmanuelle POQUE¹, Raphaëlle SAVOIRE¹, Albane CARRE², Vanessa MORAIS LIMA², Teresa SIMON-YARZA² et Christelle HARSCOAT-SCHIAVO¹

¹Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut CBMN-UMR 5248, France

²Université Paris Cité, LVTS, INSERM U1148, Paris, 75877, France

emmanuelle.poque@u-bordeaux.fr

RESUME

Dans le monde entier, les cardiopathies ischémiques constituent l'un des principaux problèmes de santé globale qui ont entraîné 9 millions de décès au cours des 30 dernières années et dont on estime qu'elles toucheront 1 845 individus pour 100 000 habitants au cours de la prochaine décennie (Khan M, 2020). En cas de survie, le cœur du patient reste affaibli en raison de la formation de cicatrices et de l'amincissement de la paroi myocardique (Holmes JW, 2005). Un matériau biohybride imitant étroitement le tissu cardiaque natif a été produit afin de renforcer la paroi du myocarde, en fournissant un environnement sain aux cellules cardiaques pour favoriser la réparation du tissu. Ce matériau, obtenu par dépôt in situ de matrice extracellulaire (MEC), combine les propriétés physiques et mécaniques d'un hydrogel 3D à base de polysaccharides (HG) et la composition biologique spécifique d'un revêtement de MEC cardiaque sécrété par les cellules (Labour MN, 2020). Cependant, une fois que les cellules ont sécrété une quantité suffisante de matrice extracellulaire, après 10 à 21 jours de culture, celles-ci doivent être complètement éliminées avant que les cellules du patient ne colonisent le matériau biohybride obtenu. Bien qu'efficace, le protocole standard au SDS couramment utilisé pour la décellularisation est long et délétère pour la matrice extracellulaire (Ott, 2008). Pour cette raison, une méthodologie utilisant du CO₂ supercritique a été étudiée dans le but d'éliminer les cellules tout en préservant la matrice extracellulaire, avec également un gain de temps.

En 2018, Seo et al. ont développé une méthode au CO₂ supercritique (scCO₂) avec de l'éthanol comme cosolvant pour la décellularisation d'un tissu cardiaque qui a été placé dans le réacteur et traité à 37 °C et 350 bar. Sur la base de ces résultats, différentes conditions expérimentales ont été étudiées : scCO₂ statique ou flux, différentes compositions de cosolvant (eau, éthanol, solution aqueuse de SDS), température de 37 à 55°C, durées de 40 minutes à 24 heures et pressions de 100 à 300 bars. Sur la base de l'ensemble de ces expériences, un protocole statique scCO₂+cosolvant a été approfondi et comparé au même protocole sans CO₂ (AIR+cosolvant). L'efficacité du traitement a été évaluée en termes d'élimination des cellules, d'intégrité du matériau (macro-architecture) et de préservation de la matrice extracellulaire, et comparée aux résultats obtenus par le protocole standard au SDS. L'observation par microscopie confocale et la quantification de l'ADN ont été réalisées pour évaluer l'efficacité de la décellularisation.

Tandis que le traitement sans CO₂ (AIR+0,5%SDS) n'aboutit pas à une décellularisation, celui réalisé par CO₂ supercritique avec cosolvant (scCO₂+0,5%SDS) a permis la décellularisation du biomatériau (fig. 1&2) tout en préservant sa structure (forme, pores...). D'autre part, la microscopie confocale (fig. 2) confirme la bonne préservation de la matrice extracellulaire après traitement.

MOTS-CLES DU THEME

biomatériaux pour la santé

MOTS-CLES LIBRES

CO₂ supercritique, décellularisation, préservation de matrice extracellulaire

FIGURES

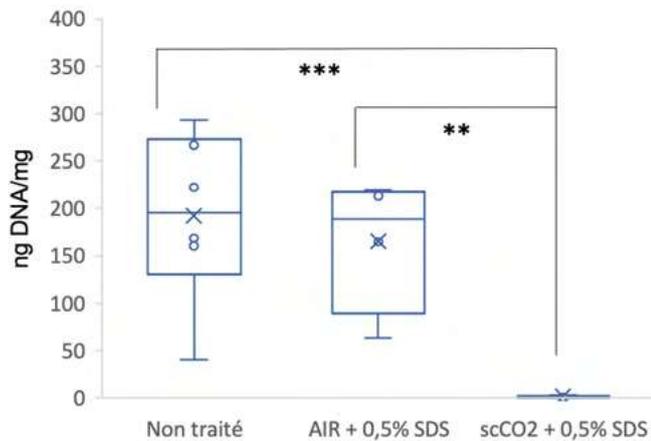


Fig. 1. Quantification de l'ADN selon le traitement. Test statistique Kruskal-Wallis $p < 0,05$ ** et $p < 0,025$ ***

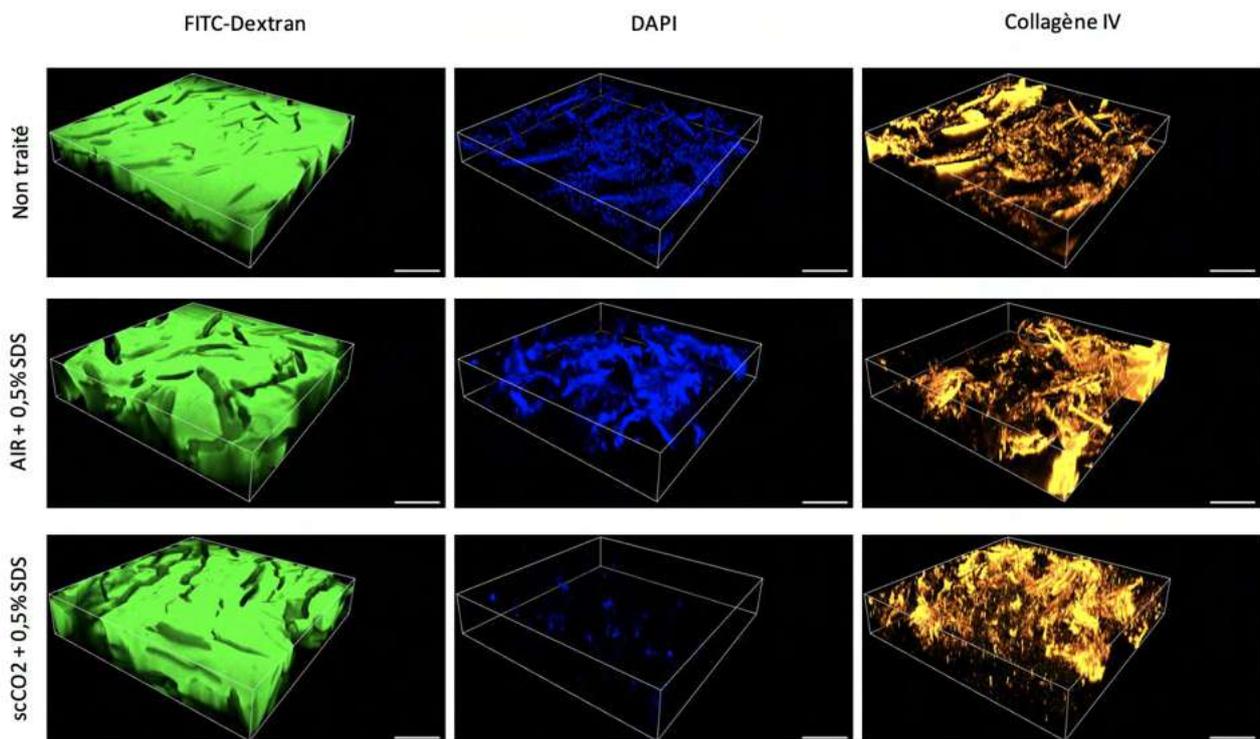


Fig. 2. Observation au microscope confocal des hydrogels avant/après traitement (FITC-Dextran pour l'hydrogel, DAPI pour les noyaux et Collagène IV pour la matrice extra-cellulaire)

RÉFÉRENCES

- Khan, M. et al., *Cureus* **2020**, 12(7), e9349. DOI: [10.7759/cureus.9349](https://doi.org/10.7759/cureus.9349)
- Holmes, J. W. et al, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2005**, 7:223-53. DOI: [10.1146/annurev.bioeng.7.060804.100453](https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.7.060804.100453)
- Labour, M.N. et al., *Int. J. Mol. Sci* **2020**, 21(10), 3644. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21103644>
- Ott, H.C. et al., *Nat. Med.* **2008**, 14 (2), 213-22, January 2008. DOI: [10.1038/nm1684](https://doi.org/10.1038/nm1684)
- Seo, Y. et al., *Acta Biomaterialia* **2018**, 67, 101016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.11.046>

Régimes d'écoulement de suspensions solide-liquide dans un réacteur continu à flux oscillatoire

Rita BRANCO¹, Margarida BRITO², Martin POUX¹, Joelle AUBIN¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, France

²Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and Materials, University of Porto, Portugal

ritasousa.branco@toulouse-inp.fr

INTRODUCTION

En raison de l'amélioration accrue du transfert de masse et de chaleur résultant d'un mélange efficace induit par des oscillations hydrodynamiques, les réacteurs continus à flux oscillatoire (COBR) sont mis en avant comme des alternatives potentielles aux réacteurs classiques, particulièrement en ce qui concerne les applications comme la cristallisation et la précipitation, la dispersion et la dissolution en suspension de boues dans les réactions catalysées par des solides, la polymérisation en suspension (Ni et al., 2001 ; Lawton, 2009). Les écoulements liquide-solide jouent un rôle crucial dans ce type de réactions, où la taille et la distribution des particules, ainsi que la suspension des solides et la cinétique chimique, sont directement influencés par le comportement des particules solides et des fluides. La présence d'un flux oscillatoire s'est avérée être un atout majeur dans l'écoulement solide-liquide, car elle contribue efficacement à la mise en suspension des particules sédimentées au fond du réacteur et à leur maintien en suspension.

Ce travail se focalise sur l'étude de suspensions de particules dans le COBR et particulièrement sur l'impact des conditions opératoires telles que la fréquence, l'amplitude et le flux net sur l'état de la suspension. L'objectif est d'établir une carte de régime d'écoulement solide-liquide dans le COBR en fonction des conditions opératoires et des propriétés du fluide et du solide, (par exemple, l'influence de la concentration des particules, de la taille des particules, et même de la densité des particules) visant à identifier les conditions minimales nécessaires pour atteindre la suspension totale des particules dans le réacteur.

MATERIEL ET METHODES

La géométrie retenue est le réacteur COBR de NiTech, qui se compose d'un réacteur tubulaire en verre de diamètre interne 15 mm avec des rétrécissements lisses (diamètre des orifices 7,5 mm). L'espacement entre les orifices est 16,9 mm. La suspension solide-liquide est constituée d'un mélange d'eau et de particules de PVC. Le diamètre des particules est compris entre 100 μm et 200 μm et leur masse volumique est 1,4 g/cm^3 ; ces propriétés sont similaires à celles de solides rencontrés dans des opérations de cristallisation pour des applications en chimie fine (synthèse de principes actifs). La fraction volumique des particules de PVC est de 0,3 % (v/v). Quatre valeurs de débits différentes ont été testées correspondant à des Reynolds net, $\text{Re} = \frac{\rho u_{\text{net}} D}{\mu}$, de 60, 150, 250 et 430. La fréquence des oscillations a été fixée à 0,4 Hz et 2,4 Hz, avec une gamme d'amplitudes entre 2,5 mm et 31 mm. Ces conditions correspondent à des valeurs de Reynolds oscillatoire, $\text{Re}_o = \frac{2\pi\rho x_o f D}{\mu}$, entre 107 et 1368.

Une caméra numérique a été utilisée pour visualiser la suspension solide-liquide et ainsi évaluer le type de régime d'écoulement en fonction des conditions opératoires. Dans cette étude, trois régimes d'écoulement solide-liquide ont été définis : la suspension complète, l'écoulement avec un lit mobile et l'écoulement avec un lit stationnaire, comme cela est montré sur la figure 1. Dans la suspension complète, les particules sont uniformément réparties à travers la section transversale du réacteur. L'écoulement avec un lit mobile, les particules forment une couche de lit compact qui se déplace le long du fond du réacteur, tandis que la partie supérieure du réacteur contient le mélange hétérogène. L'écoulement avec un lit stationnaire implique un dépôt stationnaire au fond du réacteur et une couche distincte de particules transportées au-dessus (Doron et Barnea, 1996).

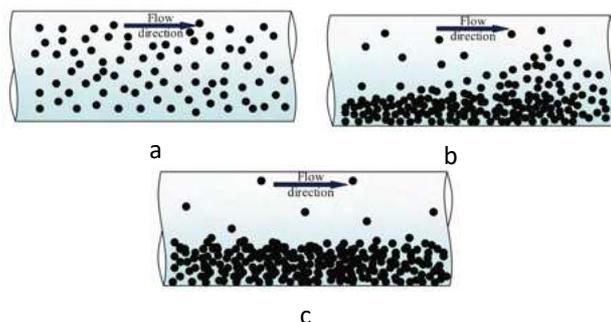


Fig. 1. Schéma des différents régimes d'écoulement :
(a) Suspension complète ; (b) Lit mobile ; (c) Lit stationnaire

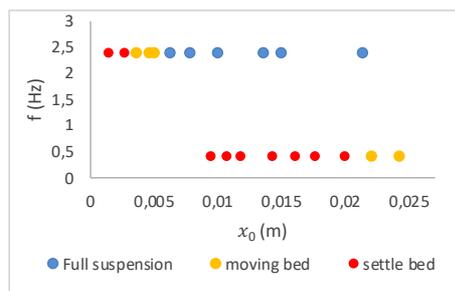


Fig. 2. Carte de régimes d'écoulement à $Re_{net} = 60$

RESULTATS

Pour les quatre valeurs de Re_{net} , à savoir 60, 150, 250 et 430, le régime d'écoulement solide-liquide a été qualifié pour les fréquences de 0,4 Hz et 2,4 Hz, ainsi que pour des amplitudes variant entre 2,5 mm et 31 mm (voir exemple sur la Fig. 2). Ainsi, il a été constaté que pour de faibles valeurs de fréquence, à savoir 0,4 Hz, indépendamment de la valeur de l'amplitude, il est impossible de mettre en suspension les particules, observant ainsi uniquement les régimes appelés "lit mobile" et "lit stationnaire" dans la gamme de Re_{net} étudiée. Pour f égal à 2,4 Hz, une valeur minimale de x_0 égale à 6,22 mm a été obtenue, délimitant ainsi la limite du régime de suspension totale. Il a également été possible de vérifier que pour cette valeur de f égale à 2,4 Hz, le nombre de Re_{net} n'a pas d'influence sur la valeur de Re_o , étant donné que pour différentes valeurs de Re_{net} , la même valeur minimale de Re_o , soit 374, correspondant à un x_0 égal à 6,22 mm, a été obtenue pour la condition de suspension complète.

CONCLUSION

Ces premiers résultats montrent que la mise en suspension des particules est plus aisée avec des valeurs élevées de fréquence et des valeurs d'amplitude faibles. Des essais avec d'autres valeurs de fréquences intermédiaires (telles que 1,2 Hz et 1,9 Hz) sont en cours de réalisation et permettront de compléter les cartes de flux solide-liquide. Des études avec un taux de concentration de solide plus élevé sont aussi envisagées. Ces cartes de régimes d'écoulement trouveront toute leur utilité lors de la mise en œuvre d'opérations impliquant des solides dans le COBR et seront une aide précieuse pour l'extrapolation.

MOTS-CLES DU THEME

THEME : Procédés pour la santé
fabrication en continu – intensification et miniaturisation

MOTS-CLES LIBRES

Suspension, solide-liquide, COBR

RÉFÉRENCES

- Doron, P. and D. Barnea, 1996, "Flow pattern maps for solid-liquid flow in pipes." *International Journal of Multiphase Flow* 22(2): 273-283
- Lawton, S., G. Steele and P. Shering, 2009, "Continuous Crystallization of Pharmaceuticals Using a Continuous Oscillatory Baffled Crystallizer." *Organic Process Research & Development* - 13(6) : 1357-1363
- Ni, X., M. R. Mackley, A. P. Harvey, P. Stonestreet, M. H. I. Baird and N. V. Rama Rao, 2003, "Mixing Through Oscillations and Pulsations - A Guide to Achieving Process Enhancements in the Chemical and Process Industries." *Chemical Engineering Research and Design* 81(3): 373-383
- Ni, X., J. Johnstone, K. Symes, B. Grey and D. Bennett, 2001, "Suspension polymerization of acrylamide in an oscillatory baffled reactor: From drops to particles." *AIChE Journal* 47: 1746-1757
- Stonestreet, P. and A. P. Harvey, 2002, "A Mixing-Based Design Methodology for Continuous Oscillatory Flow Reactors." *Chemical Engineering Research and Design* 80(1): 31-44

Génération de plasma en flux segmenté

Pierre DEDIEU¹, Gabriel MORAND¹, Karine LOUBIERE², Stéphanie OGNIER¹ et Michael TATOULIAN¹

¹*Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR 8247, Chimie ParisTech-PSL, PSL Université, Équipe 2PM*

²*Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, INPT, UPS*

pierre.dedieu@chimieparistech.psl.eu

RESUME

L'industrie chimique doit aujourd'hui faire face à des normes environnementales de plus en plus contraignantes et recherche désormais des procédés de production plus sécurisés et économes en énergie. C'est dans ce contexte que les procédés plasma ont reçu une attention nouvelle en raison de leur capacité à produire des espèces réactives (électrons, radicaux, espèces métastables) à pression et température ambiantes. De nombreux procédés plasma existent aujourd'hui pour la synthèse de produits gazeux ou pour le traitement de surfaces. Cependant, la généralisation de ces procédés à des réactifs en phase liquide se heurte à la difficulté de contrôler l'interface gaz-liquide en conditions plasma. Les microréacteurs semblent être des candidats d'intérêt pour pallier ce problème car ils permettent de stabiliser les interfaces par capillarité tout en permettant d'intensifier les échanges de chaleur et de matière, et de faciliter la génération du plasma grâce à la faible distance inter-électrodes, comme montré par Wengler, J. en 2018. L'intérêt des microréacteurs pour les procédés plasma gaz-liquide a déjà été démontrée pour des réactions d'oxydation par Nozaki, T. en 2004, Wengler, J. en 2018 et Ogunyinka, O en 2021 ; d'amination par Lepoetre, A. en 2021 et Dupont, V. en 2023 ; et d'acylation des amines par Abedelnour, E. en 2023.

En termes d'écoulement, les flux segmentés gaz-liquide présentent un compromis intéressant entre une aire interfaciale élevée et un ratio de débits gaz/liquide raisonnable pour les procédés chimiques (le lecteur intéressé peut s'orienter vers la revue de Kreutzer, M. T. en 2005). Cependant, la génération de plasmas dans des flux segmentés n'a été reportée que deux fois dans la littérature, premièrement par Zhang, M. en 2017 qui démontre la génération de radicaux OH par un plasma d'argon au contact de l'eau et leur transfert dans la phase liquide, puis par Li, D.-E. en 2018 pour la synthèse de nanoparticules d'or.

Dans cette étude, nous présentons le développement d'une nouvelle génération de microréacteurs pour des applications en procédés plasma en flux segmenté gaz-liquide (Figure 1). L'étude des flux segmentés générés avec de l'argon et quinze solvants couramment utilisés en synthèse organique montre la nécessité d'intégrer la pression de vapeur saturante du liquide dans les lois d'échelle de la littérature pour décrire précisément l'évolution de la taille des bulles de gaz et de liquide, ainsi que le temps de séjour des bulles, en fonction des conditions fluidiques. Un plasma a pu être généré dans tous les flux segmentés étudiés, provoquant l'échauffement de la phase gazeuse et l'allongement des bulles de gaz. Cet allongement est à l'origine d'une forte diminution du temps de séjour des bulles, mais également d'une modification du régime d'écoulement. Un abaque représentant l'évolution du régime fluidique en fonction de la puissance plasma et de la température d'ébullition du liquide a été construit pour prédire l'impact de la génération du plasma sur l'écoulement (Figure 2). L'impact de la phase liquide sur la génération du plasma a été démontré par la variation de tension de claquage de l'argon ainsi que par la dépendance de la puissance plasma et de l'énergie spécifique en fonction des conditions fluidiques. L'influence mutuelle de l'écoulement et du plasma oblige une optimisation spécifique pour chaque réaction. L'utilisation de ce microréacteur a permis de montrer de très bons rendements pour l'acétylation d'amines par un plasma d'argon au contact d'acétate d'éthyle, promettant de nombreuses applications dans le domaine de la chimie médicinale.

MOTS-CLES DU THEME

Procédés pour la santé : Chimie pharmaceutique, Intensification et miniaturisation, Fabrication en continu

MOTS-CLES LIBRES

Microréacteur, plasma, synthèse organique, flux segmenté

RÉFÉRENCES

J. Wengler, S. Ognier, M. Zhang, E. Levernier, C. Guyon, C. Olivier, L. Fensterbank, M. Tatoulian, *Reaction Chemistry and Engineering*, 2018, 3, 930-941

T. Nozaki, A. Hattori, K. Okazaki, *Catalysis Today*, 2004, 89, 607-616

O. Ogunyinka, F. Iza, B. Buckley, H. H. Bandulasena, *Chemical Engineering Science*, 2021, 240, 116665

A. Lepoetre, S. Ognier, M. Zhang, J. Wengler, S. Al Ayoubi, C. Ollivier, L. Fensterbank, X. Duten, M. Tatoulian, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2021, 41, 351-368

V. Dupont, S. Ognier, G. Morand, C. Ollivier, L. Fensterbank, M. Tatoulian, *Chemistry – A European Journal*, 2023, e202301666

E. Abdelnour, S. Ognier, M. Zhang, L. Schio, O. Venier, J. Cossy, M. Tatoulian, *Chemical Communications*, 2022, 58, 7281-7284

M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. J. Heiszwolf, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, 5895-5916

M. Zhang, S. Ognier, N. Touati, L. Binet, C. Thomas, P. Tabeling, M. Tatoulian, *Green Processing and Synthesis*, 2017, 6, 63-72

D.-E. Li and C.-H. Lin, *RSC Advances*, 2018, 8, 16139-16145

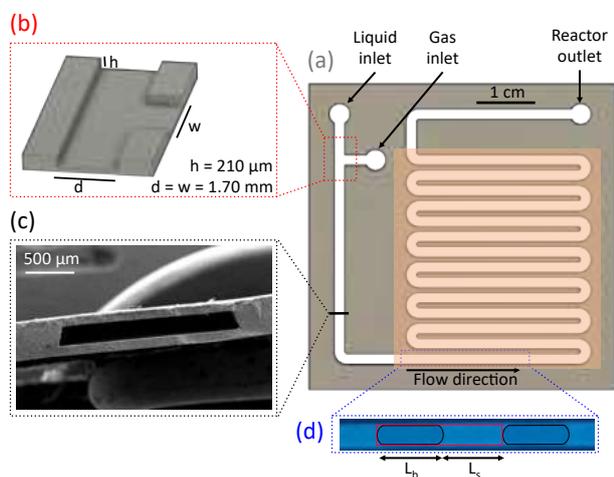
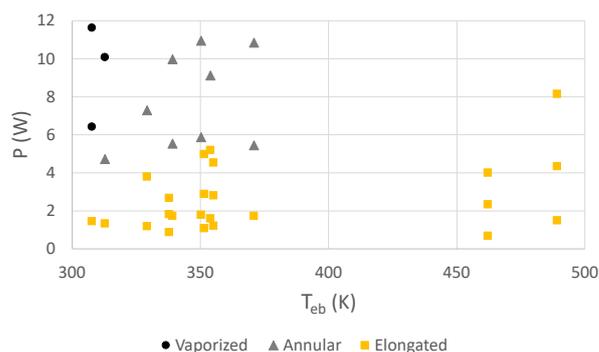


Figure 1 Schéma du microréacteur utilisé pour générer un plasma dans des flux segmentés gaz-liquide (A). Les dimensions de la jonction T où le flux segmenté est généré (B), une image MEB d'une section transverse du canal (C) et une photo d'un écoulement segmenté argon/éthanol classiquement observé (D) sont affichés. Le rectangle orange représente les électrodes et indique leur position.

Figure 2 Carte représentant le régime d'écoulement obtenu en appliquant une tension à des flux segmentés générés avec de l'argon et différents liquides en fonction de leur température d'ébullition T_{eb} et de la puissance plasma P . Ronds noirs : plus de liquide visible dans le canal ; triangles gris : flux annulaire ; carré jaune : flux segmenté. $Q_g = 0.60$ mL/min, $Q_l = 0.12$ mL/min ; des tensions de 5 kVpp, 10kVpp et 15 kVpp ont été appliquées.



Phénomène de séparation de phase lors de la synthèse verte de microcapsules de polyurée

Jiupeng DU¹, Zhiren SHEN¹ et Pierrette GUICHARODN¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée, M2P2, France

jiupeng.du@univ-amu.fr

RESUME

Les microcapsules de polyurée attirent l'attention en raison de leur potentiel dans les domaines de l'énergie, de la cosmétique et de l'agriculture. La bonne résistance mécanique et chimique de la polyurée en fait un excellent matériau protecteur à cœur (Du, J. et al. en 2022). Le processus conventionnel de synthèse de ces microcapsules implique trois étapes i/dissoudre l'un des réactifs (l'isocyanate) dans un solvant organique, ii/émulsifier cette phase huileuse avec une phase aqueuse et iii/ajouter l'autre réactif (l'amine) à cette émulsion pour déclencher la polymérisation interfaciale. Depuis peu, nous travaillons sur la synthèse verte de ces capsules en éliminant l'utilisation d'amines. Par une étape d'hydrolyse, les isocyanates peuvent être convertis, à haute température (au-dessus de 60°C), en amines qui réagissent ensuite avec les isocyanates non hydrolysés pour former de la polyurée. Ainsi, ce travail a pour but d'étudier les conditions requises telles que la température, les types de solvants et de surfactants et pour produire des capsules de polyurée sans utilisation d'amines.

Une méthode microfluidique (Fig. 1) est utilisée pour calibrer la taille des microcapsules de polyurée, ce qui implique deux étapes : l'émulsification et la polymérisation. Initialement, une phase huileuse contenant de l'isocyanate (HDB-LV) avec un rapport massique de 70 :30, est émulsifiée par une solution de surfactant dans une micropuce hydrophile de type *flow-focusing* (Droplet Junction Chip, Dolomite Microfluidics ©). Des informations détaillées sur la configuration microfluidique peuvent être trouvées dans nos études précédentes (Du, J. et al. en 2020). Les gouttelettes produites avec une taille de 80 µm (Fig. 2a) sont collectées dans un récipient en verre pendant dix minutes, puis chauffées à 60°C pendant deux jours. Différentes huiles telles que l'adipate de dibutyle (AD), le toluène (Tol) et l'hexadécane (Hex) sont testées respectivement. L'objectif de varier le type d'huile est d'étudier l'influence de leur hydrophobicité sur la formation de microcapsules de polyurée. Les structures interne et externe des microcapsules obtenues sont caractérisées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Un phénomène de séparation de phase se produit lorsque l'AD est utilisé comme phase huileuse. En effet, au lieu d'obtenir une structure de cœur avec l'AD contenu dans la coque (polyurée), une structure inverse est obtenue, où la coque de polyurée est entourée d'AD (Fig. 2b), entraînant un échec de la microencapsulation. En revanche, une structure de cœur normal (Tol) - coque (polyurée) est obtenue avec succès lorsque le toluène est utilisé comme phase huileuse (Fig. 2c). A notre connaissance, ce phénomène n'a jamais été rapporté auparavant pour des microcapsules de polyurée car l'étape rapide de polymérisation entre les amines et les isocyanates forme immédiatement une coquille de polyurée solide, empêchant que ce phénomène se produise. En plus d'avoir mis en évidence l'influence des hydrophobicités d'huiles sur la structure des capsules de polyurée, nous avons mesuré les tensions interfaciales entre les trois phases (huile, eau et polyurée) à l'aide du Dataphysics OCA 20. La *classic spreading theory*, généralement utilisée pour prédire la structure des microcapsules fabriquées par évaporation de solvant (Kong, L. et al. en 2017), peut également être employée pour guider la synthèse de microcapsules de polyurée par polymérisation interfaciale. En fait, ce n'est que lorsque le *spreading coefficient* (S_p) de la phase de polyurée est positif que nous pouvons obtenir une structure correcte de type cœur-coque de la microcapsule de polyurée. Il est défini par :

$$S_p = \gamma_{wo} - \gamma_{wp} - \gamma_{po}$$

où γ_{wo} , γ_{wp} et γ_{po} sont les tensions interfaciales entre l'eau et l'huile, l'eau et la polyurée et la polyurée et l'huile, respectivement, les valeurs étant résumées dans le Tableau 1.

En conclusion, lors de l'utilisation d'amines formées in situ par hydrolyse d'isocyanate pour produire des capsules de polyurée, la polymérisation est beaucoup ralentie et donc l'hydrophobicité de l'huile a une influence significative sur la structure des capsules formées. De plus, l'utilisation de la *classic spreading theory* donne des résultats théoriques entièrement cohérents avec les observations expérimentales. Pour la suite, l'étude de cet effet sera étendue à l'influence du type de surfactants et de la température sur la formation des capsules de polyurée pour une huile donnée.

MOTS-CLES DU THEME

Intensification et miniaturisation, environnement, fabrication en continu.

MOTS-CLES LIBRES

Séparation de phase, Microcapsule de polyurée, Synthèse verte, Microfluidique

FIGURES

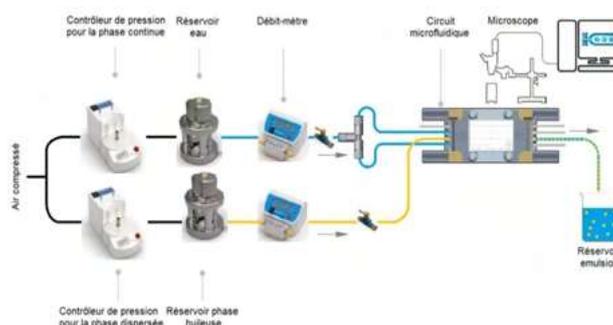


Fig. 1. Schéma du dispositif microfluidique pour produire des microcapsules de polyurée.

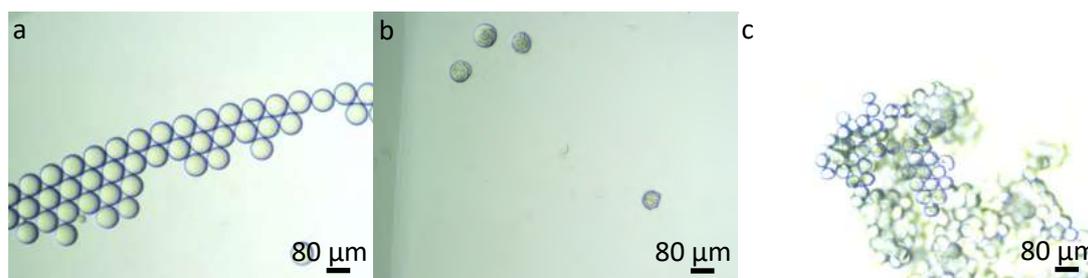


Fig. 2. Micrographies des gouttelettes et des capsules. (a) La gouttelette initiale de 80 µm calibrée par microfluidique. (b) Les capsules finales avec AD comme phase huileuse. (c) Les capsules finales avec Tol comme phase huileuse.

TABLEAUX

Tableau 1. Les tensions interfaciales entre les trois phases et les *spreading coefficients* de la phase de polyurée pour l'utilisation de différentes huiles à 60 °C.

Huiles	γ_{wo} , mN/m	γ_{wp} , mN/m	γ_{po} , mN/m	S_p
AD	15.84	12.49	9.49	-6.14
Hex	46.05		12.78	20.78
Tol	30.53		9.76	8.28

RÉFÉRENCES

- Du, J.; Ibaseta, N.; Guichardon, P. Characterization of polyurea microcapsules synthesized with an isocyanate of low toxicity and eco-friendly esters via microfluidics: Shape, shell thickness, morphology and encapsulation efficiency. *Chem. Eng. Res. Des.* 2022, *182*, 256–272. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.026>
- Kong, L.; Amstad, E.; Hai, M.; Ke, X.; Chen, D.; Zhao, C.-X.; Weitz, D. A. Biocompatible Microcapsules with a Water Core Templated from Single Emulsions. *Chin. Chem. Lett.* 2017, *28* (9), 1897–1900. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2017.07.017>
- Du, J.; Ibaseta, N.; Guichardon, P. Generation of an O/W Emulsion in a Flow-Focusing Microchip: Importance of Wetting Conditions and of Dynamic Interfacial Tension. *Chem. Eng. Res. Des.* 2020, *159*, 615–627. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.04.012>

Génération de gouttes de suspensions granulaires modèles en régime de dripping

Olivier VERNE¹, Abdelkrim SADOUDI², Éric RONDET¹, Raluca GUEMARCHE¹ et Thierry RUIZ¹

¹ UMR QualiSud 95, Faculté de Sciences Pharmaceutiques et Biologiques – Université de Montpellier, 15 avenue Charles Flahault - BP 14491, 34093 Montpellier Cedex 5, France

² UMR IATE 1208, INRAE, Campus de la Gaillarde, 2, place Pierre Viala, 34 060 Montpellier Cedex 02, France

Olivier.verne@etu.umontpellier.fr

RESUME

Ce travail porte sur la prédiction des caractéristiques volumiques de gouttes de suspension granulaire dense (Fig. 1), issues du détachement à l'extrémité d'un tube capillaire tel que l'aiguille d'une seringue. La formation de gouttes est un phénomène courant observable pour des liquides simples ou de rhéologie plus complexe (solution de macromolécules, suspensions colloïdales) voire pour des suspensions granulaires denses comme présenté par Bonnoit *et al.* 2012. Dans le secteur pharmaceutique, la génération de gouttes de liquide « chargées » en particules, est mise en œuvre au travers d'opérations classiques telle que l'atomisation ou la granulation en lit fluidisé. Ces opérations permettent de générer des poudres ou autres structures granulaires une fois le liquide évaporé. L'administration de suspensions médicamenteuses buvables dosées par flacon compte-goutte constitue aussi un champ applicatif d'importance de ce domaine d'activité. On trouve aussi l'usage de gouttes « chargées » en tant que milliréacteur dans les domaines de la chimie verte par exemple Abdelaziz *et al.* 2003, pouvant être appliqué à la galénique. Pour l'ensemble de ces exemples, la connaissance précise des quantités et proportions entre les phases solide et liquide, permet de modéliser et contribue à fiabiliser l'obtention des propriétés recherchées. Les régularités de taille, forme et propriétés texturales, sont notamment très dépendantes de la régularité des gouttes (composition et volume).

L'objectif de ces travaux est de proposer une représentation qui permet de déterminer le volume et la composition d'une goutte de suspension granulaire décrochée, en fonction des paramètres opératoires (débit d'alimentation, caractéristiques dimensionnelles de l'aiguille...) des propriétés du liquide et de la population de particules choisies. Les expériences sont réalisées à l'aide d'un banc expérimental spécialement développé de façon à assurer la maîtrise des paramètres de conduite du procédé et de caractérisation des gouttes de suspension granulaire. La première phase des essais consiste à étudier les propriétés volumiques de gouttes d'eau milli-Q[®] seules. Les expériences suivantes consistent à préparer un lit de particules disposé dans le corps d'une seringue. Ce lit est ensuite rempli du liquide interstitiel (eau milli-Q[®]) jusqu'à en faire dépasser le niveau au-dessus de sa surface supérieure. Le piston et l'aiguille (de dimensions choisies), sont ensuite positionnés de façon à pouvoir purger l'air piégé. La compacité du lit et le volume de liquide initiaux sont alors déterminés. Le prototype de génération de gouttes chargées se compose (i) de la seringue préalablement préparée et actionnée par un moteur pas à pas de manière à imposer un débit de liquide correspondant à de petits nombres de Weber ($\approx 3 \times 10^{-6}$) et (ii) d'une caméra associée à un rétroéclairage approprié permettant l'analyse d'images des gouttes. Pour les gouttes de liquide, on observe une régularité de volume seulement lorsque l'écoulement à l'intérieur du capillaire se situe en régime de « dripping », défini pour de petites valeurs du nombre de Weber par Clanet et Lasheras, 1999. Les gouttes de suspensions granulaires (obtenues par séries continues de 30) sont collectées individuellement dans des tubes Eppendorf[®] pour être pesées sur une balance de haute précision ($\pm 1 \times 10^{-5}$ g). L'expérience est reproduite pour 3 populations de billes de verre aux distributions granulométriques resserrées autour du diamètre médian (D_{50}) et bien distinctes : 50 μm , 90 μm et 190 μm , ainsi qu'une gamme d'aiguilles de diamètres interne (D_i) allant de 0,25 à 2,5 mm. Le facteur limitant est le blocage de l'écoulement des billes à travers l'aiguille. En ce sens, on s'assure que : $D_{50}/D_i \leq 0,2$ de façon à éviter la formation d'arches qui contrarierait l'écoulement des billes. On vérifie par ailleurs que cet écoulement de particules dans l'aiguille est conforme à la description donnée par la loi de Berveloo *et al.* 1960.

Pour les gammes de billes de verre et aiguilles étudiées, les gouttes obtenues présentent, à paramètres fixés, une régularité de volume et de proportion relative des deux phases en présence. Le débit solide, correspond à la quantité de billes chutant depuis l'orifice du corps de la seringue dans la colonne de liquide contenue dans l'aiguille et formant un lit par accumulation au sein de la goutte en formation. La somme des débits liquide et solide est bien égale au débit d'alimentation imposé par le piston. Ces débits sont d'autant plus importants que le rapport D_{50}/D_i est bas. Le « remplissage » de la goutte étant dépendant des débits, on observe que la concentration volumique en billes (compacité), décroît avec l'augmentation du rapport D_{50}/D_i pour atteindre des valeurs sensiblement supérieures à 0,55 (loose random packing). L'analyse dimensionnelle fournit une modélisation qui permet de construire une courbe maitresse en lien avec les autres propriétés des gouttes chargées. La Fig. 2 illustre la relation en loi puissance entre les nombres de Bond de l'aiguille d'une part et des gouttes d'autre part. Cette relation est similaire pour les gouttes seules ou chargées. L'ensemble des résultats obtenus est ensuite représenté à partir d'une description hydrotexturale qui synthétise les influences des différents paramètres sur les propriétés volumiques des gouttes. Ce mode de représentation constitue un support à l'établissement d'un diagramme de fonctionnement permettant de définir au préalable les conditions d'obtention de gouttes de suspension granulaire aux propriétés définies. Cette approche est à étendre au cas de populations de particules moins « idéales » ainsi qu'à des mélanges autorisant la formulation dans le cadre de l'élaboration de formes médicamenteuses par exemple.

MOTS-CLES DU THEME

Intensification et miniaturisation, formulation galénique, modélisation, simulation, réduction de modèle.

MOTS-CLES LIBRES

Goutte, suspension granulaire, millifluidique, dripping regime

FIGURES

Fig. 1. Exemple de goutte pendante d'une suspension granulaire (i.e. chargée).

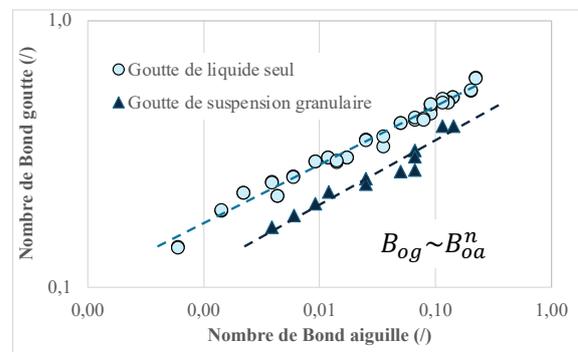


Fig. 2. Relation entre les nombres de Bond des gouttes et de l'aiguille – comparaison entre gouttes seules et gouttes chargées (échelle log-log).

REFERENCES

- Abdelaziz R., Disci-Zayed D., Hedayati M.K., Pohls J.H., Zillohu A.U., Erkartal B., Chakravadhanula V.S.K., Duppel V., Kienle L. and Elbahri M., 2013, *Green chemistry and nanofabrication in a levitated Leidenfrost drop*, Nat. Commun. 4:2400.
- Beverloo W.A., Leniger H.A. and Van De Velde J., 1960, *The flow of granular solids through orifice*. Chemical Engineering Science 15:260-269.
- Bonnoit C., Bertrand T., Clément E., and Lindner A., 2012, Accelerated drop detachment in granular suspensions, Phys. Fluids 24:043304.
- Clanet C. and Lasheras J.C., 1999, *Transition from dripping to jetting*, J. Fluid Mech. 383:307-326.

Formulation de milieux et solutions pour les procédés Pharmaceutiques : extrapolation par Computational Fluid Dynamics et validation expérimentale

Régis ANDREUX, Miriam AKIKI et Guillaume JEANNE

Manufacturing Sciences, Analytics and Technology (MSAT) department, Sanofi, France

regis.andreux@sanofi.com

RESUME

La fabrication des vaccins et de leurs produits intermédiaires est strictement encadrée, et régie par les Guidelines des autorités de santé (ICH Guideline Q8 – European Medicine Agency en 2017 ¹). Dans le cadre de son projet d'EVolutive Facility (EVF), Sanofi a mis en place une stratégie de plan de validation de ses milieux et solutions pour assurer leur homogénéité, leur stérilité, et leur stabilité. En support des approches expérimentales traditionnelles, l'usage de la CFD (Computational Fluid Dynamics) a été intégré très tôt dans cette stratégie. Le mélange et la dissolution de poudres en cuve agitée est une des composantes de ce plan de validation, pour laquelle la vitesse et le temps d'agitation sont deux paramètres critiques.

L'objectif du travail présenté est de définir et de valider une méthodologie de modélisation pour transférer une technologie mature de préparation d'un tampon de formulation par dissolution de poudres. La méthodologie repose sur trois étapes successives, en posant les hypothèses que la dissolution est pilotée par les transferts de masse à l'échelle des particules, aux grandes échelles fluides (convection), et aux petites échelles fluides (turbulence).

Dans une première étape, une technologie existante de cuve agitée à l'échelle industrielle (110 L) est investiguée avec la CFD basée sur le formalisme Lattice-Boltzmann (Succi en 2001 ², Kruger en 2017 ³). Les transferts de masse sont analysés : aux grandes échelles du fluide par traçage numérique d'un traceur liquide (Fig. 1) ; aux petites échelles du fluide par mesure numérique de la distribution spatiale des échelles de Kolmogorov ; et à l'échelle de la particule par estimation du nombre de Sherwood.

Dans une deuxième étape, une nouvelle technologie de cuve agitée à l'échelle semi-industrielle est investiguée avec la CFD sur une large gamme de conditions opératoires. Pour chaque condition, les transferts de masse sont analysés en suivant la même démarche que dans la première étape (Fig. 2). Une plage de conditions opératoires permettant de reproduire le phénomène de dissolution est préconisée.

Dans une troisième étape, la faisabilité de l'approche est démontrée. Une campagne d'essais de dissolution dans la nouvelle technologie de cuve est mise en œuvre, avec mesure de pH, dosage, conductimétrie, et osmolalité. La plage de conditions opératoires préconisée par la CFD est confirmée (Fig. 3).

L'intégration de la CFD dans le processus de transfert de la technologie de préparation du tampon de formulation et dans le plan de validation du procédé a permis une meilleure compréhension du comportement hydrodynamique aux petites et aux grandes échelles qui pilote le procédé, et ainsi de réduire le coût et le temps de transfert de la technologie. L'utilisation de la CFD permet une économie de 65 % sur les consommables, et de 50 % sur le temps-homme. Notre méthodologie sera appliquée pour définir les conditions opératoires des futures cuves agitées qui seront déployées à l'échelle industrielle (200 L, 650 L, 1000 L, 3 000 L).

Ces travaux ont été financés par Sanofi.

Les auteurs sont des employés de Sanofi et peuvent posséder des parts et/ou des actions de la compagnie.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, Quality-by-Design, Intensification

MOTS-CLES LIBRES

CFD, Dissolution, Mélange, Poudre

FIGURES



Fig. 1. Visualisation de la dispersion du traceur liquide lors de l'étude numérique du mélange aux grandes échelles dans la cuve industrielle actuelle.

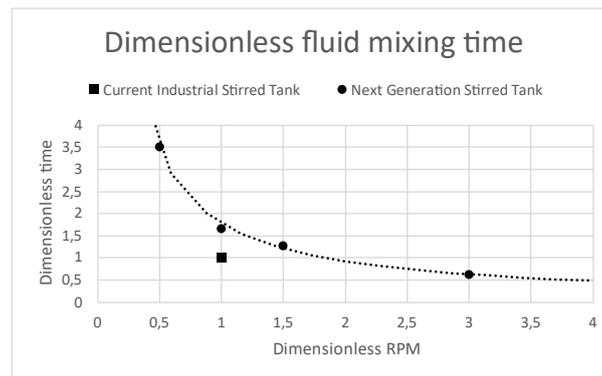


Fig. 2. Etude numérique du temps de mélange aux grandes échelles dans la cuve industrielle existante et dans la cuve semi-industrielle de démonstration de la méthode.



Fig. 3. Visualisation de l'échec (gauche) et du succès de la dissolution (droite) dans la cuve semi-industrielle de démonstration de la méthode.

RÉFÉRENCES

1. European Medicines Agency, ICH guideline Q8 (R2) on pharmaceutical development. EMA/CHMP/ICH/167068/2004 (2017).
2. S. Succi. The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond, Oxford: Oxford University Press, 2001.
3. T. Kruger, H. Kusumaatmaja, A. Kuzmin, O. Shardt, G. Silva, and E. Viggien. The lattice Boltzmann method: principles and practice. Switzerland: Springer, 2017.

Corrélation entre l'imprimabilité des formulations à base de gel et leur comportement rhéologique.

Morenikeji AINA¹, Fabien BAILLON¹, Romain SESCOUSSE¹, Noelia M SANCHEZ-BALLESTER^{2,3},
Sylvie BEGU², Ian SOULAIROL^{2,3} et Martial SAUCEAU¹

¹RAPSODEE, IMT Mines Albi, France

²ICGM, University of Montpellier, France

³Département de pharmacie, CHU de Nîmes, France

martial.sauceau@mines-albi.fr

RESUME

La rhéologie est une méthode relativement rapide et très utile pour évaluer l'imprimabilité des formulations destinées à l'impression 3D par extrusion. Les chercheurs effectuent actuellement différentes mesures rhéologiques, de la mesure traditionnelle de la viscosité aux techniques plus avancées telles que les études de cisaillement à amplitude oscillatoire. Avec ces volumes importants d'observations, les informations obtenues peuvent devenir énormes, en particulier pour les personnes inexpérimentées (Elbadawi et al., 2020). Cette étude fait partie de travaux déjà publiés (Aina et al., 2024), dans lesquels nous avons examiné les propriétés rhéologiques de formulations d'agar (A), d'hydroxypropylméthylcellulose (H), de sucrose (S) et de caféine (C) comme médicament modèle, tout en explorant leur imprimabilité (1) en tant que formulations gélifiées. Nous avons caractérisé les échantillons à l'aide d'expériences rhéologiques en oscillation et en rotation, qui ont donné lieu à 11 variables (Aina et al., 2024).

Ici, nous cherchons à rapporter l'utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP) comme outil pour réduire les dimensions d'une manière simple, tout en conservant les axes contenant le plus d'informations. L'ACP est une méthode bien connue de réduction des dimensions qui transforme des variables fortement corrélées en de nouvelles variables décorrélées les unes des autres (Nadif et al., 2018). Elle consiste à résumer l'information contenue dans une grande base de données en variables synthétiques de taille plus réduite, appelées composantes principales (CP). En utilisant MATLAB R2023a pour calculer leurs valeurs propres, nous avons obtenu le nombre optimal de composantes de 3. Le biplot de ces composantes a permis la représentation simultanée des observations et des variables dans l'espace factoriel. Trois groupes ont été formés sur la base de l'imprimabilité des échantillons. L'imprimabilité, Pr (Ouyang et al., 2016), définie comme la capacité de la formulation à former et à maintenir des objets imprimés en 3D reproductibles, a été évaluée en utilisant l'équation (1).

(1)

P et S sont égaux au périmètre et à la surface, respectivement, d'une grille carrée de 4,6 mm x 4,6 mm.

En regardant le biplot (Fig. 1), les échantillons difficiles à extruder ($Pr > 1,1$) ont été observés à l'extrême droite (ex. 3A et 4A), les échantillons qui ont une faible rétention de forme ($Pr < 0,9$) ont été observés à l'extrême gauche (ex. 3A5H et 4A4H), tandis que les échantillons avec une bonne imprimabilité (ex. 10S3C, 3A3H) ont été positionnés au milieu ($0,9 < Pr < 1,1$). Les divers paramètres présentaient également des corrélations différentes avec les composantes. Par exemple, le module d'élasticité G' a montré une forte corrélation avec la CP 1, l'indice de consistance K avec la CP 2 et la limite d'élasticité Y_P avec la CP 3, tandis que l'angle de phase δ a été corrélé avec les trois CP. Par conséquent, nous avons établi un lien entre les 3 CP et la force d'extrusion, l'extrudabilité et la capacité de rétention de la forme, respectivement. Bien que ces relations méritent d'être confirmées par d'autres études, cette étude met en évidence la relation entre les différents paramètres rhéologiques et le comportement des gels à l'impression. De plus, notre opinion est

qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer de nombreuses caractérisations rhéologiques, mais qu'un seul paramètre (par exemple δ) peut suffire pour comparer l'imprimabilité.

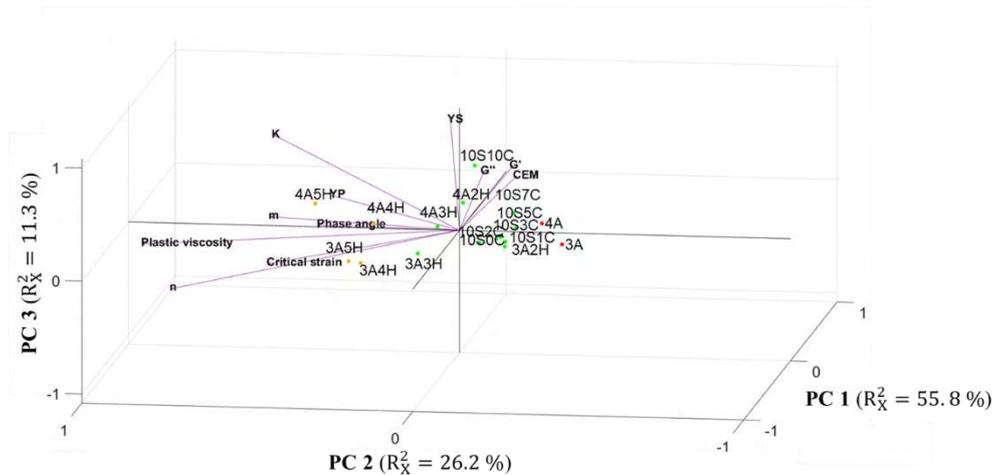


Fig. 1. Biplot obtenu à partir de l'analyse ACP

A, H, S et C représentent la fraction massique en % de A, H, S et C respectivement. xAyH signifie x % de A et y % de H, 3A2H10SyC a été simplifié par 10SzC et correspond à 3 % de A, 2 % de H, 10 % de S et z % de C. Marqueurs colorés : rouge pour $Pr > 1,14$, vert pour $0,94 < Pr < 1,14$ et jaune pour $Pr < 0,94$

MOTS-CLES DU THEME

Procédés pour la santé, méthodes et outils au service des procédés, agro- et bio-ressources

MOTS-CLES LIBRES

Rhéologie, impression 3D, gel, extrusion semi-solide, analyse des composantes principales (ACP)

REFERENCES

- Aina, M., Baillon, F., Sescousse, R., Sanchez-ballester, N. M., Begu, S., Soulairol, I., & Sauceau, M. (2024). Evaluation of the printability of agar and hydroxypropyl methylcellulose gels as gummy formulations: Insights from rheological properties. *International Journal of Pharmaceutics*, 654, 123937. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.123937>
- Elbadawi, M., Gustaffson, T., Gaisford, S., & Basit, A. W. (2020). 3D printing tablets: Predicting printability and drug dissolution from rheological data. *International Journal of Pharmaceutics*, 590, 119868. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119868>
- Nadif, M., Gesnoux, J., & Tannier, Y. (2018). Apprentissage profond pour la réduction de dimension.
- Ouyang, L., Yao, R., Zhao, Y., & Sun, W. (2016). Effect of bioink properties on printability and cell viability for 3D bioplotting of embryonic stem cells. *Biofabrication*, 8(3), 035020. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/8/3/035020>

Modélisation d'une étape de filtration tangentielle pour optimiser le développement d'un procédé de biomédicament

Polina KURBATOVA¹, Damien DUPUY¹, Cindy LI² et Guillaume JEANNE¹

¹Manufacturing Sciences, Analytics and Technology (MSAT) department, Sanofi, France

²Vaccine CMC development and supply, Sanofi, Canada

polina.kurbatova@sanofi.com

RESUME

La filtration à flux tangentielle (TFF), parfois appelée filtration à flux croisé, est une technique de séparation couramment utilisée dans les applications biopharmaceutiques. Dans la filtration tangentielle, une membrane sert à retenir sélectivement certains composés en fonction de leur taille. Les processus membranaires sont utilisés pour stériliser, pour récolter la biomasse après la fermentation ou pour séparer ou concentrer des produits. Le système de flux tangentiel se caractérise par une vitesse de circulation élevée entraînée par la pression, tangentielle à la surface de la membrane afin de réduire l'encrassement et la formation de gâteau, qui ont un impact considérable sur la résistance du fluide à travers la membrane. Les composés qui traversent la membrane forment le flux de perméat, tandis que ceux qui sont retenus forment le flux de rétentat.

Le traitement en aval d'un bioprocédé (le *downstream process*) implique généralement une ou plusieurs étapes d'ultrafiltration/diafiltration (UF/DF), l'une des applications les plus largement utilisées de la TFF. Une étape d'UF/DF se compose d'une première séquence de diminution du volume (ultrafiltration) à quantité de composé d'intérêt fixe, puis d'une étape à volume constant afin de remplacer un tampon par un autre. L'objectif d'une étape UF/DF est principalement de réduire les volumes de lots et d'échanger les tampons avant la formulation finale.

Les modèles computationnels basés sur une description mécanistique des phénomènes et des relations empiriques peuvent être utilisés pour accélérer le développement des procédés et faciliter l'exploration de l'espace de conception (design space) tel que défini par les autorités de santé (ICH Guideline Q8 – European Medicine Agency).

La modélisation de la filtration tangentielle repose sur le bilan des concentrations des composants dans le réservoir, dans le perméat et dans le rétentat pour chaque composé. Ce bilan prend en compte la quantité de composé qui sort dans le perméat et la quantité qui entre en ajoutant un tampon. Ce bilan est adapté aux étapes d'ultrafiltration et de diafiltration.

Le flux de perméat est modélisé comme une fonction de la pression transmembranaire (TMP) et de la résistance en utilisant la loi de Darcy. La résistance au flux à travers la membrane pour l'étape de la concentration est décrite comme une fonction du volume alimenté cumulatif envoyé à la membrane, de la pression transmembranaire et du débit d'alimentation. La résistance au flux à travers la membrane pour l'étape de la diafiltration est décrite comme une fonction de la masse des impuretés dans le rétentat et du volume traversant la membrane pendant l'étape de concentration. La partition de chaque composant entre le rétentat et le perméat est modélisée à travers le coefficient de rétention. Cette modélisation est réalisée dans le logiciel gPROMS FormulatedProducts, développé par Siemens.

Dans le cadre du développement d'une étape UF/DF pour un nouveau biomédicament, des expériences ont été réalisées afin de recueillir des données réelles permettant de calibrer le type de modèle mécanistique décrit ci-dessus. Des paramètres mesurables, dans ce cas le débit de perméat, la pression transmembranaire et les concentrations de composés d'intérêts sont utilisés pour calibrer le modèle de membrane et estimer les paramètres non mesurables des fonctions de résistance empiriques pour les étapes d'ultrafiltration et de diafiltration. Ensuite, le modèle a été validé avec d'autres jeux d'expériences indépendants (Fig. 1)

Une analyse globale du système est réalisée afin d'explorer et de déterminer les paramètres de fonctionnement optimaux. Cette analyse repose sur un nombre important de simulations faisant varier les paramètres procédés. L'impact de la TMP, du débit d'alimentation et du volume final après la phase de concentration sur la durée du processus est étudié (Fig. 2). L'approche par modélisation de la TFF permet une meilleure compréhension du

module, le réglage des paramètres de fonctionnement, l'optimisation de la durée d'étape, aide à définir l'espace de conception pour l'approche QbD (Quality by Design), le passage à l'échelle et à limiter le nombre de tests.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation, Simulation, Biotechnologies

MOTS-CLÉS LIBRES

Downstream, Purification, TFF, approche « Quality by design »

FIGURES

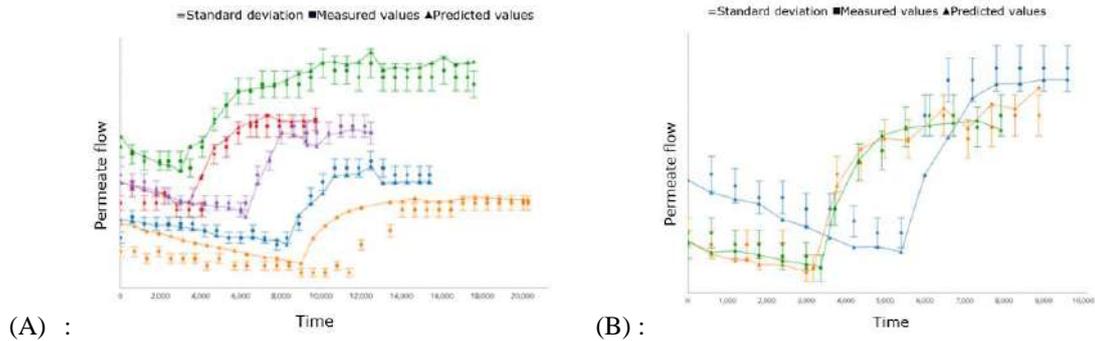


Fig. 1 : Calibration (A) et validation (B) du modèle sur des données expérimentales de débit en fonction du temps. La phase de décroissance du débit correspond à l'ultrafiltration (UF), la remontée représente la diafiltration (DF)

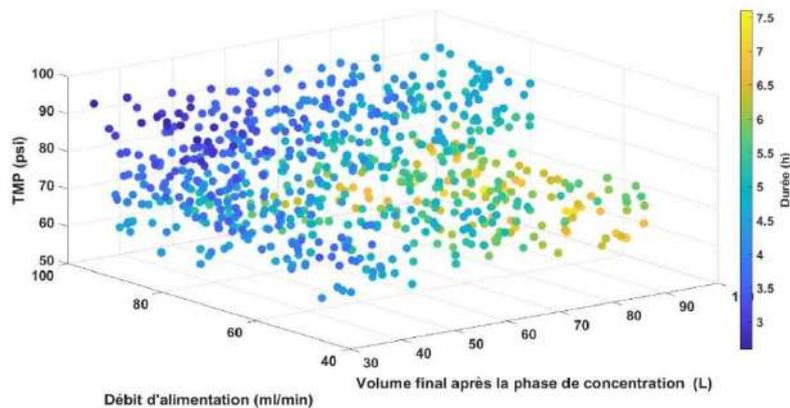


Fig. 2. L'impact de la TMP, du débit d'alimentation et du volume final après la phase de concentration sur la durée du processus. Toutes les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport à une référence nominale.

Ces travaux ont été financés par Sanofi.

Les auteurs sont des employés de Sanofi et peuvent posséder des parts et/ou des actions de la compagnie.

RÉFÉRENCES

Protein Concentration and Diafiltration by Tangential Flow Filtration, 2003, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:31934640>

M. Bahadır Saltık, Leyla Özkan, Marc Jacobs, Albert van der Padt, 2017, Dynamic modeling of ultrafiltration membranes for whey separation processes, *Computers & Chemical Engineering* 99:280-295, <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.01.035>

Garima Thakur, Anurag S. Rathore, 2021, Modelling and optimization of single-pass tangential flow ultrafiltration for continuous manufacturing of monoclonal antibodies, *Separation and Purification Technology* 276, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119341>

ICH Q8 (QbD) [Q8 \(R2\) Step 5 Pharmaceutical Development \(europa.eu\)](https://www.fda.gov/oc/ohrt/q8-q8r2-step-5-pharmaceutical-development)

SMARTCPC : développements en contrôle-commande pour la maîtrise des purifications en chromatographie de partage centrifuge

Luc MARCHAL¹, Sébastien CHOLLET², Emile IWANOWSKI² et Souhila REDAOUNIA³

¹Laboratoire GEPEA, Polytech Nantes, France

²Capacités SAS, France

³Rousselet-Robatel-Kromaton, France

luc.marchal@univ-nantes.fr

RESUME

La Chromatographie de Partage Centrifuge est une technique de chromatographie liquide-liquide sans support solide. La colonne de CPC consiste en une série d'alvéoles (ou cellules) connectées en séries par de fins canaux et soumise à un champ d'accélération centrifuge. Ce champ d'accélération ainsi que la différence de densité entre deux phases liquides non-miscibles permettent la rétention d'un liquide dans les cellules, la phase stationnaire, tandis que l'autre liquide est pompé au travers, la phase mobile. La séparation d'un mélange de molécules repose sur la sélectivité des phases liquides (partage ou distribution avec réaction, échange d'ion, chélatant...) mais aussi sur l'efficacité du transfert de matière liquide-liquide. Ainsi en CPC la phase stationnaire est liquide, la quantité de phase stationnaire ainsi que l'efficacité du transfert de matière sont directement liées à l'hydrodynamique biphasique des phases en espace confiné et soumis à un champ d'accélération centrifuge.

A l'usage, le procédé est mis en œuvre pour la séparation de mélanges complexes à l'échelle préparative ou de la production pharmaceutique (nombreuses espèces chimiques, mélange fortement concentré, hétérogène) et c'est ce qui fait la force de la technique, permettant de la positionner plus en amont dans un schéma de purification par rapport à l'HPLC notamment. Or l'injection de ce mélange perturbe l'hydrodynamique des phases et par conséquent la rétention de la phase stationnaire, l'efficacité du transfert et donc la séparation. Cela n'est que rarement réductible, mais en revanche cela rend la prédiction de la séparation et l'évaluation de sa robustesse en fonction d'une variation de la composition de l'injectât délicate. Il s'agit alors d'être en mesure de réajuster les conditions opératoires pour garantir la séparation.

Industrialisation de la CPC

La demande d'implantation de la CPC en industrie se développe en particulier dans des secteurs à forte réglementation de qualité comme la pharmacie. Les questions portent donc sur la montée en échelle, l'intensification des échelles intermédiaires et la fiabilisation et le contrôle de l'opération. Les contraintes de Bonnes Pratiques de Fabrication (cGMP et CFR21) imposent de justifier à tout moment du bon déroulement de l'opération unitaire et de pouvoir garantir la qualité du produit.

D'autre part, la CPC étant intrinsèquement un procédé discontinu, son optimisation repose non seulement sur la maîtrise des phénomènes cinétiques (transport, transfert de matière interfacial, réactions) mais également sur la maîtrise de phénomènes dynamiques fortement instationnaires (propagation d'ondes de concentration, de pression) qui entraînent des dérives de fonctionnement. Nous présentons ici l'apport d'une instrumentation complémentaire pour la mesure des flux et des propriétés physiques des phases entrant/sortant. Ces données sont traitées et modélisées pour simuler en temps réel l'évolution de la séparation. Cela est implanté pour permettre de commander les paramètres d'entrée comme le débit et la vitesse de rotation de la colonne pour stabiliser le fonctionnement, mais également ajuster en temps réel la collecte des molécules en sortie de colonne afin de garantir la qualité de séparation et les spécifications du produit. Les perspectives sont la mise en place d'un algorithme de type « machine learning » ou auto-apprentissage. Le but est alors donc de rendre la CPC « intelligente » afin que le système anticipe les dérives ou instabilités.



Fig. 1. vue d'équipements de CPC au laboratoire GEPEA (à gauche) et de la maquette de visualisation des écoulements à l'intérieur des colonnes rotatives (à droite)



Fig. 2. gamme d'appareils de CPC développés et commercialisés par Rousselet-Robatel-Kromaton – colonne de capacités allant de 25 ml (à gauche) jusqu'à 15 litres (à droite)

Intégration et adaptations techniques

Les évolutions techniques (nouveaux capteurs, capteurs supplémentaires, nouvelle interface utilisateur, nouveaux périphériques ...) seront discutées dans un contexte cGMP pour qualifier le procédé et montrer le gain de robustesse de la technologie.

MOTS-CLES DU THEME PROCEDES POUR LA SANTE

intensification et miniaturisation – modélisation, simulation, réduction de modèle – Pharma 4.0

MOTS-CLES LIBRES

procédés séparatifs, chromatographie production, modélisation, contrôle-commande, machine-learning

Nanoencapsulation de l'acide chlorogénique par atomisation : étude de la formulation et des paramètres du procédé de séchage

Daniel TOBON-VELEZ¹, Christine FRANCES¹ et Mallorie TOURBIN¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, France

daniel.tobonvelez@toulouse-inp.fr

RESUME

Les acides chlorogéniques forment un groupe de composés phénoliques dont l'acide 3-caféoylquinique (CGA) est l'un des composés les plus abondants. Ce composé, extrait de végétaux dont principalement les grains verts de café, est largement étudié pour ses effets pharmacologiques et ses activités biologiques antioxydantes, anti-inflammatoires, antiobésité, antitumorales, ou antihypertensives entre autres (Naveed et al, 2018).

L'encapsulation est un processus qui permet de préserver les propriétés biologiques d'un principe actif (PA) en offrant une protection contre les conditions environnementales, telles que la température, l'humidité ou le pH, et en évitant la dégradation moléculaire. En l'encapsulant, il est également possible d'obtenir une libération contrôlée du PA. Dans cette étude, nous nous intéressons au séchage par atomisation qui est fréquemment utilisé pour l'encapsulation de composés actifs dans des polysaccharides (Fang et Bhandari, 2010). L'objectif est d'évaluer l'influence de paramètres de formulation et du procédé d'atomisation afin de comprendre leur impact sur les propriétés physico-chimiques et les propriétés d'usage des nanoparticules chargées de CGA.

Les nanoparticules (NPs) chargées de CGA ont été obtenues à l'aide de l'équipement de laboratoire Nano spray dryer B-90 HP (Büchi Labortechnik AG). Différentes formulations d'alimentation ont été étudiées en faisant varier leur composition et notamment la nature des matériaux enrobants : maltodextrine (M), gomme arabique (AG), amidon (S), carboxyméthylcellulose (CMC), hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) ainsi qu'un tensioactif, le polysorbate 80 (PS80). Des solutions aqueuses de ces différents matériaux ont été préparées à différentes concentrations (0,25 - 10 mg/mL) et à différents ratios matrice/PA (1:2 ; 2:1 ; 1:1). L'effet de paramètres tels que la taille de maille de la buse d'atomisation ou la température d'entrée du gaz (60 - 100 °C) a été étudié sur la taille et la morphologie des NPs finales et sur l'efficacité du procédé (rendement de récupération, taux d'encapsulation). Cela a permis principalement de mettre en évidence l'importance de la taille de la maille de pulvérisation car lorsque les pores de la maille sont plus grands et donc les particules formées plus grosses, celles-ci deviennent de plus en plus irrégulières en surface. Les observations sont similaires lors de l'augmentation de la concentration modifiant la taille des particules ainsi que leur régularité de surface. Dans les gammes étudiées, la température et le ratio matrice/PA ont montré peu d'effet.

La morphologie et la taille moyenne des particules ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). La distribution de taille des particules a été déterminée par diffraction laser. Les propriétés thermiques des composés purs et des NPs ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La composition chimique des NPs a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Dans le cas de la MD dans des conditions standard, les NPs produites sont sphériques et de surface lisse, que ce soit à partir de formulations chargées ou non chargées en CGA (Fig.1.a) et les taux d'encapsulation atteignent 70% pour des NPs pouvant contenir jusqu'à 30% de substance active. la distribution de taille des NPs présente une population principalement monodisperse, avec un diamètre médian en nombre $Dn50 = 187$ nm, ce qui correspond aux observations faites au MEB. La spectroscopie infrarouge a permis de vérifier la présence du matériau enrobant et du PA à l'intérieur des NPs (Fig.1.b).

Les cinétiques de libération ont été étudiées en utilisant deux milieux de libération différents, HCl 0,1 M (pH= 1,2) et PBS (Phosphate Buffered Saline, pH=7,4), afin de reproduire respectivement le pH de l'estomac et de l'intestin grêle. Pour chaque suivi cinétique, une quantité fixée de NPs de CGA encapsulé a été mise en suspension dans un volume connu du milieu de libération, maintenu à 38 ± 2 °C et agité. Divers échantillons ont été prélevés au cours du temps et analysés par spectroscopie UV-Visible à $\lambda = 325$ nm. Les analyses ont été effectuées en triplicat. L'utilisation de divers matériaux enrobants a permis de fabriquer des NPs à libération immédiate, à partir de MD, ou à libération contrôlée en CGA, à partir de HPMC ou de CMC (Fig. 2).

MOTS-CLES DU THEME

Chaîne du solide – formulation galénique – biomatériaux pour la santé

MOTS-CLES LIBRES

Nanoencapsulation, séchage par atomisation, libération contrôlée, biopolymères, acide chlorogénique

FIGURES

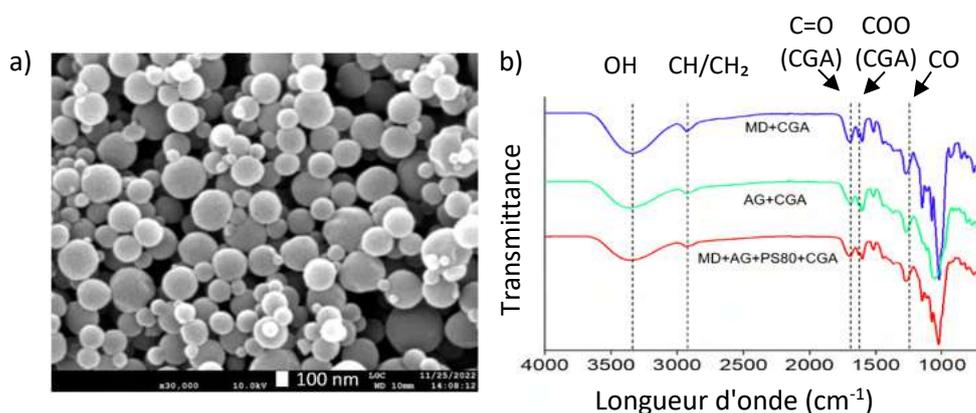


Fig. 1. a) Image MEB de nanoparticules de CGA chargées à base de maltodextrine, b) FTIR des formulations MD+CGA, AG+CGA, et MD+AG+PS80+CGA.

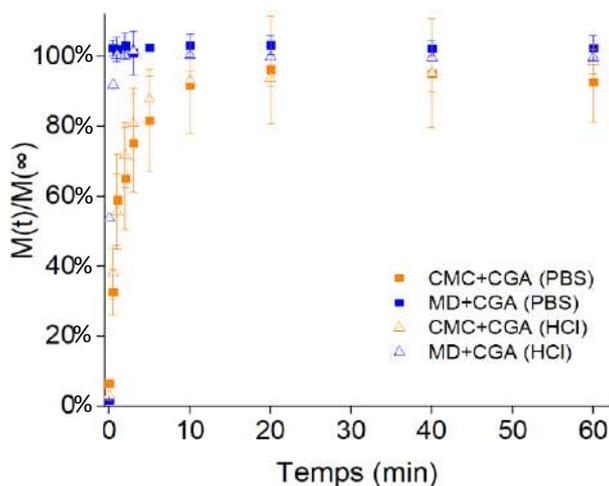


Fig. 2. Profils de libération du CGA dans PBS et HCl, pour les formulations MD+CGA et CMC+CGA.

RÉFÉRENCES

- Arpagaus, C., Collenberg, A., Rütli, D., Assadpour, E. and Mahdi Jafari, S., 2018, Nano spray drying for encapsulation of pharmaceuticals, *International Journal of Pharmaceutics*, 546: 194-214, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.05.037>
- Fang, Z. and Bhandari, B., 2010. Encapsulation of polyphenols - a review, *Trends in Food Science & Technology*, 21: 510-523, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2010.08.003>
- Naveed, M., Hejazi, V., Abbas, M., Kamboh, A.A., Khan, G.J., Shumzaid, M., Ahmad, F., Babazadeh, D., FangFang, X., Modarresi-Ghazani, F., WenHua, L. and XiaoHui, Z., 2018, Chlorogenic Acid (CGA): A pharmacological review and call for further research, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 97: 67-74, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biopha.2017.10.064>

Impact de la formulation et du procédé de séchage sur les propriétés des poudres contenant des *Saccharomyces cerevisiae*

Tahir FIROOZ¹, Jacqueline RESENDE DE AZEVEDO¹, Abdelkader SELMI², Claudia COGNE¹

¹Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et Génie Pharmaceutique, Université Claude Bernard
Lyon 1, France

²BioFactory, CPE Lyon, France

claudia.cogne@univ-lyon1.fr

RESUME

Les probiotiques sont des micro-organismes vivants qui exercent des effets bénéfiques sur la santé intestinale lorsqu'ils sont administrés en quantités adéquates, selon la définition l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (Nutrition Division, 2002). Afin de garantir ces bienfaits, il est essentiel de préserver l'activité métabolique et la viabilité des micro-organismes tout au long de la chaîne de production, de transport et de stockage. La production de formulations de probiotiques sèches présente des avantages par rapport aux formes liquides, tels qu'une réduction des coûts de stockage et de transport, ainsi que des avantages stratégiques liés à une meilleure stabilité de la formulation.

Les procédés de lyophilisation et d'atomisation sont largement employés dans l'industrie de production de formes sèches de probiotiques (Chandrakha *et al.*, 2017). Cependant, chaque méthode présente ses propres avantages et inconvénients. La lyophilisation, bien que la plus couramment utilisée en raison de sa capacité à préserver la viabilité des bactéries, est un procédé long, énergivore et nécessite une optimisation spécifique pour chaque formulation. En ce qui concerne l'atomisation, elle constitue une alternative en raison de coûts opérationnels plus bas, mais elle entraîne un stress thermique plus important et conduit à des rendements plus faibles (Verlhac *et al.*, 2020), (Nguyen, 2014).

L'objectif de cette étude est de produire des formulations sèches contenant des levures de type *Saccharomyces cerevisiae* (SC) par deux procédés de séchage (lyophilisation et atomisation). L'impact des ingrédients de la formulation sur les propriétés des poudres obtenues a été étudié par l'ajout des agents de protection (sucres et polymères). Une formulation, composée d'un mélange de SC, glycérol et milieu de culture, a été utilisée comme témoin. Les formulations liquides, avant séchage, ont été caractérisées par rapport à leurs viscosité, température de collapse, température de fusion et température de transition vitreuse. Le séchage par atomisation a été réalisé dans un mini spray dryer B209 (Büchi) avec une buse de 1,5 mm. Suite à une étude antérieure, la température d'entrée est fixée à 120°C, la température de sortie à 60°C. Le débit de la solution atomisée est de 2,26 g.min⁻¹. Le séchage par lyophilisation a été réalisé dans un lyophilisateur pilote Cryonext. Le cycle de lyophilisation est composé d'une étape de congélation jusqu'à -50°C pendant 3h, d'une étape de sublimation progressive de -50°C à -15°C pendant 24h à une pression de 250µbar et d'une étape de dessiccation à 15°C à 100µbar pendant 9h. Pour chaque procédé, un rendement de production est calculé par bilan de matière à partir des masses de poudres récupérées. Le suivi de la croissance des levures dans la formulation liquide et à partir de la poudre a été déterminée par mesure d'absorbance (DO à 600 nm) et dénombrement des colonies (CFU/g). La morphologie des particules obtenues et le taux d'humidité ont été également mesurés.

Les premiers résultats ont conduit aux conclusions suivantes :

- l'atomisation conduit à des humidités de poudres plus faibles (entre 3% et 4%) que celles obtenues par lyophilisation (entre 4% à 5%) ;
- le séchage par lyophilisation permet d'obtenir de meilleurs taux de survie des levures (rapport du nombre de colonies après et avant séchage) que par atomisation ;
- la solution témoin a le plus faible taux de survie des levures traduisant la nécessité d'ajouter des agents de protection;

- certaines formulations (notamment celles contenant du tréhalose) séchées en lyophilisation conduisent à des poudres ayant tendance à s'effondrer (collapse). Cela se traduit par un aspect non conforme du produit sec, malgré des humidités et des taux de survie très corrects.

Il conviendra d'approfondir les analyses sur la qualité finale des poudres sèches. A court terme, des mesures d'activité d'eau sont envisagés par analyse de sorption de vapeur (DVS) ainsi que des observations par microscopie électronique à balayage. A plus long terme, une étude de la stabilité des poudres dans le temps sera réalisée pour conclure sur les formulations les plus protectrices et le procédé de séchage optimal.

MOTS-CLES DU THEME

Chaine du solide, Formulation galénique, Chimie pharmaceutique.

MOTS-CLES LIBRES

Probiotiques, Atomisation, Lyophilisation

RÉFÉRENCES

Chandralekha A., Anupama Rani, Hrishikesh A. Tavanandi, Amrutha N., Umesh Hebbar, Raghavarao K. S. M. S., 2017, Role of carrier material in encapsulation of yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) by spray drying, *Drying Technology*, 35:8, 1029-1042, <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2016.1230626>

Nguyen Q, Étude comparative expérimentale des opérations d'atomisation et d'autovaporisation : application à la gomme arabique et au soja, 2014, Thèse de l'université de la Rochelle.

Nutrition Division, Probiotics in Food, Evaluation of health and nutritional properties of probiotics in food including powder milk with live lactic acid bacteria, 2002, FAO/WHO, ISSN 0254-4725.

Verlhac P., Vessot-Crastes S., Degobert G., Cogné C., Andrieu J., Beney L., Gervais P., Moundanga S., 2020, Experimental study and optimization of freeze-drying cycles of a model Casei type probiotic bacteria, *Drying Technology*, 38:16, 2120-2133, <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2019.1683859>

Etude de l'encapsulation de la fluorescéine au sein de nanoparticules de silice mésoporeuse

Saloum SAKHO¹, Christine FRANCES¹ et Mallorie TOURBIN¹

¹Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, France

saloum.sakho@toulouse-inp.fr

RESUME

Les nanotechnologies ont connu un développement fulgurant ces dernières décennies au sein de la communauté scientifique, notamment dans le domaine de la nanomédecine. Ce développement est marqué par l'émergence des nanovecteurs ou systèmes de délivrance de médicaments pour des thérapies ciblées et innovantes. Ces nanosystèmes permettent, en effet, de protéger et de transporter les principes actifs vers leurs cibles (tissus, organes) et aussi d'améliorer leur biodisponibilité et leur efficacité.

Parmi les différents types de nanovecteurs, les nanoparticules de silice mésoporeuse (Mesoporous Silica Nanoparticles, MSN), et en particulier les matériaux de type MCM-41, se sont avérés être des candidats prometteurs pour l'encapsulation des molécules actives à des fins thérapeutiques et diagnostiques depuis leur mise en application par Vallet-Regi et al. en 2001 (Vallet-Regi et al. 2001). En effet, les MCM-41 possèdent des propriétés physico-chimiques spécifiques telles qu'une structure hexagonale bidimensionnelle (2D), une grande surface spécifique (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), un volume poreux important ($>0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et un diamètre de pores contrôlable (Vallet-Regi et al. 2017). Ces matériaux, en plus d'être biocompatibles et biodégradables, peuvent être également fonctionnalisés en surface (interne et/ou externe) par des ligands ou molécules organiques ou inorganiques afin de cibler les cellules malades et de contrôler la libération des principes actifs (Mitchell et al. 2021).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse par voie sol-gel dans un réacteur agité de 1L puis de 4L, des nanoparticules sphériques de silice mésoporeuse à propriétés contrôlées (taille, structure interne, diamètre de pores) par la méthode Stöber modifiée (Ghimire and Jaroniec 2021). La réaction est effectuée dans un milieu aqueux basique en présence d'un tensioactif (CTAB) pendant deux heures à 80°C . L'ajout du précurseur de silice est contrôlé à l'aide d'une pompe péristaltique. Les paramètres opératoires de la synthèse influençant les propriétés des particules sont bien connus dans la littérature et au cours de ce travail, une série d'expériences nous a permis de mettre en évidence l'effet de certains d'entre eux (vitesse et mobile d'agitation, concentration et débit d'ajout du précurseur de silice) pour rester conforme en termes de taille de particules lors de l'augmentation du volume du réacteur. Ainsi, les propriétés structurales et physico-chimiques des particules obtenues ont été déterminées par des techniques de caractérisation multi-échelle complémentaires. Par exemple, la diffraction des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering en anglais, SAXS) nous a permis de vérifier et de valider la structure poreuse correspondant aux MCM-41 comme indiqué sur la Fig. 1 où la position relative des pics de diffusion ($q \text{ (\AA}^{-1})$) par rapport au premier pic correspond à un système hexagonal (ratios de 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$) (Zienkiewicz-Strzałka et al. 2017). Le diamètre médian des particules synthétisées, compris entre 150 et 200 nm, a été déterminé par diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) (Fig. 2). L'adsorption d'azote nous a permis de déterminer une surface spécifique moyenne des particules de $994 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, un volume poreux de $0,909 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre de pores moyen de 3,2 nm.

Dans un second temps nous nous sommes intéressés à l'encapsulation de la fluorescéine sodique (FS) au sein de ce matériau poreux. Nous considérons la fluorescéine comme molécule hydrophile modèle pour l'étude du comportement de molécules actives plus complexes (comme des marqueurs diagnostics fluorescents par exemple) lors de l'encapsulation. En première intention, cette encapsulation a été réalisée par une technique classique d'imprégnation. Nous avons alors étudié l'influence du ratio massique FS/MSN ainsi que des conditions de séparation solide/fluide en fin de procédé sur l'efficacité de l'encapsulation et sur les propriétés structurales et physico-chimiques des particules. Puis nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus par l'utilisation du procédé innovant de co-atomisation séchage.

Celui-ci consiste ici à pulvériser une formulation contenant des MSN en suspension dans une solution de fluorescéine, et de mettre en contact ce spray avec un flux d'air chaud afin de sécher les gouttes et d'obtenir une poudre sèche constituée d'agglomérats de MSN chargées en fluorescéine. Utilisée avec d'autres molécules comme l'ibuprofène, la co-atomisation séchage s'est avérée être deux fois plus efficace, en termes de taux d'encapsulation, que le procédé d'imprégnation (Ruffel et al. 2020).

En plus des techniques de caractérisation déjà utilisées sur les particules avant encapsulation, d'autres techniques comme l'analyse thermogravimétrique, couplée à la calorimétrie différentielle à balayage, sont utilisées pour quantifier le taux de remplissage des pores des particules et déterminer la présence des principes actifs au sein des matériaux. L'adsorption d'azote permet de déterminer les propriétés structurales (surface spécifique, volume poreux, diamètre des pores) des particules vides et chargées. En plus de la compréhension des mécanismes de charge de la fluorescéine au sein de la matrice poreuse, ces techniques analytiques nous permettent de remonter à la détermination d'un taux d'encapsulation.

MOTS-CLES DU THEME

Biomatériaux pour la santé - chaîne du solide - formulation galénique

MOTS-CLES LIBRES

Vectorisation – silice mésoporeuse – Nanoatomisation – Procédé sol-gel – Encapsulation

FIGURES

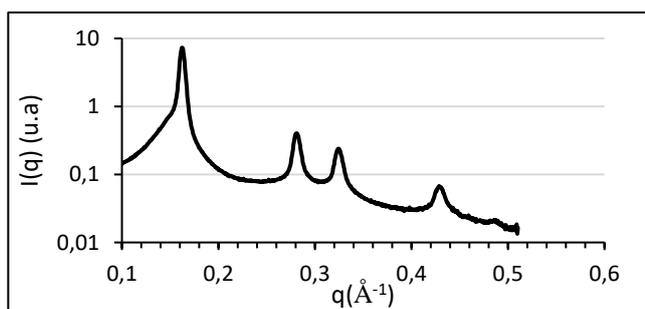


Fig. 1. Courbe SAXS des MSN

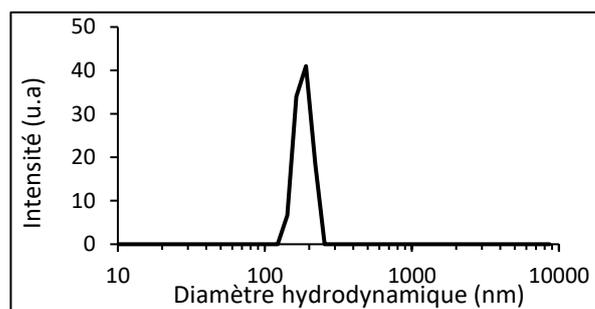


Fig. 2. Analyse DLS des MSN

REFERENCES

- Ghimire, P. P. and Jaroniec, M., 2021, Renaissance of Stöber Method for Synthesis of Colloidal Particles: New Developments and Opportunities, *Journal of Colloid and Interface Science* 584:838–65, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.014>.
- Mitchell, M. J., Billingsley, M.M., Haley, R.M, Wechsler, M. E., Peppas, N.A and Langer. R., 2021, Engineering Precision Nanoparticles for Drug Delivery, *Nature Reviews Drug Discovery* 20: 101–24, <https://doi.org/10.1038/s41573-020-0090-8>.
- Ruffel, L., Soulié, J., Coppel, Y., Roblin, P., Brouillet, F., Frances, C. and Tourbin, M., 2020, Ibuprofen Loading into Mesoporous Silica Nanoparticles Using Co-Spray Drying: A Multi-Scale study, *Microporous and Mesoporous Materials* 291:109689, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109689>.
- Vallet-Regí, M., Rámila, A., Del Real, R.P. and Pérez-Pariente, J., 2001, A New Property of MCM-41: Drug Delivery System, *Chemistry of Materials* 13: 308–11. <https://doi.org/10.1021/cm0011559>.
- Vallet-Regí, M., Colilla, M., Izquierdo-Barba, I. and Manzano., 2017, Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery: Current Insights, *Molecules* 23: 47, <https://doi.org/10.3390/molecules23010047>.
- Zienkiewicz-Strzałka, M., Skibińska M. and Pikus, S., 2017, Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) Studies of the Structure of Mesoporous Silicas, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 411 :72–77, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.028>.

Activité antibactérienne des couches minces à base de nanoparticule d'oxydes métalliques ZnO, CuO et TiO₂

Imroi ELHABIB^{1,2}, Rania DADI¹, Anne ROYNETTE¹, Soufiane BAKRI ALAOU¹, Romain CODUR¹, Houda MORAKCHI-GOUDJIL¹, Christine MIELCAREK¹, Mamadou TRAORE², **Rabah AZOUANI¹**

¹EBInnov®, Ecole de biologie industrielle, France

² Laboratoire des Sciences de Procédés et des Matériaux (CNRS), Institut Galilée-Université Sorbonne Paris Nord, France
r.azouani@hubebi.com

RESUME

Les progrès dans le domaine des nanobiotechnologies, notamment la capacité à concevoir des nanoparticules (NPs) à base d'oxydes métalliques avec des tailles et des formes spécifiques, pourraient ouvrir la voie au développement de nouveaux agents antibactériens. L'objectif de ce travail est de développer des nanomatériaux avec des activités biocides pour des applications en couches minces, ce qui permettrait d'apporter une réponse aux problématiques d'infections nosocomiales et d'autres applications biomédicales et industrielles.

La méthode sol-gel a été utilisée pour la synthèse des NPs de TiO₂, de CuO et de ZnO. Le réacteur sol-gel à micromélange rapide [1] a été utilisé uniquement pour la synthèse des NPs de TiO₂ avec des tailles de $2R = 4,9 \pm 0,2$ nm. Les NPs de CuO et de ZnO avec une taille de $2R = 3$ nm sont préparées à l'intérieur d'une boîte à gants (O₂ et H₂O < 0,5 ppm) à partir de l'acétate de zinc dihydraté et de l'acétate de cuivre monohydraté dissout dans un mélange d'isopropanol et de monoéthanolamine (MEA).

Les solutions colloïdales de NPs ont ensuite servi à la réalisation de couches minces par la technique de dip-coating sur des substrats de verre préalablement traités avec de l'acide sulfurique. Les couches minces préparées ont été traitées thermiquement à 500°C pendant une heure. Les tests d'évaluation antibactérienne ont été effectués sur des souches pures : *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) et *Escherichia Coli* (ATCC 8739). Le test consiste en une contamination artificielle de la préparation au moyen d'inoculum de microorganismes.

Les caractérisations MEB, MEB-EDX, Raman et DRX ont démontré la présence de couches minces de ZnO, CuO et TiO₂. L'analyse des gels de ZnO et CuO par Raman et ATG-ATD confirme la présence de ces oxydes et a permis de déterminer la température optimale de préchauffage, qui est de 250°C.

L'évaluation de l'effet antibactérien de ces NPs sous forme de colloïdes a démontré un effet antibactérien de ZnO et CuO vis à vis des souches bactériennes à Gram-positif (*Staphylococcus aureus*) et à Gram-négatif (*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*) [2, 3]. Cependant, le TiO₂ sous forme amorphe ne présente aucun effet inhibiteur sur la croissance bactérienne.

Un protocole a été développé pour évaluer l'efficacité bactérienne des couches minces, en se basant sur la norme européenne NF EN 14561 (2007-03) [4,5]. Après un temps de contact inférieur à 60 min, les suspensions bactériennes sont décrochées de la surface des lames, puis énumérées pour estimer leur viabilité. Les résultats montrent une efficacité antibactérienne de l'ensemble des NPs sur les différentes souches étudiées avec une réduction de 5 log de la population bactérienne après contact avec les lames recouvertes de couches minces de NPs.

L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité d'intégration de ces Nps comme agents biocide dans formulation produits comme les peintures, matériaux de constructions et emballages pour leur conférer une des propriétés antibactériennes.

Mots clés : sol-gel, nanoparticules, couches minces, oxydes métalliques, effets antibactériens

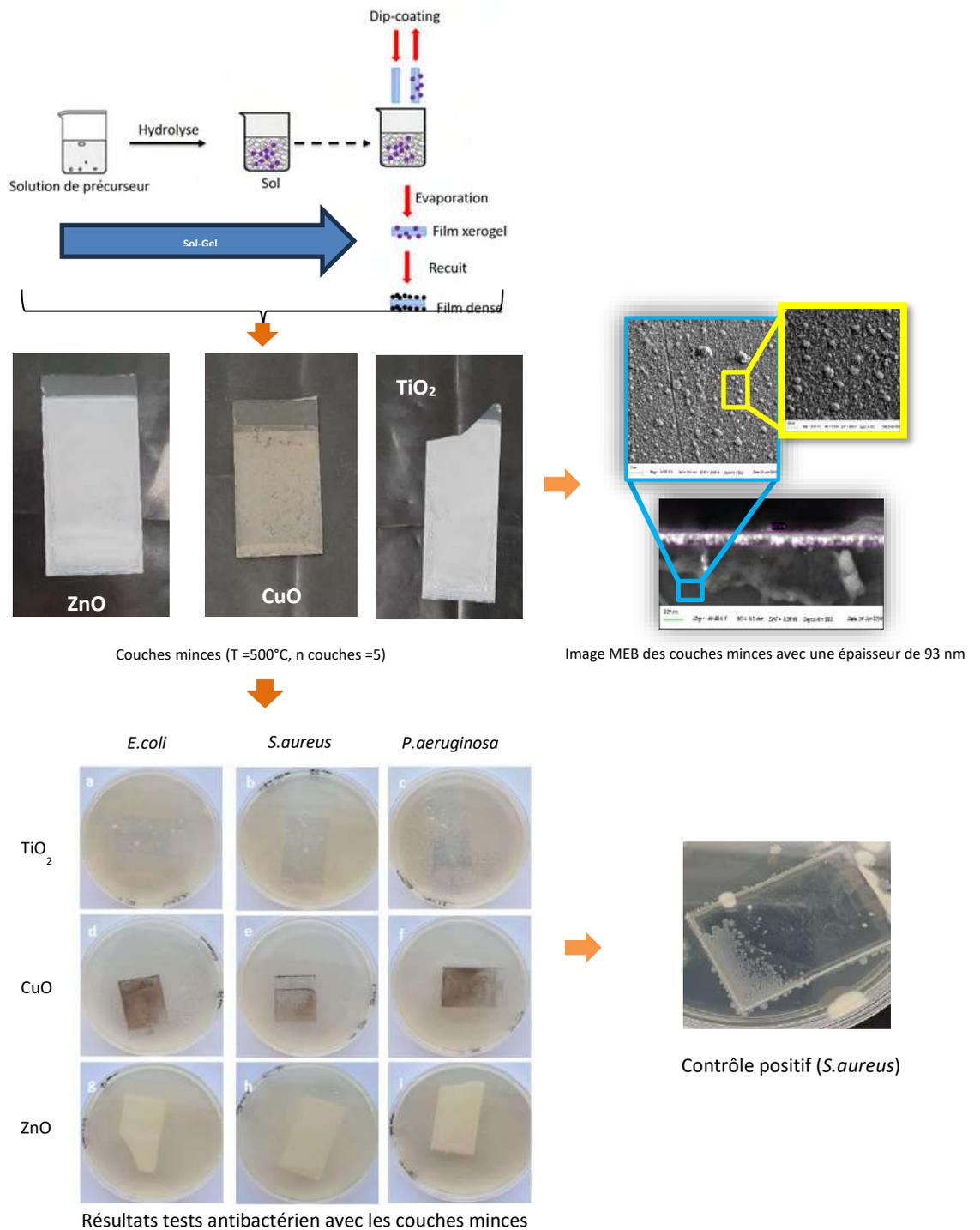


Figure 1 : Schéma synoptique du procédé Sol-gel, de la préparation des couches minces, Image MEB des couches minces et des résultats des tests antibactériens sur différentes souches bactériennes

RÉFÉRENCES

- [1] Rivallin, M., Benmami, M., Kanaev, A., and Gaunand, A., Chemical Engineering Research and Design, 2005. 83(1): p. 67-74.
- [2] Dadi, R., Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne. Matériaux. Université Paris-Nord – Paris XIII, 2019
- [3] Dadi, R., Azouani, R., Traore, M., Mielcarek, C., Kanaev, A., Antibacterial activity of ZnO and CuO nanoparticles against gram-positive and gram-négative strains. Materials Science and Engineering: C, Volume 104,2019,109968,ISSN 0928-4931
- [4] Norme NF 14651, Agence Française de Normalisation, Décembre 2007
- [5] Mielcarek, C., Dadi, R., Roynette, A., Lemarchand, A., Kanaev, A., Senni, K., Traore, M., Azouani., R. Antibacterial Activity Evaluation of ZnO, CuO, and TiO₂ Nanoparticles in Solution and Thin Films Bioluminescence, 2022, Volume 2525.ISBN : 978-1-0716-2472-2

Application de la technologie des fluides supercritiques pour la formulation de dispersions solides amorphes de quercétine

Léa COUVIDAT^{1,2}, Patrice CASTIGNOLLES², Denis LUART¹ et Mohammed BENALI¹

¹Université de Technologie de Compiègne, ESCOM, TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable), France

²Sorbonne Université, IPCM (Institut Parisien de Chimie Moléculaire), Chimie des polymères, France

lea.couvidat@utc.fr

RESUME

La quercétine (3,3',4',5,7-pentahydroxyflavone) est un flavonoïde largement répandu, le plus abondant, présent dans plusieurs légumes, feuilles, graines et céréales. La quercétine est utilisée notamment pour prévenir le cancer en modulant les facteurs de stress oxydatif et les enzymes antioxydantes afin d'empêcher la propagation de cancers (El-Saber Batiha et al., 2020). Mais comme pour les flavonoïdes en général, la quercétine a une faible biodisponibilité due à son insolubilité dans les milieux aqueux, sa très grande instabilité chimique et sa métabolisation importante (Van Hecke et Benali, 2022).

Pour améliorer la solubilité et la biodisponibilité des flavonoïdes tout en préservant leurs activités, diverses méthodes ont été employées, telles que l'encapsulation dans des nanoparticules, l'émulsification, et les dispersions solides (Van Hecke et Benali, 2022). La dispersion solide est l'une des approches les plus efficaces pour améliorer la solubilité et la vitesse de dissolution, et donc la biodisponibilité des médicaments peu solubles dans l'eau. La dispersion solide de composés hydrophobes peut être préparée à l'aide d'un support hydrophile par diverses méthodes telles que la méthode de fusion, le séchage par atomisation, l'extrusion à chaud, etc. Le support ou la matrice vont augmenter la mouillabilité et le comportement de dissolution du composé hydrophobe lorsque ce système est exposé à l'eau (Alshehri et al., 2020 ; Van Hecke et Benali, 2022).

Dans ce travail, le CO₂ supercritique est envisagé comme technique alternative pour l'élaboration de dispersions solides amorphes de quercétine. L'utilisation de CO₂ supercritique présente de nombreux avantages, tels que des conditions de préparation douces avec des températures relativement basses, un respect de l'environnement, des conditions de traitement contrôlables et une bonne reproductibilité. Il est alors capable de plastifier les polymères (Han et al., 2019 ; Tran et Park, 2021). Plusieurs matrices polymériques pharmaceutiquement acceptables (PEG, HPMC, PVP, PVA, etc.) sont étudiées pour déterminer quelles conditions du procédé de dispersion solide sous CO₂ supercritique ont le plus d'influence. Ainsi, les échantillons pré-mélangés sont alors placés et scellés dans le réacteur chauffé, où le CO₂ est pompé afin de générer la pression à l'intérieur. La pression (100-250 bar), la température (40-100 °C), la durée de l'opération ou temps de séjour (1-3 h), le ratio quercétine/polymère (1:9-2:3), sont alors variés. Un plan d'expérience est appliqué pour optimiser les propriétés d'usage des dispersions solides amorphes de quercétine sous CO₂ supercritique.

C'est dans un second temps que le chitosan est utilisé pour la dispersion solide sous CO₂ supercritique. Les caractéristiques physico-chimiques du chitosan sont tout d'abord appréhendées. Plusieurs lots de chitosan sont sélectionnés en fonction de leur poids moléculaire, leur degré d'acétylation (DA) ainsi que leur dispersion. Le DA moyen et surtout la dispersion des lots de chitosan sont mesurés et estimés à l'aide de l'électrophorèse capillaire (Thevarajah et al., 2017). Une courbe d'étalonnage a pu être réalisée grâce à des mesures de DAs moyens faites, préalablement à cette étude, en RMN en phase solide.

Les propriétés physico-chimiques et la stabilité physique des poudres obtenues sont alors étudiées. La caractérisation des propriétés physico-chimiques et de la stabilité physique des dispersions solides formulées est réalisée à l'aide notamment de méthodes d'analyse expérimentales telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (XRD) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La vitesse de dissolution des dispersions et l'activité antioxydante de la quercétine avant et après la dispersion, sont également mesurées.

Ce travail est cofinancé par l'initiative pluridisciplinaire " maîtrise des systèmes technologiques sûrs et durables " de l'Alliance Sorbonne Université.

MOTS-CLES DU THEME

Chaîne du solide, Intensification, Chimie pharmaceutique

MOTS-CLES LIBRE

Quercétine, Chitosan, Fluides supercritiques, Dispersion solide amorphe, Propriétés physico-chimiques.

RÉFÉRENCES

Alshehri, S., Imam, S. S., Altamimi, M. A., Hussain, A., Shakeel, F., Elzayat, E., . . . Alanazi, F. (2020). Enhanced dissolution of luteolin by solid dispersion prepared by different methods: physicochemical characterization and antioxidant activity. *Acs Omega*, 5(12), 6461-6471. doi:[10.1021/acsomega.9b04075](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04075)

El-Saber Batiha, G., Beshbishy, A. M., Ikram, M., Mulla, Z. S., Abd El-Hack, M. E., Taha, A. E., . . . Elewa, Y. H. A. (2020). The pharmacological activity, biochemical properties, and pharmacokinetics of the major natural polyphenolic flavonoid: Quercetin. *Foods*, 9(3). doi:[10.3390/foods9030374](https://doi.org/10.3390/foods9030374)

Han, F., Zhang, W., Wang, Y., Xi, Z. Y., Chen, L., Li, S. M., & Xu, L. (2019). Applying supercritical fluid technology to prepare ibuprofen solid dispersions with improved oral bioavailability. *Pharmaceutics*, 11(2). doi:[10.3390/pharmaceutics11020067](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11020067)

Thevarajah, J. J., Van Leeuwen, M. P., Cottet, H., Castignolles, P., & Gaborieau, M. (2017). Determination of the distributions of degrees of acetylation of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 40-48. doi:[10.1016/j.ijbiomac.2016.10.056](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.056)

Tran, P., & Park, J. S. (2021). Application of supercritical fluid technology for solid dispersion to enhance solubility and bioavailability of poorly water-soluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 610. doi:[10.1016/j.ijpharm.2021.121247](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121247)

Van Hecke, E., & Benali, M. (2022). Solid dispersions of quercetin-PEG matrices: Miscibility prediction, preparation and characterization. *Food Bioscience*, 49. doi:[10.1016/j.fbio.2022.101868](https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101868)

Caractérisation *in vitro* des propriétés mucoadhésives de comprimés en environnements stomacal et intestinal

Pauline TARLET^{1,2}, Marion QUAILLET¹, Stéphanie BRIANÇON², Sandrine BOURGEOIS², Vanessa BOURGEOUX¹ et Claire BORDES²

¹ Skyepharma Production SAS, France

² LAGEPP UMR 5007 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, France

p.tarlet@skyepharma.fr

RESUME

Depuis le début des années 1980, le développement de systèmes d'administration de médicaments mucoadhésifs a suscité un intérêt croissant. Les formes pharmaceutiques mucoadhésives peuvent être utilisées pour cibler des sites biologiques spécifiques, pour augmenter le temps de séjour du médicament sur un site de libération défini, ou pour accroître les interactions entre la forme pharmaceutique et les muqueuses, augmentant ainsi l'absorption de la substance active (par Kumar, A, et al. en 2020). L'objectif de cette étude est de développer des comprimés mucoadhésifs capables de cibler une région spécifique du tractus gastro-intestinal (GIT) et convenant comme système d'administration de médicaments. Ainsi, les propriétés mucoadhésives de comprimés composés de différents polymères ont été étudiées dans deux milieux modèles reproduisant respectivement l'environnement de l'estomac et de l'intestin. Plusieurs techniques de caractérisation des comprimés ont été utilisées et/ou développées pour déterminer leur temps de désintégration, leur indice de gonflement et leurs interactions avec la muqueuse en mesurant la force de détachement et le temps d'adhésion.

Le mécanisme de la mucoadhésion peut être décrit par la succession de deux étapes principales. Dans un premier temps, les comprimés s'hydratent et gonflent dans le milieu, et entrent en contact avec la muqueuse et le mucus. Dans un second temps, les polymères contenus dans le comprimé créent des liaisons non covalentes et leurs chaînes diffusent et s'interpénètrent avec les chaînes protéiques du mucus (par Khutoryanskiy, V.V. en 2011). Ainsi, la capacité d'hydratation, et donc de gonflement, est une propriété essentielle pour obtenir des propriétés d'adhésion satisfaisantes. Dans cette étude, les comprimés ont été produits par compression directe d'une formulation simple contenant 79% (m/m) de phosphate dicalcique, 20% (m/m) de polymère et 1% (m/m) de stéarate de magnésium. La capacité d'hydratation des comprimés a été évaluée par pesée avant et après immersion de ces derniers dans le milieu gastrique ou intestinal à $37\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Les propriétés mucoadhésives de ces mêmes comprimés ont été caractérisées *in vitro* grâce à la mise en place de deux tests. Le premier test mesure la force nécessaire au détachement du comprimé sur la muqueuse. Dans le but de limiter la variabilité associée aux modèles *ex vivo* et à leur préparation (muqueuse fraîche, nettoyée ou congelée), un modèle de mucus synthétique a été préparé en mélangeant 4,5% (m/m) de mucines et 2% (m/m) d'agar. Ce modèle de mucus avait déjà été utilisé par Müller, L, et al. en 2022. Le texturomètre TX-700 (Lamy Rheology Instrument, France) a été utilisé pour mesurer la force nécessaire pour rompre l'adhésion entre un comprimé et le gel de mucines. L'appareil a été paramétré pour effectuer le cycle suivant : la sonde est abaissée à une vitesse de $1,0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à mettre le comprimé en contact avec le gel de mucines, le contact est maintenu à une force de 0,35 N et pendant une durée de 180 s. Le système 'sonde + comprimé' remonte ensuite à une vitesse de $1,0\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La force est mesurée en fonction de la distance à la surface du gel de mucine. La mesure a été répétée 3 fois pour chaque condition.

Le second test évalue le temps de rétention du comprimé sur la muqueuse. Pour réaliser ce test, les parois d'un bécher ont été recouvertes du même type de gel de mucines contenant une proportion d'agar (2% (m/m)) plus importante que le gel utilisé dans le test précédent afin d'avoir un gel plus fort capable de se maintenir sur les parois du bécher. Ensuite, des comprimés pré-hydratés (10 min dans le milieu choisi) ont été placés sur le gel. 900 mL du milieu correspondant ont été ajoutés dans le bécher, à 37°C . Une agitation mécanique a été maintenue à 80 tr/min jusqu'à ce que le comprimé se détache du gel. Le système est contrôlé visuellement pour déterminer le temps d'adhésion du comprimé au gel de mucines. La mesure a été répétée 3 fois pour chaque condition. Contrairement au premier test qui soumet l'adhésion à des forces de traction, dans ce second test, l'adhésion est soumise à des forces de cisaillement, plus représentatives des forces se produisant par exemple dans l'estomac.

L'étude a permis de mettre au point des méthodes de caractérisation des propriétés mucoadhésives de comprimés et d'identifier les polymères les plus intéressants pour que le comprimé adhère aux muqueuses. Les polymères réticulés présentent des valeurs d'adhésion plus faibles que des polymères analogues ayant une flexibilité de chaînes plus importante (non réticulés). De plus, l'étude a montré que les polymères présentant un nombre important de groupes donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène présentent de bonnes propriétés mucoadhésives. Enfin, le caractère gélifiant des comprimés, plus que leur capacité de gonflement, semble être un paramètre clé pour obtenir une bonne adhésion des comprimés.

CONCLUSION

Cette étude permet de mettre en évidence les propriétés mucoadhésives de comprimés constitués de différents polymères largement utilisés dans les applications pharmaceutiques. Elle permet également d'en apprendre davantage sur les mécanismes de mucoadhésion et les interactions polymères-mucines, ainsi que sur l'impact du pH sur ce phénomène complexe.

MOTS-CLES DU THEME

Formulation galénique, chimie pharmaceutique.

MOTS-CLES LIBRES

Mucoadhésion, compression, libération spécifique, ciblage estomac, ciblage intestin.

TABLEAUX

Tableau 1. Caractérisation de l'adhésion des comprimés dans l'estomac (pH 1,2) et l'intestin (pH 6,4)

Polymère	Gonflement à 10min (%)	Force de détachement (N)	Travail d'adhésion (N.mm)	Temps d'adhésion (h)
Sans polymère	7,5% ± 5.1%	0,26 ± 0.05	204 ± 43	0 -
Polymère A	55,6% ± 2.35%	1,65 ± 0.33	839 ± 121	8 -
Polymère B	56,5% ± 2.48%	1,73 ± 0.19	1356 ± 117	0,93 ± 0.73
Polymère C	34,1% ± 6.47%	0,47 ± 0.19	376 ± 88	0,04 ± 0.03
Polymère D	32,6% ± 5.25%	0,33 ± 0.08	305 ± 20	0,03 ± 0.02
Polymère E	9,3% ± 0.11%	0,16 ± 0.09	125 ± 17	0 -
Polymère F		1,44 ± 0.18	1189 ± 133	5,6 ± 4.2

Polymère	Gonflement à 10min (%)	Force de détachement (N)	Travail d'adhésion (N.mm)	Temps d'adhésion (h)
Sans polymère	8,2% ± 2.0%	0,15 ± 0,10	72 ± 19	0 -
Polymère A	45,5% ± 11.3%	1,46 ± 0,15	642 ± 147	5,6 ± 4.2
Polymère B	45,7% ± 6.2%	1,91 ± 0,48	1123 ± 435	6,0 ± 3.5
Polymère C	31,1% ± 2.6%	0,44 ± 0,03	211 ± 72	0,2 ± 0.1
Polymère D	36,3% ± 4.1%	0,64 ± 0,63	259 ± 142	0,4 ± 0.3
Polymère E	14,0% ± 0.5%	0,36 ± 0,37	162 ± 111	0 -
Polymère F		1,89 ± 0,32	1450 ± 173	8 -

RÉFÉRENCES

Kumar, A., Naik, P. K., Pradhan, D., Ghosh, G. and Rath, G., 2020, Mucoadhesive formulations: innovations, merits, drawbacks, and future outlook, *Pharmaceutical Development and Technology*. 25, 797-814.

Müller, L., Rosenbaum, C., Krause, J. and Weitschies, W., 2022, Characterization of an In Vitro/Ex Vivo Mucoadhesiveness Measurement Method of PVA Films, *Polymers*. 14, 5146.

Khutoryanskiy, V. V., 2011, Advances in Mucoadhesion and Mucoadhesive Polymers, *Macromol. Biosci*. 11, 748-764.

Etude de la consommation d'oxygène pour évaluer l'impact du stress hydrodynamique sur la lignée cellulaire aviaire DuckCelt®-T17 cultivée en bioréacteur

Valentine TINGAUD¹, Philippe LAWTON¹, Claudia COGNE¹, Elisabeth ERRAZURIZ², Claire BORDES¹

¹Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et Génie Pharmaceutique, Université C. Bernard Lyon 1, France

² Centre d'Imagerie Quantitative Lyon-Est, Faculté de Médecine Lyon Est, France

claire.bordes@univ-lyon1.fr

RESUME

La récente lignée de cellules aviaires en suspension DuckCelt®-T17 a été étudiée à petites échelles pour la production d'un vaccin vivant atténué contre le métapneumovirus (hMPV)/virus respiratoire syncytial (RSV) et le virus de la grippe (Petiot, 2018 ; Chupin, 2021). Dans cette étude, nous nous intéressons à la culture de ces cellules en bioréacteur 3L à des fins de transposition d'échelle car il y a peu d'informations dans la littérature concernant ces aspects (Tingaud, 2023).

Les cellules animales sont sensibles au cisaillement, qu'il soit causé par l'agitation ou l'aération, ce qui peut entraîner des problèmes lors de l'extrapolation de bioprocédés (Nienow, 2015). Le taux de consommation d'oxygène (OUR, Oxygen Uptake Rate) est connu pour être un indicateur de l'état de stress des cellules provoqué par les conditions hydrodynamiques générées par l'agitation et/ou l'aération dans les bioréacteurs (Garcia-Ochoa, 2015). Dans un contexte de scale-up du procédé de culture des cellules DuckCelt®-T17, nous avons étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la croissance, la consommation en oxygène et le profil métabolique des cellules cultivées en bioréacteur de 3L. La vitesse d'agitation a été variée de 100 à 750 tr/min pour générer une large gamme de vitesse de cisaillement et identifier la gamme supportée par les cellules. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à petite échelle (en flacons de culture).

La concentration en oxygène dissous a été mesurée en continu pendant la culture, d'une durée de 11 jours. L'équation bilan de l'oxygène en phase liquide dans le bioréacteur permet de déterminer l'OUR. La vitesse spécifique de consommation d'oxygène q_{O_2} est obtenue à partir des mesures d'OUR et de la détermination du nombre de cellules réalisée quotidiennement dans le bioréacteur. Dans nos conditions d'aération, des mesures de $k_L a$ ont montré qu'il n'y a pas de limitation en oxygène et ce, quelle que soit la vitesse d'agitation appliquée.

Les résultats en termes de consommation d'oxygène ont montré que les cellules DuckCelt®-T17 sont très sensibles aux conditions hydrodynamiques, avec un changement de comportement dès 200 tr/min, soit des vitesses de cisaillement moyenne et maximale de 70 et 310 s^{-1} , respectivement (Fig. 1). La q_{O_2} reste stable jusqu'à 200-300 tr/min puis diminue indiquant un stress hydrodynamique des cellules. A 750 tr/min, les contraintes hydrodynamiques sont telles que les cellules endommagées consomment très peu d'oxygène. Les cellules ont été observées pendant la culture par microscopie électronique à transmission afin de voir si le stress hydrodynamique influence leur morphologie. Initialement, les cellules sont rondes et de taille moyenne d'environ 15 μm . L'augmentation importante du nombre de vacuoles indique des cellules en mauvais état physiologique pour des vitesses d'agitation supérieures à 200 tr/min (Fig. 1). Ces résultats confirment ceux précédemment observés concernant la consommation d' O_2 . Par contre, nous n'avons observé que de légères différences en faisant varier l'agitation que ce soit pour la cinétique de croissance ou les profils des nutriments (glucose, glutamine) et des métabolites (lactate, ammonium).

La méthode de suivi du stress hydrodynamique de cellules animales par la détermination de l'OUR est donc très intéressante, car elle est très sensible comparée aux autres caractéristiques des cellules (croissance, profil métabolique). Nos résultats indiquent que les critères de transposition d'échelle à privilégier pour le procédé de culture des cellules DuckCelt®-T17 seraient le cisaillement et/ou la vitesse en bout de pale. D'autres expériences doivent être réalisées en bioréacteur pour étudier l'effet de la sensibilité au cisaillement des cellules DuckCelt®-T17 sur l'efficacité de leur production de virus.

MOTS-CLE DU THEME

Biotechnologies.

MOTS-CLES LIBRES

Culture cellulaire, bioprocédés, consommation d'oxygène, cellules DuckCelt®-T17.

FIGURE

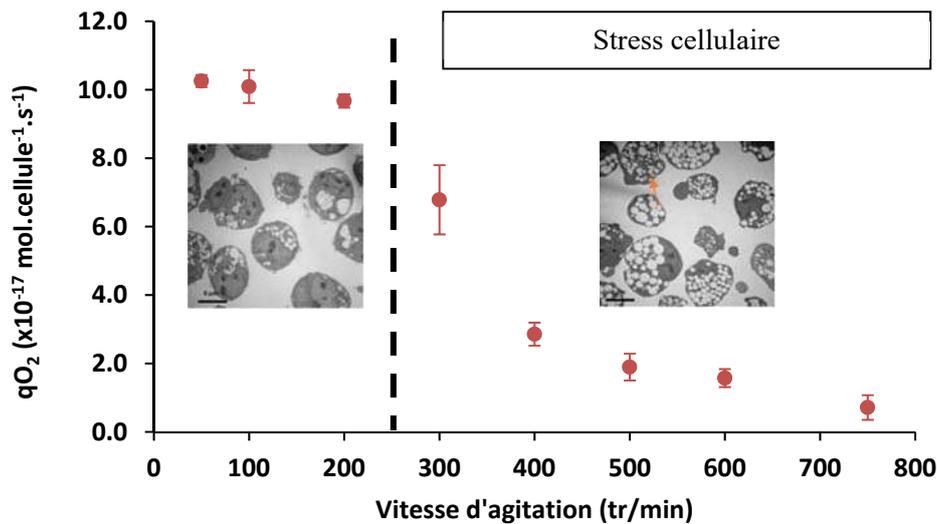


Fig. 1. Vitesse spécifique de consommation d'oxygène q_{O_2} mesurée pendant la phase exponentielle de croissance en bioréacteur 3L en fonction de la vitesse d'agitation. Les résultats sont présentés sous forme de moyenne \pm SEM (n=3).

REFERENCES

- Petiot, E., Proust, A., Traversier A., *et al.*, 2018, Influenza viruses production: Evaluation of a novel avian cell line DuckCelt®-T17, *Vaccine*, 36(22):3101-11, DOI: [10.1016/j.vaccine.2017.03.102](https://doi.org/10.1016/j.vaccine.2017.03.102)
- Chupin, C., Pizzorno, A., Traversier, A., *et al.*, 2021, Avian Cell Line DuckCelt®-T17 Is an Efficient Production System for Live-Attenuated Human Metapneumovirus Vaccine Candidate Metavac®, *Vaccines*, 9(10):1190, DOI: [10.3390/vaccines9101190](https://doi.org/10.3390/vaccines9101190)
- Garcia-Ochoa, F., Escobar, S., Gomez, E., 2015, Specific oxygen uptake rate as indicator of cell response of *R. erythropolis* cultures to shear effects, *Chem. Eng. Sci.*, 122:491-9, DOI: [10.1016/j.ces.2014.10.016](https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.10.016)
- Tingaud, V., Bordes C, Al Mouazen E., *et al.*, 2023, Experimental studies from shake flasks to 3 L stirred tank bioreactor of nutrients and oxygen supply conditions to improve the growth of the avian cell line DuckCelt®-T17. *J Biol Eng*, 17(1):31, DOI: [10.1186/s13036-023-00349-5](https://doi.org/10.1186/s13036-023-00349-5)
- Nienow, A.W., 2015, *Mass Transfer and Mixing Across the Scales in Animal Cell Culture*. Animal Cell Culture (Cell Engineering; vol. 9), Springer International Publishing, 137-67, DOI: [10.1007/978-3-319-10320-4_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-10320-4_5)

Optimisation de la filtration tangentielle pour la concentration et diafiltration d'une suspension de liposomes obtenue par nanopréciptation

Laurie TREMOUILLE¹, Julien BERNARD², François GANACHAUD² et Catherine CHARCOSSET¹

¹Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, France

²Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA, France

laurie.tremouille@univ-lyon1.fr

RESUME

Les liposomes sont des vésicules constituées de bicouches de phospholipides favorisant l'encapsulation de principes actifs lipophiles et/ou hydrophiles (*Eloy et al. 2014*). Leurs propriétés et leur structure font d'eux des systèmes de choix pour la libération contrôlée de substances actives. Il existe en effet diverses formulations commerciales telles que AbisomeTM et DoxilTM (*Allen and Cullis 2013*). La préparation des liposomes se réalise, entre autres, par injection d'éthanol (nanopréciptation), par extrusion d'un film lipidique ou encore par évaporation en phase inverse. Dans notre étude, la nanopréciptation a été sélectionnée car elle est relativement simple et permet une production à grande échelle. La méthode implique la dilution du lipide dans de l'éthanol. Cette phase organique est ensuite ajoutée à une phase aqueuse permettant la précipitation des molécules lipidiques pour former les liposomes (*Charcosset et al. 2015*).

Les suspensions de liposomes ou de nanoparticules obtenues par nanopréciptation (*Ganachaud and Katz 2005*) sont typiquement diluées et nécessitent donc d'être concentrées et diafiltrées par ultrafiltration. En outre, il est important de changer le milieu dans lequel les liposomes se trouvent (diafiltration) afin d'éliminer le solvant. Lors de la filtration tangentielle, le flux d'alimentation circule parallèlement à la surface de la membrane. La différence de pression de part et d'autre de la membrane, i.e. la pression transmembranaire (PTM), est la force motrice de séparation (Fig.1). L'écoulement tangentiel entraîne les particules retenues à la surface de la membrane, ce qui limite l'accumulation de particules sur la membrane et permet d'obtenir un flux plus élevé (*Agrawa et al. 2023*).

L'objectif de notre étude est l'optimisation d'un procédé de filtration tangentielle pour concentrer et diafiltrer une suspension de liposomes obtenues par nanopréciptation, i.e. une maximisation du débit de traitement des solides. Plusieurs paramètres du procédé doivent être optimisés. Tout d'abord, il est important de déterminer la PTM de travail. Lors de l'étape de concentration, il est nécessaire d'ajuster le facteur de concentration de façon optimale. En effet, il y a une valeur de concentration optimale à obtenir avant de réaliser la diafiltration, ce qui permet de minimiser la surface membranaire et le temps de procédé. Il est important de réduire le nombre de diavolumes de tampon nécessaire (*Pansare et al. 2017*). Le nettoyage de la membrane est également une étape cruciale de la filtration. L'efficacité de ce nettoyage est déterminée en comparant la perméabilité à l'eau de la membrane avant et après lavage (*Pansare et al. 2017*).

Lors de nos expériences d'optimisation, nous avons utilisé un pilote de filtration Sartoflow Smart et des cassettes de filtration Sartocon 200 (Sartorius). Deux seuils de coupure de 100 et 300kDa ont été testés. La formulation de liposomes choisie est composée de DSPC (distearoylphosphatidylcholine), d'eau et d'éthanol pur (*Charcosset et al. 2015*). Les liposomes formés ont été caractérisés par diffusion dynamique de la lumière (DLS) qui permet d'obtenir la taille moyenne des liposomes en suspension (Fig. 2). Lors de la diafiltration, la concentration en éthanol a été suivie par réfractométrie. Le lavage de la membrane a été réalisée avec des solutions d'hydroxyde de sodium.

RESULTATS

La technique de nanopréciptation et la formulation sélectionnée ont permis d'obtenir une suspension monodisperse de liposomes avec une taille moyenne d'environ 150 nm et un indice de polydispersité proche de 0,1 (Fig. 1). Lors de la filtration tangentielle de cette suspension, nous avons mis en évidence que le flux de perméat augmente linéairement en fonction de la PTM, en raison de la force motrice plus élevée de part et d'autre de la membrane. Cette linéarité se poursuit jusqu'à un point de courbure qui correspond à la PTM

optimale. Lors l'étape de concentration, le débit de perméat diminue avec l'augmentation de la concentration en liposomes. Lorsqu'un facteur de concentration suffisant est obtenu, la diafiltration peut être réalisée. Au cours de la diafiltration, le volume de suspension à traiter et la concentration en liposomes restent constants. Les mesures de concentration résiduelle en éthanol permettent de déterminer un nombre de diavolumes optimal afin d'éliminer l'éthanol de la suspension de liposomes. Par ailleurs, nous avons montré que les lavages avec des solutions d'hydroxyde de sodium permettent de récupérer la perméabilité initiale de la membrane.

Une telle étude d'optimisation au laboratoire est importante afin de pouvoir permettre une mise à l'échelle, qui puisse être implémentée dans une chaîne de production industrielle en réduisant les coûts économiques et énergétiques.

MOTS-CLES DU THEME

Chimie pharmaceutique, biotechnologies, intensification et miniaturisation

MOTS-CLES LIBRES

Optimisation, Filtration tangentielle, Liposomes

FIGURES

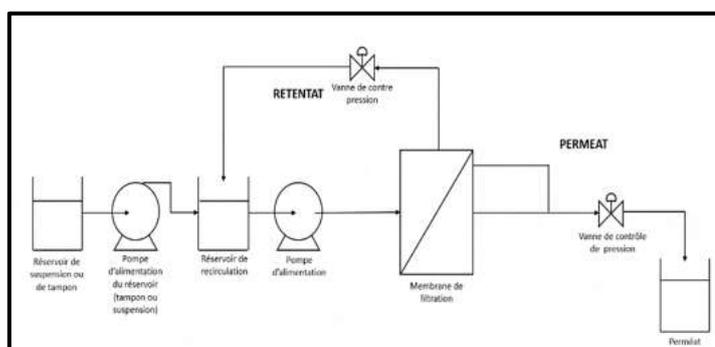


Figure 1 : Schéma procédé de la filtration tangentielle

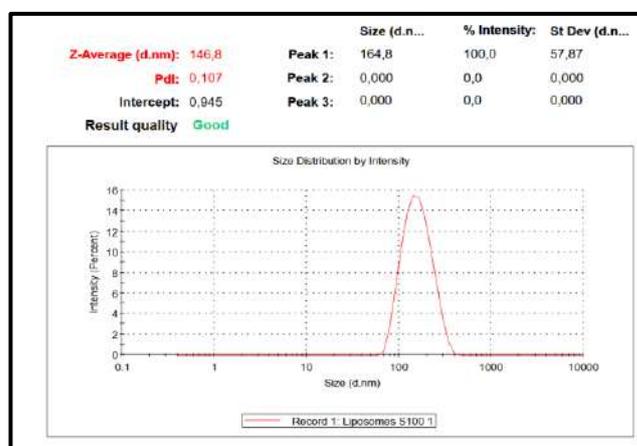


Figure 2: Résultats DLS d'une suspension de liposomes DPSC dans de l'éthanol

Remerciement : Ce projet a obtenu le soutien financier du CNRS à travers les programmes interdisciplinaires de la MITI à travers son programme de recherche exploratoire

REFERENCES

- Agrawa P., Wilkstein K., Guinn E., McKensie M., Carolina I. Martinez S., & Saylae J.. (2023). A Review of Tangential Flow Filtration: Process Development and Applications in the Pharmaceutical Industry, *Organic Process Research & Development* 27 (4), 571-591 <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.2c00291>
- Allen, T. M., & Cullis, P. R. (2013). Liposomal drug delivery systems : From concept to clinical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(1), 36-48. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.037>
- Charcosset, C., Juban, A., Valour, J., Urbaniak, S., & Fessi, H. (2015). Preparation of liposomes at large scale using the ethanol injection method : Effect of scale-up and injection devices. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 508-515. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.09.008>
- Eloy, J. O., De Souza, M. C., Petrilli, R., Barcellos, J. P. A., Lee, R. J., & Marchetti, J. M. (2014). Liposomes as carriers of hydrophilic small molecule drugs : Strategies to enhance encapsulation and delivery. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 123, 345-363. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.09.029>
- Ganachaud, F., & Katz J. L. (2005) Nanoparticles and nanocapsules created using the Ouzo effect: spontaneous emulsification as an alternative to ultrasonic and high-shear devices, *ChemPhysChem*, 6, 209-216. <https://doi.org/10.1002/cphc.200400527>
- Pansare, V. J., Tien, D., Thoniyot, P., & Prud'homme, R. K. (2017). Ultrafiltration of nanoparticle colloids. *Journal of Membrane Science*, 538, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.041>

Importance de l'étude des équilibres solide-vapeur lors du développement d'un solide actif pharmaceutique.

Yohann CARTIGNY¹

¹Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, SMS, UR 3233, France

2

yohann.cartigny@univ-rouen.fr

RESUME

Lors de l'élaboration et du stockage d'un solide cristallin, celui-ci est en interaction permanente avec la phase gazeuse environnante. En fonction de l'interaction chimique entre le solide et le gaz, les propriétés de ces solides peuvent être profondément altérées. En particulier, la formation d'hydrates (c'est-à-dire l'insertion de molécules d'eau ou de solvant dans la structure cristalline) peut conduire à un changement significatif des propriétés physico-chimiques du composé telles que la solubilité, la vitesse de dissolution, la stabilité chimique, le compactage (Morris, 2001). Par conséquent, l'étude de l'équilibre solide/vapeur est une étape clé vers la caractérisation complète du comportement d'un solide cible tel qu'un candidat à la formulation d'un médicament.

Les investigations menées dans notre laboratoire à travers des techniques expérimentales dédiées à l'étude des équilibres solide/vapeur (sorption dynamique et statique de vapeur (DVS), diffraction des rayons X sur monocristaux, sur poudre, par une analyse *in situ* en solution (Coquerel 2012) ou dans une atmosphère à humidité contrôlée (figure 1), microscopie à température et/ou humidité variable, analyses thermiques), renseignent sur

- la caractérisation de la nature thermodynamique des hydrates : stœchiométrique ou non stœchiométrique (respectivement quantité d'eau fixe ou variable au sein de la structure cristalline)
- les intérêts de la solvatation à l'état solide pour mettre en place des procédés de discrimination à l'état solide (contexte d'énantioséparation par un démarche de type « diagramme de phases »)
- l'accès à de nouvelles phases originales hydratées ou anhydres, menant à de dépôts de brevets de nouvelles formes solides pharmaceutiquement actives (Descamps 2008)
- la proposition de mécanismes d'hydratation/déshydratation à l'échelle moléculaire pour comprendre l'évolution des solides au cours de leur stockage. (Renou 2009)
- la corrélation entre le niveau d'hydratation/solvatation d'un solide et ses propriétés physiques. les voies d'obtention de nouvelles formes solides (an)hydratées en gérant la pression partielle de l'eau environnante (Lemerrier 2023),
- la corrélation entre le niveau d'hydratation d'un solide et ses propriétés physiques (Harfouche 2020).

Le but de cette présentation est de décrire quelques exemples issus de nos études menées sur les Actifs pharmaceutiques. Il mettra en évidence la pertinence de l'étude des équilibres solide/vapeur et de la physico-chimie des hydrates pour produire de nouvelles phases solides ou pour prédire le comportement des solides en interaction avec les molécules d'eau sous forme vapeur.

MOTS-CLES DU THEME

Chimie pharmaceutique, Chaîne du solide

MOTS-CLES LIBRES

Hydratation, solvatation à l'état solide

FIGURES

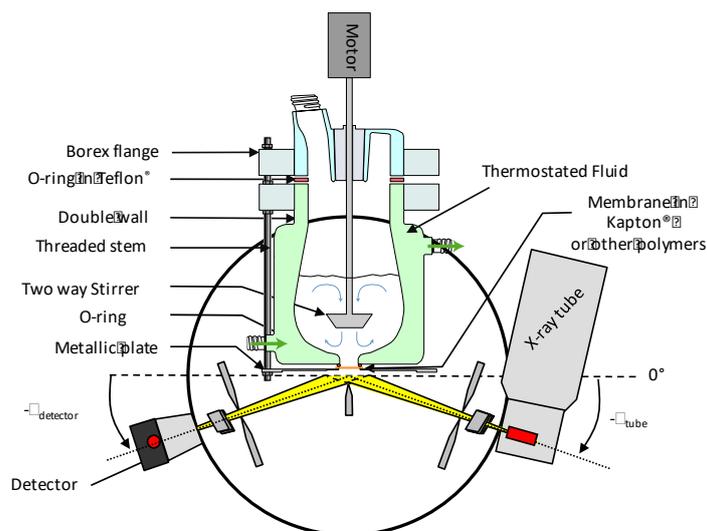


Fig. 1 Vue schématique du diffractomètre à rayons X pour analyse *in situ* (InSituX®)

REFERENCES

- G. Descamps , Y. Amharar , Y. Cartigny , G. Coquerel, France, Patent n° : EP2324040A1. 2008
- Morris, K. R., Griesser, U. J., Eckhardt, C. J., Stowell, J. G. 2001 *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 48, 91
- G. Coquerel, M. Sanselme, A. Lafontaine, Method and measuring scattering of X-rays, its applications and implementation device, 2012, WO2012/136921 A1
- A. Lemerrier , N. Couvrat, Y. Cartigny , M. Sanselme , Y. Corvis , P. Espeau, G. Coquerel *Pharmaceutics*, 2023, 15 (6), pp.1694.
- Renou, L.; Coste, S.; Cartigny, Y.; Petit, M.-N.; Vincent, C.; Schneider, J.-M.; Coquerel, G., *Crystal Growth & Design* 2009, 9, (9), 3918-27
- Harfouche L , Couvrat N., Sanselme M, Brandel C., Cartigny Y. et al., *Crystal Growth & Design*, 2020, 20 (6), pp.3842-3850.

Développement de nanoparticules lipidiques par homogénéisation haute pression pour améliorer la biodisponibilité orale d'un antitumoral peu soluble

Oksana LEMASSON¹, Stéphanie BRIANCON¹, Vanessa BOURGEAUX² et Sandrine BOURGEOIS¹

¹LAGEPP UMR 5007, Université Claude Bernard Lyon 1, France

²Skyepharma Production SAS, France

oksana.lemasson@univ-lyon1.fr

RESUME

Les traitements antitumoraux sont couramment administrés par voie intraveineuse car ils garantissent une meilleure efficacité que la voie orale, souvent inefficace. En effet, la plupart de ces principes actifs sont peu solubles dans l'eau, peu perméables à travers la barrière intestinale et sont soumis à un métabolisme enzymatique et hépatique important (par Nasirizadeh, S, et al. en 2020). Compte tenu de ces problèmes, l'encapsulation de principes actifs antitumoraux peu solubles dans des nanoparticules lipidiques est devenue une stratégie innovante pour améliorer leur biodisponibilité par voie orale et limiter les effets secondaires associés (par Sciolo, Montoto, S, et al. en 2020). L'objectif de cette étude était de développer des nanoparticules lipidiques de types SLN (Solid Lipid Nanoparticles) et NLC (Nanostructured Lipid Carriers), chargées d'une molécule antitumorale (appelée « API-X » pour raisons de confidentialité), afin de les incorporer dans une forme orale solide. Le principe actif sélectionné appartient à la classe IV du système de bioclassification (BCS), c'est-à-dire une molécule faiblement soluble dans l'eau et faiblement perméable à travers la barrière intestinale. Ces types de nanoparticules lipidiques ont l'avantage d'être produites par microfluidisation (technique d'homogénéisation à haute pression), un procédé écologique sans solvant et facile à mettre à l'échelle (par Ganesan, P, et al. en 2018 et par Dumont, C, et al. en 2019).

Les caractéristiques granulométriques des nanoparticules avec ou sans principe actif étaient satisfaisantes, avec des diamètres moyens inférieurs à 160 nm et des index de polydispersité inférieurs à 0.2 (Tableau 1). L'ajout d'un lipide liquide pour les formulations NLC n'a pas eu d'impact significatif sur la taille, la forme ou le profil de libération des nanoparticules en milieu digestif. La forte hydrophobie de l'API-X ($\log P > 5$) pourrait expliquer pourquoi aucun relargage du principe actif n'est quantifiable par HPLC, dans la limite de détection ($< 1 \mu\text{g/g}$), permettant un excellent rendement d'encapsulation. De plus, les suspensions de nanoparticules lipidiques ont démontré une stabilité à long terme (> 100 jours) en termes de taille et d'efficacité d'encapsulation.

En milieux digestifs simulés, et notamment en milieu gastrique, les SLN avec API-X étaient stables pendant l'étude de dispersion (2h). Dans des conditions intestinales à jeun, la taille des particules a légèrement augmenté mais reste acceptable. Cependant, une augmentation significative de la taille a été observée immédiatement après la dispersion dans le liquide intestinal nourri, et a continué à croître jusqu'à sa stabilisation après 4h. Cette agrégation des particules pourrait être due à la quantité importante de phospholipides et de sels biliaires dans le milieu intestinal nourri, conduisant à leur adsorption sur la surface des nanoparticules (Fig. 1). Cependant, cette augmentation de la taille des particules pourrait ne pas être un obstacle pour l'étude du profil de libération du principe actif.

En guise d'étude préliminaire de culture cellulaire, la viabilité des cellules Caco-2 a été explorée alors qu'elles étaient en contact avec des SLN et des NLC sans actif. Pendant les 24 heures d'incubation, aucune des deux formulations n'a eu d'effet négatif sur la viabilité des cellules intestinales. De plus, les concentrations de particules n'ont pas eu d'impact sur la survie cellulaire.

En conclusion, le procédé de fabrication éco-respectueux d'homogénéisation haute pression a permis la formation de SLN et de NLC avec et sans principe actif dont la taille des particules est inférieure à 200 nm et dont l'efficacité d'encapsulation est élevée. L'ajout d'un lipide liquide pour les formulations NLC n'a pas eu d'impact significatif sur la taille des nanoparticules. La formulation SLN était stable dans le liquide gastro-intestinal à jeun mais a montré une agrégation lorsqu'elle était incubée dans un milieu intestinal nourri. A l'avenir, la stabilité des NLC et les profils de libération des deux formules doivent être étudiés. Enfin, l'étude de cytotoxicité a confirmé que les nanoparticules lipidiques sans actif sont parfaitement biocompatibles, ce qui est encourageant pour l'étude d'absorption cellulaire à venir.

MOTS-CLES DU THEME

Formulation galénique, chimie pharmaceutique

MOTS-CLES LIBRES

Nanoparticules lipidiques, homogénéisation haute pression, principe actif peu soluble, biodisponibilité orale

FIGURES

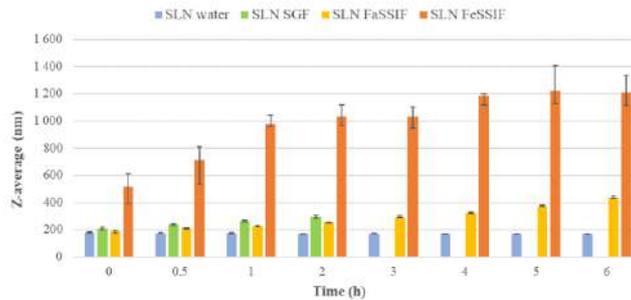


Fig. 1. Impact des milieux digestifs simulés sur le diamètre moyen des SLN (n=3), moyenne \pm écart-type

TABLEAUX

Tableau 1. Caractéristiques des SLN (n=6) et NLC (n=5) avec et sans API-X, moyenne \pm écart-type.

Formules de nanoparticules lipidiques		Diamètre moyen (nm)	Index de polydispersité	Efficacité d'encapsulation (%)
SLN	Sans actif	153 \pm 20	0.180 \pm 0.014	/
SLN	Avec actif	135 \pm 3	0.155 \pm 0.025	100
NLC	Sans actif	142 \pm 25	0.179 \pm 0.039	/
NLC	Avec actif	150 \pm 23	0.207 \pm 0.039	100

RÉFÉRENCES

Nasirizadeh, S., et al. Solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers in oral cancer drug delivery. *Drug Deliv Sci Technol.* 55, 101458 (2020).

Scioli Montoto, S., et al. Solid lipid nanoparticles for drug delivery: pharmacological and biopharmaceutical aspects. *Front Mol Biosci.* 7,587997 (2020).

Ganesan, P., et al. Microfluidization trends in the development of nanodelivery systems and applications in chronic disease treatments. *Int J Nanomed.* 13, 6109-21 (2018).

Dumont, C., et al. In vitro evaluation of solid lipid nanoparticles: ability to encapsulate, release and ensure effective protection of peptides in the gastrointestinal tract. *Int J Pharm.* 565, 409-418 (2019).

Simultaneous 2-phase PIV measurements of particle-laden flow in a stirred tank used for mesenchymal stem cells MSCs culturing

Mohamad MADANI¹, Sébastien CALVO¹ et Dominique TOYE¹

¹Département de Chemical Engineering, Université de Liège, Belgique

m.madani@uliege.be

INTRODUCTION

In a mechanical agitating system designed to expand Mesenchymal Stem cells MSCs, a hydrodynamic assessment of the domain is critical for such a process. The system is comprised of a stirred tank that suspends microcarriers essential for MSCs growth as the latter are anchorage dependent and nutrients mass transfer. Thus, the cells are subjected to a variety of stresses and interactions inside the medium. Evaluating such physics allows a better understanding of the liquid-solid and solid-solid interactions that affect the cells, i.e. how the solid phase influences the liquid phase and vice versa. PIV stands as a key-player among the non-intrusive techniques that are capable of providing information for modelling the system, namely velocities and their fluctuations. In this study, a 2-camera 2-D PIV apparatus is set to characterize the 2-phase flow inside the stirred tank, operating at full homogeneous suspension speed $N=150$ rpm and for particles loading of $\alpha_s=0.5$ v% of size $168 \mu\text{m}$ in diameter and density ratio liquid-to-solid $\rho_L/\rho_S \approx 0.96$.

MATERIALS AND METHOD

In this work, the system comprised of PMMA particles (Cospheric) of $d_p=168 \mu\text{m}$ diameter size and $\rho_S=1185 \text{ kg/m}^3$ density and Ammonium Thiocyanate NH_4SCN solution of 61 wt% corresponding to $\rho_L=1139.2 \pm 0.1 \text{ kg/m}^3$ density and $\mu_L=1.94 \pm 0.01 \text{ mPa.s}$. The solid-liquid system is refractive index matched (RIM) for $\text{RI}=1.491 \pm 0.005$ at $T \approx 22-23 \text{ }^\circ\text{C}$, with no signs of water absorption. The matching of both phases' indices is highly necessary for PIV system to avoid perturbances on the laser sheet. The particle volume fractions reached up to $\alpha_s=0.5$ v% corresponding to an average number of particles of 1.34M, which is on the limit for image quality – despite the RIM. That being said, the PIV set-up shown in fig.1 (left) is constituted of two cameras mounted with an orange filter of a 570 nm cut-off and a green one of 530 nm cut-off for liquid and solids phases respectively. The two cameras are oriented with a prism and capture the same domain illuminated by a laser sheet which is a double pulse laser of 532 nm operating at 50 mJ. Whereas the reactor presented in fig.1 (right) used for the experiments is made of borosilicate glass with a hemispherical bottom shape and comprised of a 3-blade-axial down-pumping HTPGD impeller. As for geometrical concerns, it was operated with $C/T=D/T=0.5$ where C is the off-bottom clearance, D is impeller diameter and T is the tank diameter with $T=0.12\text{m}$. The working volume was $V=0.7 \text{ L}$ corresponding to a liquid height of $H=0.082 \text{ m}$ ($H/T=0.68$). This configuration was chosen to mimic as closely as possible recent studies performing MSC cultures (Sion C, 2021). The synchronized images taken are processed on Dantec Dynamics and then MATLAB for analysis.

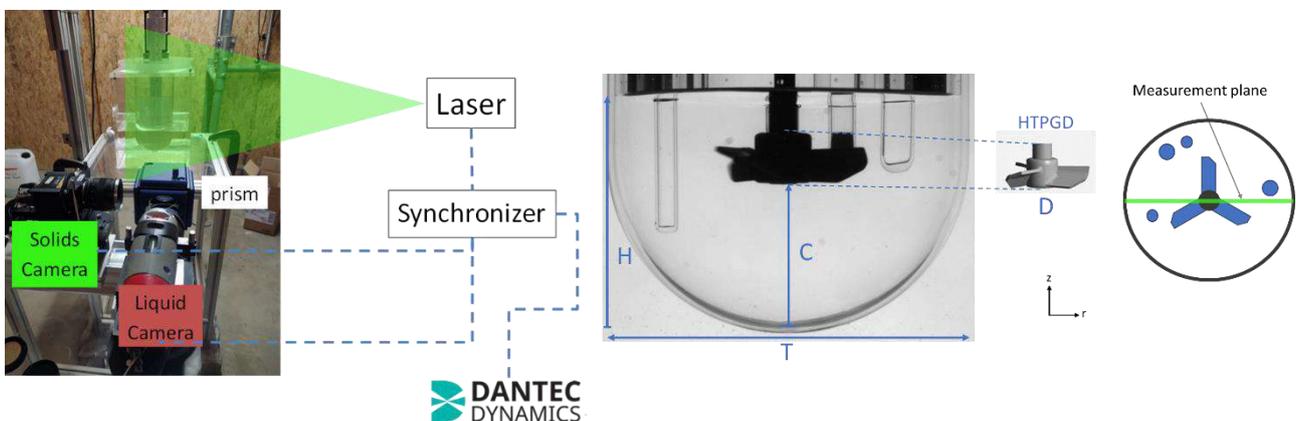


Fig. 1. Left: PIV Set-Up. Right: Geometrical configuration of the STR

RESULTS AND DISCUSSION

After recording 1000 images sets to ensure convergence of average values, it is important to pretreat the raw images before obtaining velocity maps to eliminate the noise generated by particles addition. Then, with the aid of PIVlab tool, the instantaneous velocities for each phase are evaluated with a final window of 32x32 pixel² with 50% overlap, a spatial resolution of 1.1 mm and a time resolution of 2.5 ms. Finally, these instantaneous velocities, of which an instant snapshot is shown in fig. 2, are postprocessed to account for relative velocities at each local position in the domain since measurements of both phases were achieved at the same spatiotemporal layout. Hence, such computations would allow the estimation of the equation of motion for spherical particles with the assumptions of an unsteady and nonuniform flow field to be considered (Hinze J.O, 1975). The equation of single particle per unit volume is thus shown in eq.1. to be multiplied by the particle number density (to account for $\alpha_s = 0.5$ v% in this case). From left to right, it is composed of particle inertia, fluid pressure gradient, virtual added mass, lift, drag and finally the combination of gravity and buoyancy forces. This scalar approximation was also approached by Montante G, 2012 for 0.2 v% particle content. Only the two main dominant terms are shown in fig.3 along the axial axis z for simplicity. The drag force is one order of magnitude higher than the lift force, added mass and particle inertia which are considered insignificant. It is dominant in the impeller discharge region and near the wall where higher relative velocities appear. Whereas the fluid pressure gradient term is one order of magnitude higher than the drag force. Obviously, in the impeller discharge area where fluid accelerates, high positive values are noticed in contrast with the region on top of the impeller (adverse). In addition, it is worth mentioning that eq.1 lacks the account of wall interactions and turbulent dispersion forces that further contribute to the force balance.

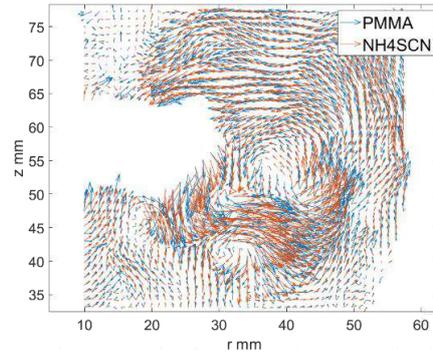


Fig. 2. Superimposed instantaneous velocities of both phases. PMMA: particles, NH4SCN: Liquid

$$-\rho_P \cdot \frac{dU_P}{dt} + \rho_L \cdot \frac{DU_L}{Dt} - \rho_L \cdot C_M \cdot \left(\frac{dU_P}{dt} - \frac{DU_L}{Dt} \right) - \rho_L \cdot C_L \cdot (U_P - U_L) \cdot \omega - \frac{3}{4} \rho_L \cdot \frac{C_D}{d_P} \cdot (U_P - U_L) \cdot |U_P - U_L| - (\rho_P - \rho_L) \cdot g = 0 \quad \text{Eq.1}$$

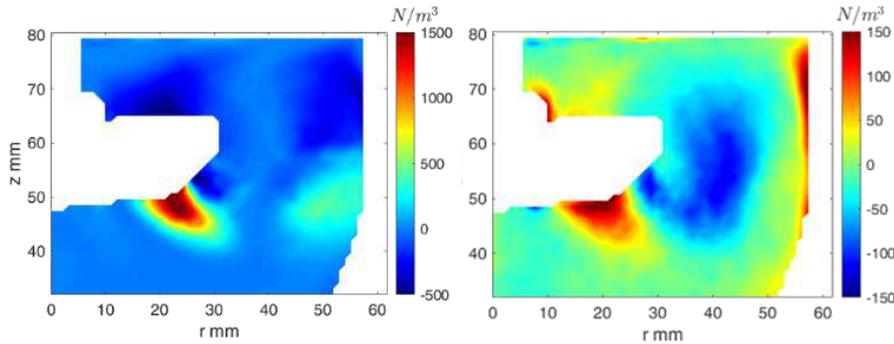


Fig. 2: Contributions to eq.1 along z-axis, Left: fluid pressure gradient. Right: drag force N/m³

MOTS-CLÉS DU THÈME

Procédés pour la santé : biotechnologies

MOTS-CLÉS LIBRES

Multiphase flow, PIV, slip velocity, Stirred tank.

RÉFÉRENCES

- [1] Sion, C., Ghannoum, D., Ebel, B., Gallo, F., de Isla, N., Guedon, E., Chevalot, I., and Olmos, E., A new perfusion mode of culture for wj-mscs expansion in a suseditirred and online monitored bioreactor, *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 118, no. 11, pp. 4453–4464, 2021.
- [2] Hinze, J.O., 1975. Turbulence, 2nd edition. McGraw-Hill College, New York.
- [3] Montante, G., Paglianti, A., & Magelli, F. (2012). Analysis of dilute solid–liquid suspensions in turbulent stirred tanks. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1448-1456.

Unraveling a Unique Metastable Phase of a Proxyphylline Cocrystal Exclusively Produced by Compressed Carbon Dioxide

Fatma ERCICEK^{1,2}, Mathieu MARCHIVIE², Léa NIMOD³, Hugo CERCEL⁴, Clément BRANDEL⁴, Isabelle ZIRI³, Yann CARTIGNY⁴, Olivier MONNIER³, Samuel MARRE², Pascale SUBRA-PATERNAULT¹, Christelle HARSCOAT-SCHIAVO¹

¹Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, CBMN, UMR 5248, F-33600 Pessac, France

²Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

³Sanofi R&D, Montpellier, France

⁴Univ. Rouen Normandie, SMS, UR 3233, F-76000 Rouen, France

yohann.cartigny@univ-rouen.fr

RESUME

In this work [1], racemic proxyphylline ((±)-PXL, a chiral drug) was cocrystallized for the first time with 4-hydroxybenzoic acid (4-HBA) from three solvents (acetone, ethyl acetate, and isobutanol) and using CO₂ as an antisolvent. The obtained solid forms were compared to those produced by liquid-assisted grinding (LAG). It is shown that though both methods produce a racemic compound (±)-PXL:4-HBA1 cocrystal, LAG promotes the crystallization of an orthorhombic Pna21 form (Phase I), whereas CO₂-assisted crystallization gives rise to an original monoclinic C2/c form with partial inclusion of CO₂ and water molecules (Phase II). The structure of Phase II originates from this inclusion since this phase is never obtained in the absence of CO₂. Concomitant cocrystallization of Phase I and Phase II occurs during CO₂-assisted crystallization in proportions that vary with solvents and temperature. Our study shows that Phase II transforms progressively into Phase I upon storage or heating.

MOTS-CLES DU THEME

Chimie pharmaceutique, Chaîne du solide

MOTS-CLES LIBRES

cocrystal, CO₂ antisolvent, proxyphylline, crystal structure, phase transition, solvent inclusion.

FIGURES

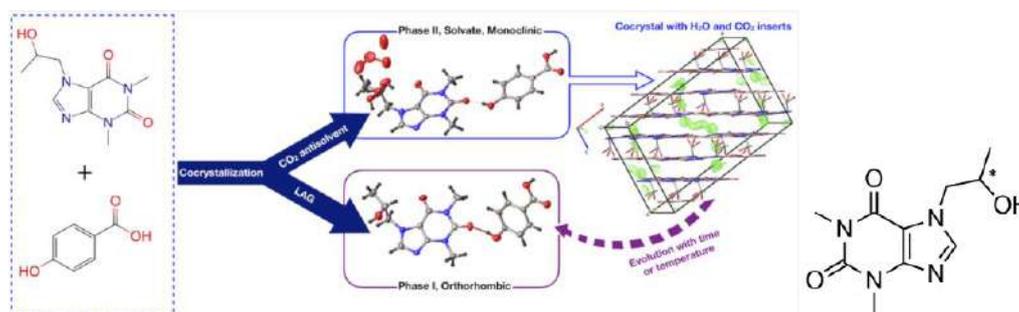


Fig. 1. Graphical abstract of the work

RÉFÉRENCES

[1] Cryst. Growth Des. 2024, 24, 11, 4630–4644



THÈME 7 : TRANSITION ÉNERGÉTIQUE ET INDUSTRIELLE



Conception optimale d'un réacteur-échangeur par minimisation entropique : comparaison entre modélisation 1D et simulation CFD

Audrey MICHAUD¹, Rainier HREIZ¹ et Jean-François PORTHA¹

¹Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France

audrey.michaud@univ-lorraine.fr

RESUME

L'intensification des procédés par minimisation des sources d'irréversibilités constitue une approche intéressante pour réaliser le design d'équipements à efficacité énergétique plus élevée. Les méthodes existantes pour calculer la création d'entropie utilisent principalement une approche globale, à savoir un bilan d'entropie aux frontières du système, ou bien une approche basée sur la génération locale d'entropie impliquant la modélisation du système par une approche systémique 1D ou par Mécanique des Fluides Numérique (CFD 2D/3D). Malgré une littérature abondante sur ces méthodes de modélisation (Sciacovelli, V et al., 2015), aucune étude ne s'est penchée sur la comparaison de leurs performances jusque-là.

Dans cette étude, les différentes approches de modélisations de la création d'entropie ont été comparées dans le cas d'un réacteur-échangeur bitube concentrique (Fig. 1) dans lequel une réaction d'hydrolyse de l'anhydride acétique est réalisée. Trois sources d'entropie ont été considérées : la dissipation visqueuse (entropie mécanique), le transfert de chaleur (entropie thermique) et la réaction chimique (entropie chimique).

L'approche de modélisation par CFD, qui consiste en la résolution fine des équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie, a été réalisée avec le logiciel commercial Ansys Fluent. Le modèle systémique 1D a été développé sur la base d'un écoulement supposé piston avec des corrélations pour décrire le transfert de chaleur entre le mélange réactif et le fluide caloporteur.

La comparaison des résultats montre qu'en absence de réaction chimique, les résultats obtenus par les différentes approches présentent une similitude remarquable. Cependant, en présence d'une réaction chimique, des disparités dans l'estimation de la génération d'entropie sont constatées (Fig. 2). L'analyse des résultats a permis de les attribuer à la forte non-linéarité et au couplage des transferts de matière et de chaleur induits par la réaction, qui conduit à une sous-estimation de l'entropie générée dans l'approche systémique 1D qui ne prend pas en compte les gradients radiaux.

Ces deux approches ont été utilisées par la suite pour réaliser une optimisation géométrique du réacteur-échangeur, tout en mettant en évidence les avantages et les inconvénients de chacune et en comparant les performances des géométries optimales déterminées.

Cette étude comparative met en lumière les avantages et inconvénients des différentes approches de modélisation de systèmes complexes impliquant des réactions chimiques, afin de les optimiser. Ceci permet une utilisation plus accessible de cette méthodologie applicable à une grande diversité d'opérations unitaires et contribue ainsi à démontrer l'intérêt des outils du génie des procédés pour la transition énergétique.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, procédés de ruptures : économie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES

Analyse de la génération d'entropie, CFD, Modélisation, Optimisation, Réacteur- échangeur

FIGURES

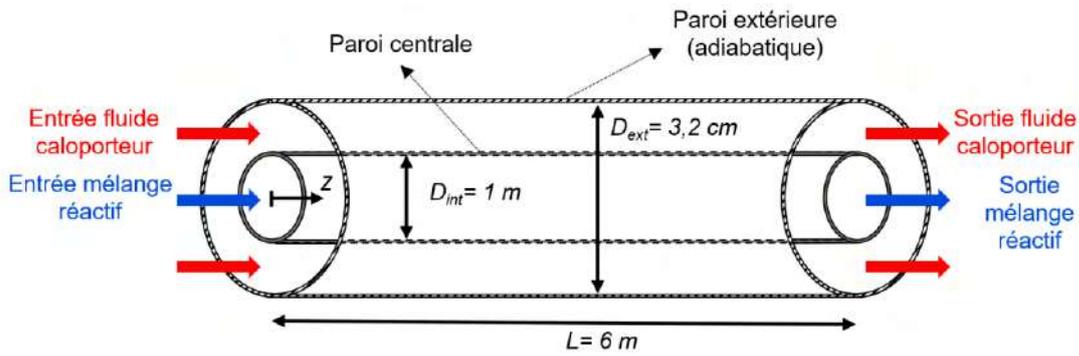


Fig. 1. Représentation schématique de l'échangeur de chaleur à double tuyau concentrique

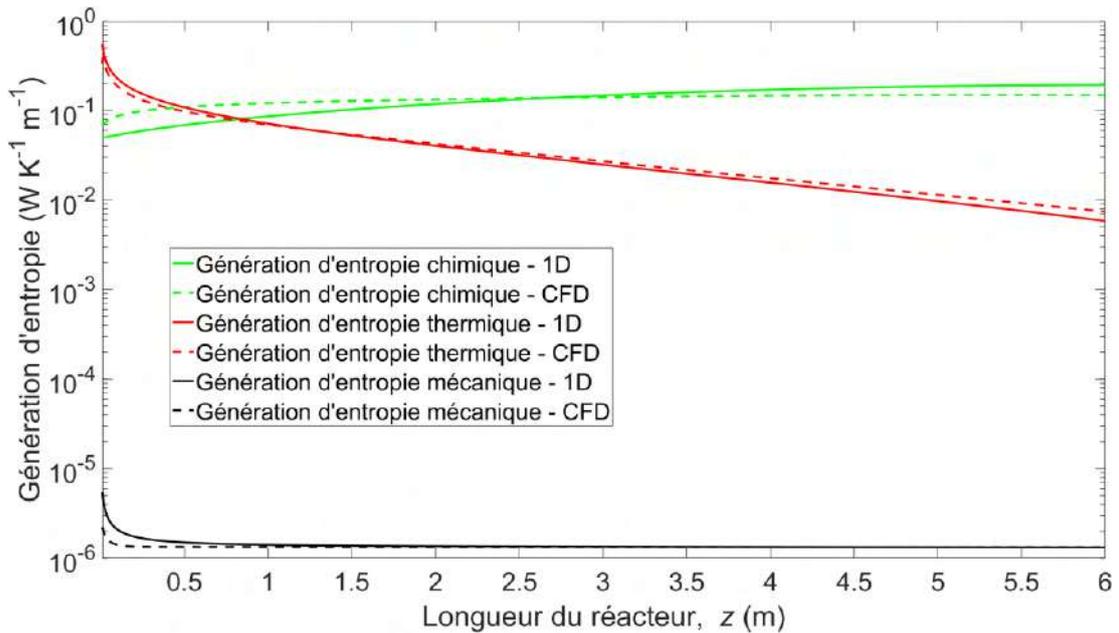


Fig. 2. Comparaison des termes locaux de génération d'entropie pour chaque modélisation

REFERENCES

De Groot, S. R., and Mazur, P., *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover Publications, 1984.

Johannessen, E., and Kjelstrup, S., 2004, Minimum entropy production rate in plug flow reactors: An optimal control problem solved for SO₂ oxidation, *Energy*, 29:12-15, 2403-2423, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.033>

Sciacovelli, A., Verda, V., and Sciubba, E., 2015, Entropy generation analysis as a design tool—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1167- 1181, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.104>

Modélisation d'un réacteur électrochimique pour la production d'hydroxyde de calcium en milieu aqueux

Simon LAURENT¹, Diane THOMAS² et Guy DE WEIRELD¹

¹*Thermodynamique et Physique mathématiques, Université de Mons, Belgique*

²*Génie des Procédés chimiques et biochimiques, Université de Mons, Belgique*

simon.laurent@umons.ac.be

RESUME

Dans le contexte de la lutte contre le changement climatique, l'électrification des procédés industriels est une des voies de réduction de la consommation d'énergie fossile et de limitation des émissions de gaz à effet de serre (GES). Plus particulièrement, le secteur de production du ciment et de la chaux est responsable d'environ 8%, selon Andrew R. M. en 2018, des émissions totales de GES, et est consommateur d'importantes quantités de combustible afin de chauffer et décarbonater le calcaire (CaCO_3). Dans le procédé de production de chaux, le CO_2 est produit par la combustion et par la réaction chimique menant à la chaux vive (CaO) ($1.2 t_{\text{CO}_2}/t_{\text{CaCO}_3}$, selon Andrew, R. M. en 2018). 10% de cette chaux est commercialisée sous forme de chaux éteinte (Ca(OH)_2) après hydratation.

Comme illustré très schématiquement à la Fig. 1, la solution envisagée par Ellis L. en 2019 est d'utiliser l'électrolyse de l'eau et la solubilisation du calcaire en milieu acide pour produire la chaux éteinte ainsi que les coproduits gazeux valorisables que sont l'hydrogène (libéré à la cathode), l'oxygène et le dioxyde de carbone (libérés à l'anode) tout en permettant une capture aisée de ce dernier par séparation du mélange gazeux CO_2/O_2 (par exemple par adsorption). Ce procédé a été validé notamment par les travaux de Ramirez-Amaya D. en 2023.

L'objectif de cette étude est d'établir un modèle multiphysique et multidimensionnel du réacteur électrochimique. Ce modèle prend en compte l'impact des différents phénomènes ayant cours au sein de la cellule électrochimique primaire et, notamment, l'interaction entre ces phénomènes ; par exemple l'impact des phénomènes réactionnels sur la tension électrique dans la cellule. Les phénomènes pris en compte sont de nature chimique (dissolution du carbonate, précipitation de l'hydroxyde, équilibre calco-carbonique, équilibres de phases) et électrochimique (tension thermodynamique, activation des électrodes, résistances de solution et membranaire), de nature électrique (déformation du champ électrique par rapport aux éléments géométriques) et de nature hydrodynamique (convection forcée). Le modèle intègre également un ensemble de relations : bilans de matière et d'énergie, cinétique de dissolution du carbonate de calcium comme présenté par Compton, R. G. en 1990, et de précipitation de l'hydroxyde de calcium notamment.

La modélisation dans un environnement multidimensionnel permet de prendre en compte, de manière détaillée, l'impact de la géométrie de la cellule primaire ou bien l'élément de base servant à la création d'un stack.

Le modèle est à la fois réalisé dans l'environnement logiciel COMSOL Multiphysics (3D) et en langage Python (0D). L'utilisation d'un modèle 0D permet de réaliser des études préliminaires, de tester de nombreuses hypothèses rapidement, de valider des données expérimentales avant de réaliser une étude détaillée en 3D.

À terme, ce modèle permettra d'explorer les possibilités du procédé étudié ainsi que son optimisation, aussi bien concernant le choix des paramètres constructifs que celui des paramètres opératoires du réacteur électrochimique.

Les résultats obtenus par les modèles (0D-3D) sont adéquation avec les résultats expérimentaux. Nous sommes en mesure d'étudier les champs de concentrations (3D) pour les différentes espèces chimiques présentes dans

le réacteur. Ces champs de concentrations sont adéquatement impactés par la présence de la solution électrolytique mue par un champ de vitesse et par le champ électrique déployé entre les deux électrodes.

En outre, les zones critiques lors de la dissolution du calcaire, la précipitation du calcaire ou les zones chimiquement mortes peuvent également être identifiées afin d'adapter la géométrie des réacteurs.

FIGURES

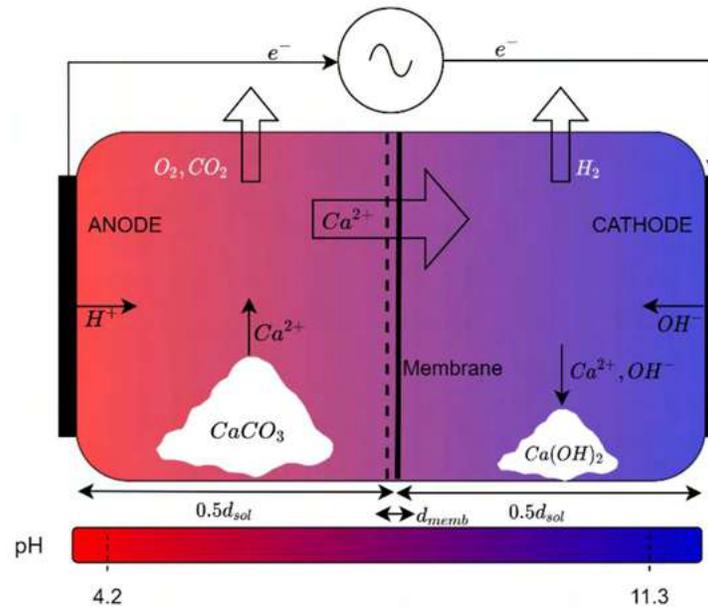


Fig. 1. Schéma du réacteur /cellule primaire

MOTS-CLES DU THEME

Électrification des procédés, Procédés de ruptures : économie d'énergie.
TRANSITION ENERGETIQUE ET INDUSTRIELLE

MOTS-CLES LIBRES

Électrolyse, Chaux, Décarbonation électrochimique

RÉFÉRENCES

Andrew, R. M., 2018, Global CO2 emissions from cement production, *Earth Syst. Sci. Data*, 10, 195–217, <https://doi.org/10.5194/essd-10-195-2018>

Ellis, L., Badel, A.F., Chiang, M.L., Park R.J., Chiang, Y.-M., 2019, Toward electrochemical synthesis of cement—An electrolyzer-based process for decarbonating CaCO3 while producing useful gas streams, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(23), 12584-12591, <https://doi.org/10.1073/pnas.1821673116>

Ramirez-Amaya, D., Dreyse, P., Martinez, N.P., Tronsco, F., Navarette, I., Noël, M., Canales, R. I., González, M., 2023, Comparaison of the electrochemical decarbonation of different-grade limestones used in cement manufacturing, *Cement and Concrete Research* 174(2023), 107307, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107307>.

Compton, R. G.; Unwin, P. R., 1990. The Dissolution of Calcite in Aqueous Solution at pH Formula 4: Kinetics and Mechanism. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 330(1609), 1–45. <https://doi:10.1098/rsta.1990.0001>

Réacteurs membranaires pour la synthèse de méthanol: de l'échelle matériaux jusqu'à la simulation de procédé

Vincent GAUTIER^{1,2,3}, Clément HOCINE², Audrey Hertz², Albin CHAISE¹ et Anne-Cécile ROGER³

¹ CEA, DES, LITEN, DTCH, Univ Grenoble Alpes, France

² CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, France

³ ICPEES, UMR 7515 CNRS, France

vincent.gautier@cea.fr

RESUME

L'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone (CO₂) en méthanol, avec de l'hydrogène synthétisé à partir de sources d'énergie bas carbone, vise à fournir des alternatives durables aux hydrocarbures fossiles. Cependant, dans les réacteurs traditionnels à lit fixe, de grandes quantités d'eau sont produites au cours de cette réaction, ce qui entrave les rendements de production et provoque une désactivation prématurée du catalyseur. (Bisotti *et al.* en 2021) Pour remédier à ce problème, de nombreuses études ont démontré l'efficacité de réacteurs catalytiques intégrant des membranes capables de séparer sélectivement l'eau. (Li *et al.* en 2021)

Pour mettre en évidence les avantages des réacteurs membranaires (RM) par rapport aux réacteurs conventionnels à lit fixe (RC) à l'échelle du procédé, des modèles fiables et complets sont nécessaires pour prédire les performances de séparation des membranes ainsi que l'activité des catalyseurs dans ces milieux artificiellement appauvris en eau. Cette recherche vise à mener des expériences approfondies sur des matériaux (membranes et catalyseurs) synthétisés in situ afin de développer des modèles précis de RM pour la simulation de procédé.

Les zéolithes LTA et SOD ont été sélectionnées pour la préparation des membranes en raison de leurs sélectivités élevées envers l'eau (hydrophilie) (Fig. 1). Les membranes en zéolithe, déposées sur des supports tubulaires en alumine (le support apporte la résistance mécanique à la membrane), sont obtenues par synthèse hydrothermale. Pour les membrane LTA, deux voies de synthèses ont été explorées : (1) la croissance primaire, réalisée en une étape sur des supports fonctionnalisés avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), et (2) la croissance secondaire, réalisée en deux étapes correspondant au dépôt de germes LTA par dip-coating puis à une synthèse hydrothermale.

La croissance secondaire, plus complexe à mettre en œuvre, a été la méthode la plus favorable à la prévention de défauts. En effet, cette voie permet un contrôle plus fin de la croissance des cristaux en découplant l'étape de nucléation de l'étape de croissance. Les essais de synthèse de membrane SOD ont montré la difficulté à créer une membrane homogène en une seule synthèse hydrothermale. L'implémentation d'un protocole avec deux synthèses hydrothermales successives a permis d'augmenter la densité du dépôt de zéolithe. Prochainement, les performances de séparation des membranes (perméances, sélectivités, facteurs de séparation, stabilité) seront évaluées dans les conditions de réaction (200-300°C ; 30-50 bar).

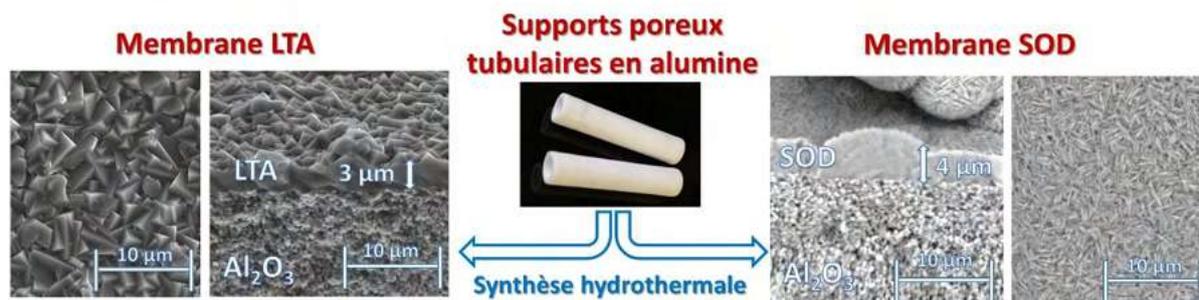


Fig. 1. Micrographes MEB des membranes zéolithes LTA et SOD déposées sur la face interne de supports tubulaires en alumine.

Un RC et un RM ont été modélisés avec des réacteurs à écoulement piston 1D en langage Python et intégrés dans le logiciel de simulation de procédé ProSimPlus3 par le biais d'un script en VBS. Les données relatives à la cinétique des réactions chimiques (par Slotboom *et al.* en 2020) et aux performances des membranes (par Raso *et al.* en 2020) ont été extraites de la littérature en attendant les essais en internes.

Les simulations de procédé ont montré que les RM, en améliorant le taux de conversion de CO₂ en séparant l'eau du mélange réactionnel, nécessitent des taux de recycles inférieurs à ceux des RC. Cela entraîne une rétroaction positive avec une réduction de 5 % de la consommation d'énergie globale pour le procédé à réacteur membranaire (Fig. 2) ainsi qu'une diminution de 10 % de la quantité de catalyseur nécessaire pour fonctionner à la même vélocité spatiale. Ces résultats de simulation préliminaires seront affinés par de nouveaux modèles de réacteurs développés à l'aide des données expérimentales recueillies lors des prochaines caractérisations des membranes susmentionnées.

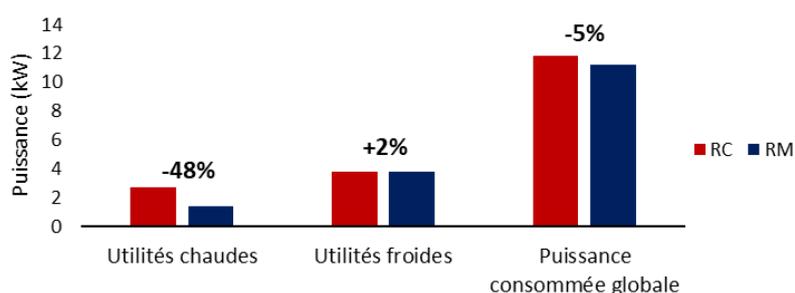


Fig. 2. Puissance consommée globale et puissance consommée des utilités chaudes et froides pour le procédé à RC et le procédé à RM. Les utilités chaudes et froides et la puissance consommée des compresseurs sont incluses dans la puissance consommée globale.

En première approximation, le procédé à RM et le procédé à RC, dont les résultats préliminaires sont présentés, fonctionnent avec les mêmes paramètres opératoires (vélocité spatiale, température, pression, ...). Néanmoins, l'intégration de la membrane dans le réacteur modifie ses paramètres opératoires optimaux (Iwakiri *et al.* en 2022). Or, aucune démarche n'existe actuellement pour concevoir un procédé à RM optimisé. Ainsi, de possibles gains énergétiques peuvent encore être atteints avec une conception de procédé exploitant pleinement les avantages des RM. Ainsi, afin d'affiner la comparaison entre le procédé à RM et à RC, l'élaboration d'une démarche de conception de procédé à RM est actuellement à l'étude.

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide), procédés de ruptures : économie d'énergie, nouvelles énergies.

MOTS-CLES LIBRES

Réacteur membranaire, Multi-échelle, Synthèse du méthanol, Membrane en zéolithe, e-fuel.

RÉFÉRENCES

- F. Bisotti *et al.*, "Century of Technology Trends in Methanol Synthesis: Any Need for Kinetics Refitting?," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 44, pp. 16032–16053, Nov. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02877.
- Z. Li *et al.*, "High Temperature Water Permeable Membrane Reactors for CO₂ Utilization," *Chem. Eng. J.*, vol. 420, p. 129834, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129834.
- Y. Slotboom *et al.*, "Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 389, p. 124181, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124181.
- R. Raso *et al.*, "Zeolite membranes: Comparison in the separation of H₂O/H₂/CO₂ mixtures and test of a reactor for CO₂ hydrogenation to methanol," *Catal. Today*, p. S0920586120301310, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.014.
- I. G. I. Iwakiri, C. V. Miguel, and L. M. Madeira, "Modeling and simulation of a steam-selective membrane reactor for power-to-methanol," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 156, p. 107555, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.compchemeng.2021.107555.

Caractérisation et modélisation d'un réacteur multiphasique à lit élastique dynamique pour des applications en catalyse

Laura TRICAS, Pascal FONGARLAND, Régis PHILIPPE et David EDOUARD

CP2M, Université Lyon 1, CNRS, CPE, France

laura.tricas@univ-lyon1.fr

RESUME

L'intensification des procédés représente un défi majeur pour l'industrie chimique. Dans le cas des systèmes multiphasiques, l'efficacité du procédé est souvent déterminée par la performance du réacteur à travers plusieurs phénomènes physiques, en particulier les transferts de chaleur et de masse.

Pour les technologies de réacteurs telles que les colonnes à bulles (Bubble Column Reactor ou BCR) ou les réacteurs à lits ruisselants (Trickle Bed Reactor ou TBR), l'utilisation de catalyseurs structurés (mélangeurs statiques, mousses à cellules ouvertes) ou d'opérations périodiques (réacteur siphon, réacteur lit fixe en rotation, Nigam K.D.P. en 2005) permet d'intensifier les transferts gaz-liquide. Cependant, ces solutions sont parfois difficiles à mettre en œuvre et ne conviennent pas toujours aux écoulements complexes.

Dans ce contexte, nous proposons l'étude d'une « nouvelle famille » de réacteurs récemment décrite dans la littérature : le réacteur à lit élastique (Elastic Foam-bed Reactor, EFR) par Michaud M. en 2023. Il s'agit d'une colonne garnie de mousses de polyuréthane servant de support catalytique structuré. Ces mousses élastomères assurent un transfert gaz-liquide efficace ainsi qu'une faible perte de charge. De plus, elles peuvent être fonctionnalisées via un film de polydopamine comme décrit par Birba L. en 2021.

Les propriétés élastiques des mousses sont exploitées à travers un vilebrequin qui permet une modification in-situ du lit catalytique grâce à des cycles contrôlés de compression/détente des mousses (Fig. 1), comme démontré par Michaud M. en 2023. Ce mouvement permet d'obtenir une bonne efficacité de mélange malgré une faible vitesse liquide. Le réacteur combine deux méthodes connues pour l'intensification des procédés multiphasiques : un support catalytique structuré et une variation périodique des rétentions gaz-liquide.

Pour caractériser le réacteur en écoulement contre-courant gaz-liquide (Fig. 1), une méthodologie expérimentale est mise en place pour mesurer trois paramètres effectifs dans un réacteur multiphasique : la rétention liquide et gazeuse, la perte de charge et le transfert gaz-liquide. Chacun de ces paramètres est évalué pour les deux modes de fonctionnement du réacteur : (i) le mode lit fixe (Fixed Foam-bed Reactor) dans lequel les mousses ne sont pas déformées au cours du temps (vilebrequin avec une fréquence de 0Hz) et (ii) le mode lit dynamique (fréquence du vilebrequin de 1Hz), Fig.1, a. Cette approche comparative permet d'analyser l'efficacité de l'EFR par rapport à un système FFR décrit par Stemmet C.P. en 2007. La rétention liquide ($\varepsilon_l(t)$) est obtenue à l'aide de la méthode du traceur (ici, un dirac d'une solution de KCl est suivi par conductimétrie) Fig. 1, b. La perte de charge est mesurée à l'aide de deux manomètres, situés en amont et en aval du lit catalytique. Finalement, le transfert de masse global gaz-liquide (Kla) est estimé lors d'un stripping de l' O_2 dans l'eau déionisée par N_2 à l'aide d'une sonde à oxygène, Fig. 2.

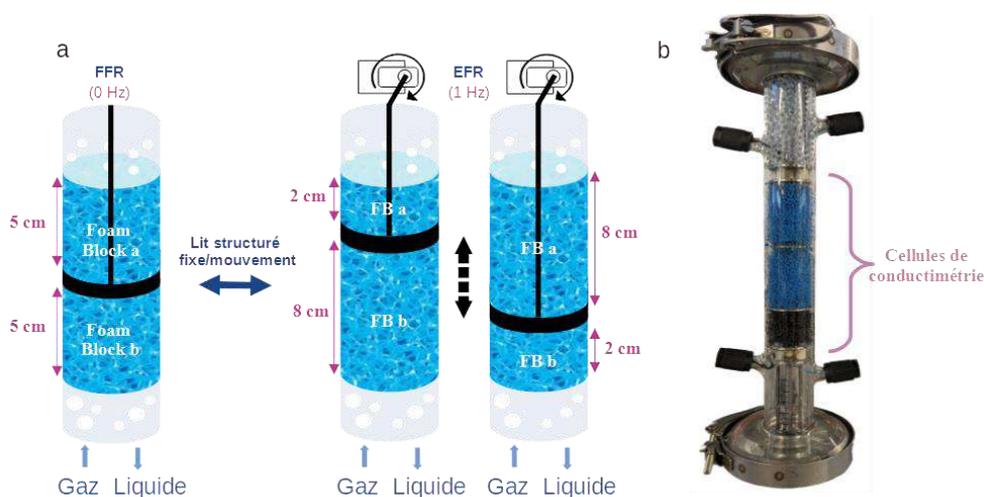
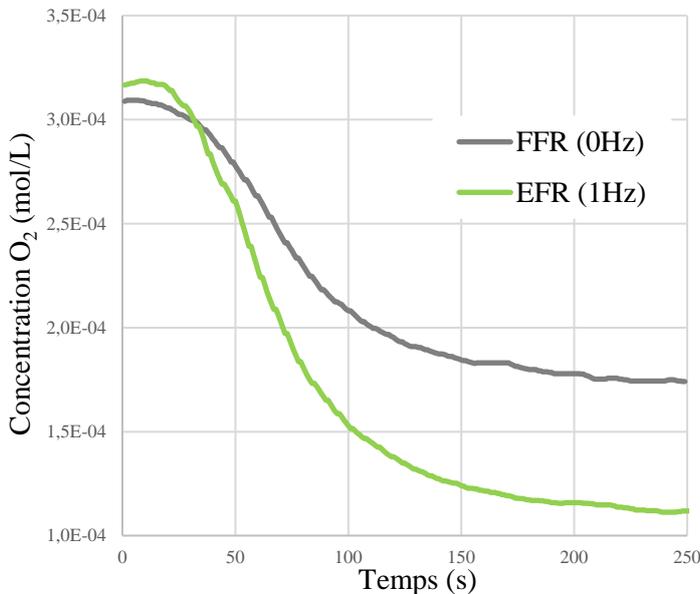


Fig. 1, a : Schéma des deux modes de fonctionnements (FFR et EFR), b : Photo du réacteur

Considérant un écoulement piston, la concentration de O₂ dans le liquide ($C(z, t)_l$) est décrite par le bilan de matière suivant :

$$\frac{\partial \varepsilon_l(t) * C(z, t)_l}{\partial t} = D_{axl} \frac{\partial^2 C(z, t)_l}{\partial z(t)^2} - u_l \frac{\partial C(z, t)_l}{\partial z(t)} + K_{1a} \left(\frac{C(z, t)_g RT}{H} - C(z, t)_l \right)$$

Il est à noter ici que le garnissage (mousses élastiques) va subir des déformations au cours des cycles du vilebrequin et que par conséquent la rétention liquide et la variable spatiale z vont varier au cours du temps. Les expériences sont menées en régime permanent et l'écoulement est considéré comme piston idéal. En première approximation la vitesse du gaz est considérée comme négligeable d'après Michaud M. en 2023.



Dans ces conditions, le K_{1a} peut être estimé à l'aide de la relation suivante :

$$K_{1a} = \ln \left(\frac{\frac{C_g^{entrée} RT}{H} - C_l^{entrée}}{\frac{C_g^{sortie} RT}{H} - C_l^{sortie}} \right) \text{ avec,}$$

$$C_g^{sortie} = C_g^{entrée} + \frac{u_L}{u_G} (C_l^{entrée} - C_l^{sortie})$$

Pour les mêmes conditions de débit de gaz et de liquide, nous obtenons un K_{1a} de l'ordre de $4.24 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ avec le mode FFR, alors que pour le mode EFR, nous obtenons un K_{1a} de $7.38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, soit une augmentation de 75%.

Fig. 2. Suivi de la concentration en O₂ de l'eau saturée (en équilibre avec l'air) par N₂ avec des vitesses de gaz et de liquide respectivement de $8.0 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

Finalement, les résultats concernant les valeurs de rétention liquide et de perte de charge seront présentés en détail lors du congrès.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, électrification des procédés, procédés de ruptures : économie d'énergie.

MOTS-CLES LIBRES

Intensification de procédé, réacteur multiphasique, lit catalytique structuré élastique, transfert de matière gaz-liquide.

RÉFÉRENCES

- Nigam K.D.P., Larachi F., 2005, Process intensification in trickle-bed reactors, *Chemical Engineering Science*, 60, 5880. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.061>.
- Michaud M., Bornette F., Rautu E., More S. H., Leonardo Martinez Mendez M., Jierry L., Edouard D., 2023, Unprecedented continuous elastic foam-bed reactor for CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, 452, 138604. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138604>.
- Birba L., 2021, Mousses Élastomères En Polyuréthane Comme Supports Catalytiques Structurés Pour l'intensification de Procédés Chimiques, Polymères. Université de Lyon. NNT: 2021LYSE1036.
- Stemmet C.P., Meeuwse M., Van der Schaaf J., Kuster B.F.M., Schouten J.C., 2007, Gas-liquid mass transfer and axial dispersion in solid foam packings, *Chemical Engineering Science*, 62, 5444. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.016>.

Stockage thermique pour le couplage entre récupération de chaleur fatale et production d'hydrogène dans un électrolyseur à oxyde solide.

Titouan FABIANI^{1,2,3}, Nolwenn LE PIERRES², Patrice TOCHON¹ et Pierre DUMOULIN³

¹GENVIA SAS, France

²Laboratoire LOCIE, Université Savoie Mont-Blanc, CNRS, France

³LCST, DTCH, LITEN, CEA, France

titouan.fabiani@genvia.com

RESUME

La molécule de dihydrogène H₂ est appelée à jouer un rôle majeur dans les systèmes énergétiques futurs, à la fois comme composant de carburants ou gaz de synthèse, mais aussi comme vecteur énergétique permettant le stockage d'électricité à long terme. Les technologies d'électrolyse de l'eau à partir d'électricité renouvelable représentent une alternative décarbonée crédible à la production de H₂ actuelle par vaporéformage, très émettrice de CO₂. Parmi celles-ci, les Electrolyseurs de Vapeur à Oxyde Solide (SOEC) ou Electrolyseurs Haute Température (EHT) ont un potentiel important pour atteindre une production décarbonée et peu chère (Reytier *et al.*, 2015).

Pour fonctionner efficacement, un EHT a besoin d'un système de gestion thermique capable de chauffer les flux entrants jusqu'à la température de fonctionnement de l'EHT (700-850°C). Pour l'étape de surchauffe, entre 150°C et la température de fonctionnement, la chaleur des flux sortants de l'EHT est généralement récupérée dans des échangeurs à haute température (Min, Choi and Hong, 2022), comme le montre la Fig. 1. Dès lors, la génération de vapeur sèche représente la consommation d'énergie thermique la plus importante et a un impact important sur l'efficacité globale de la production d'hydrogène. Dans ce travail, un système thermique est conçu pour produire de la vapeur à partir de rejets de chaleur fatale sous forme de gaz industriels. Ce système thermique est modélisé à l'aide du logiciel Dymola basé sur le langage Modelica. Ainsi, il est possible de simuler en dynamique la réponse du système thermique aux variations de débit et température des rejets thermiques industriels.

L'architecture thermique proposée est montrée sur la Fig. 1. Les calories du rejet thermique sont prélevés au travers d'un échangeur récupérateur à faisceau de tubes pour chauffer une boucle d'huile thermique. L'huile thermique chaude est ensuite utilisée, d'une part, dans un évaporateur à plaques pour produire de la vapeur et, d'autre part, dans un préchauffeur à plaques pour amener l'eau liquide à sa température de saturation. Des échangeurs de chaleur haute température sont finalement utilisés pour récupérer la chaleur des flux de sortie de l'EHT. Un stockage sensible thermocline est ajouté à la boucle d'huile dans le but de maintenir un débit de vapeur constant vers l'EHT malgré la disponibilité très variable de la chaleur fatale industrielle. Une chauffe électrique est également ajoutée sur la boucle d'huile, en appoint. Le contrôle de l'ensemble du système thermique est réalisé grâce à différentes pompes et vannes dans la boucle d'huile. In fine, des données réelles de température et débits des gaz d'échappement d'une cimenterie sont utilisés pour le dimensionnement et le test de l'architecture thermique.

Les échangeurs sont modélisés en 0D grâce à la méthode DTLM. Deux technologies sont envisagées pour le stockage thermique thermocline : sans et avec lit de roches intégré. L'utilisation d'un lit de roches permet de réduire la quantité totale d'huile thermique (onéreuse) contenue dans le système de stockage thermique, et donc, de réduire son coût total d'installation. Cela a également des effets sur la stratification thermique du fluide. Pour les deux technologies, le modèle de stockage thermocline est modélisé en 1D selon l'axe vertical. Pour chaque maille du modèle, le bilan d'énergie sur le fluide prend en compte un terme de conduction verticale avec chacune des mailles adjacentes ainsi que les pertes thermiques à travers la paroi du réservoir. Dans le cas du stockage à lits de roches, l'échange conducto-convectif entre l'huile et les roches ainsi que la

conduction entre les roches dans le sens vertical sont pris en compte. Dans le cas du stockage sans lits de roches, un terme de déstratification intervient si du fluide froid est injecté au-dessus du fluide chaud. Enfin, l'EHT est représenté par un modèle stationnaire construit à partir de résultats expérimentaux.

Le système thermique est conçu et piloté pour maintenir une production à débit constant de l'EHT lors du fonctionnement de la cimenterie quels que soient la température et le débit des gaz industriels récupérables. Lorsque trop peu de puissance thermique est disponible sur les gaz industriels, il est possible de mettre en marche la chauffe électrique où d'extraire de l'huile chaude du stockage thermique. Le dimensionnement des différents éléments ainsi que la stratégie de contrôle sont étudiés dans le but d'optimiser l'architecture thermique selon les critères suivants : l'efficacité énergétique, l'efficacité exergetique et le coût de production du dihydrogène. La mise en place du système de production de vapeur décrit dans ce travail permet de réduire d'environ 20% la consommation électrique globale ainsi que les coûts opérationnels du système de production d'hydrogène.

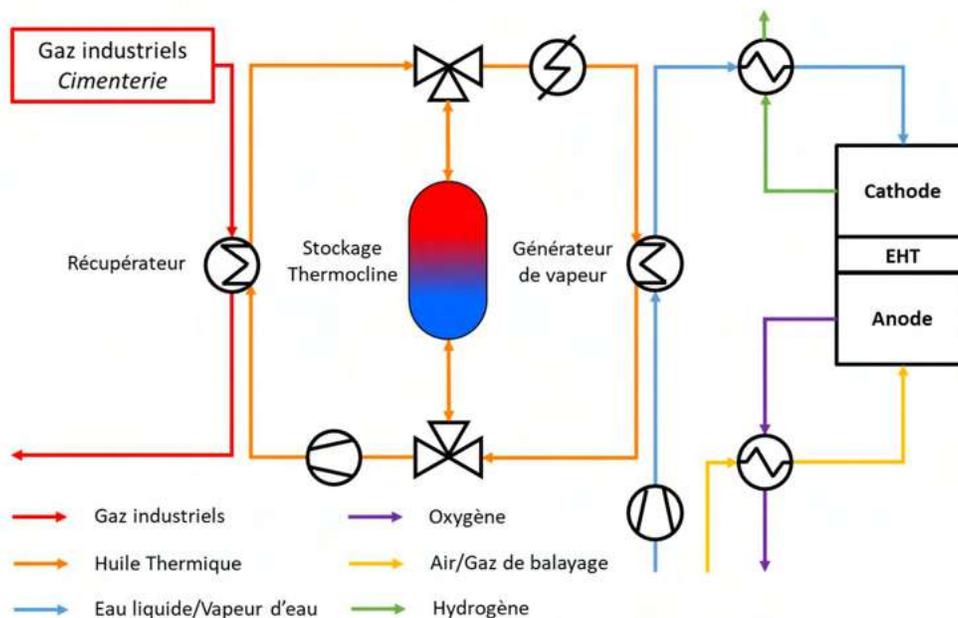


Fig. 1. Schéma du système thermique proposé pour le couplage entre récupération de chaleur fatale industrielle, stockage thermique et génération de vapeur pour un EHT.

MOTS-CLES DU THEME

Stockage et Transport, Optimisation énergétique, Nouvelles énergies.

MOTS-CLES LIBRES

Electrolyse Haute Température, Stockage thermique, Génération de Vapeur, Chaleur Fatale, Valorisation de chaleur.

RÉFÉRENCES

Min, G., Choi, S. and Hong, J. (2022) 'A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration', *Applied Energy*, 328, p. 120145. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120145>.

Reytier, M. *et al.* (2015) 'Stack performances in high temperature steam electrolysis and co-electrolysis', *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35), pp. 11370–11377. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.085>.

Mise en œuvre et application test d'un pilote semi-industriel de décontamination des déchets plastiques issus des DEEE

Rachida BENMAMMAR¹, Philippe SUPIOT¹, Christian MALAS², Zohra BOUBERKA³, Corinne FOISSAC¹, Michael ZISKIND, Yvain CARPENTIER⁴, Cristian FOCSA⁴ and Ulrich MASCHKE^{1,*}

¹ *Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207, CNRS, INRAE, Université de Lille, France.*

² *Institut Chevreul, CNRS, INRAE, Université de Lille, France.*

³ *Laboratoire Physico-chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPMCE), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO-MB), Algérie.*

rachida.benmammar@univ-lille.fr

RESUME

Les matériaux polymères sont devenus une partie inséparable de notre vie, avec un large éventail d'applications domestiques et industrielles (Evode *et al.*, 2021). D'ici 2050, la quantité de plastique produite dans le monde est estimée à environ 1,1 milliard de tonnes (Lai and Lee, 2022). Selon l'Agence de protection de l'environnement, seules 7 % des tonnes de déchets plastiques produites chaque année sont recyclées. Des études ont montré que seuls 8 % des plastiques sont incinérés et que le reste est mis en décharge. Cependant, en raison de l'énergie et du coût élevés du processus de mise en décharge, ces déchets sont souvent rejetés dans les masses d'eau (Emenike *et al.*, 2022 ; Yuan, Nag and Cummins, 2022).

Dans le cadre de la transition mondiale vers une économie sûre et circulaire, un certain nombre de résultats de recherche ont influencé la politique d'innovation de l'UE, qui régit la mise en œuvre des principes de l'économie circulaire dans l'industrie des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) (Lai and Lee, 2022). Dans l'Union européenne uniquement, les DEEE augmentent de 3 à 5 % par an (Shittu, Williams and Shaw, 2021).

En avril 2022, la Commission européenne a publié une feuille de route pour l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques (REACH), qui sert d'outil pour la classification des substances chimiquement dangereuses, en particulier les retardateurs de flamme bromés (RFB) contenus dans les DEEE. Depuis plus d'une décennie, des réglementations européennes strictes empêchent le recyclage des déchets plastiques contenant des retardateurs de flamme bromés.

Dans le cadre de notre projet de recherche et dans l'optique de permettre leur recyclabilité à faible coût, un pilote semi-industriel a été conçu et optimisé par notre équipe afin de décontaminer les polymères contenant les RFB à l'aide d'ondes électromagnétiques (UV-Visible).

Des travaux antérieurs ont été réalisés par l'équipe, évaluant l'efficacité du procédé sur des films minces de polymère, ce qui a donné fruit à des résultats intéressants. La transition vers une phase pilote du procédé est dorénavant de mise. Pour ce faire, un appareil rotatif a été construit (Fig. 1) à partir de composants en aluminium et en téflon, deux matériaux de choix qui résistent à de très hautes températures. Le volume à l'intérieur de l'appareil est de 1L et toute l'atmosphère est contrôlée sous vide à l'aide d'une pompe. Le processus de décontamination est activé par un rayonnement électromagnétique et est optimisé par plusieurs paramètres afin de maximiser l'efficacité du mécanisme de dégradation des molécules bromées. Les plastiques sont broyés en granulés de 0,3 à 3 mm et placés dans un tube en verre de silice à l'intérieur de l'appareil avec une transmission de lumière remarquablement élevée.

Dans cette étude, l'Acrylo-butadiène-styrène (ABS) a été choisie pour sa prédominance dans les DEEE. L'effet radiatif du système polluant/polymère a été suivi en fonction du temps d'exposition au rayonnement artificiel, principalement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), prouvant une décontamination du polymère de presque 98%.

L'analyse thermique par calorimétrie à balayage différentiel a révélé la présence d'une réticulation du polymère après l'irradiation tout en conservant les mêmes propriétés. Le polymère a présenté une stabilité

thermique, ce qui a été confirmé par l'analyse thermogravimétrique. En résumé, l'irradiation n'a pas eu d'impact sur les propriétés thermiques globales de l'ABS. L'analyse par spectrométrie de masse à haute résolution a confirmé le processus de décontamination. Les résultats obtenus sont donc très prometteurs et pourraient constituer une approche alternative pour l'élimination du brome et d'autres additifs des déchets plastiques électroniques.

MOTS-CLES DU THEME

Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, procédés de recyclage.

MOTS-CLES LIBRES

Recyclage, Polymère, déchets électroniques, irradiation UV-Visible, retardateurs de flamme bromés.

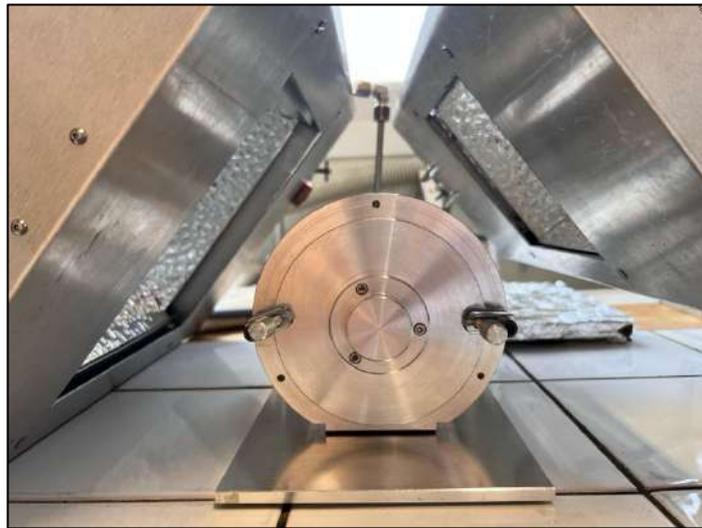


Fig. 1. Prise de vue de face du pilote rotatif mis sous vide et exposé parallèlement aux sources lumineuses.

REFERENCES

- Emenike, P.C. *et al.* (2022) 'The effects of microplastics in oceans and marine environment on public health-a mini-review', in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/993/1/012019>.
- Evode, N. *et al.* (2021) 'Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability', *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100142>.
- Lai, Y.Y. and Lee, Y.M. (2022) 'Management strategy of plastic wastes in Taiwan', *Sustainable Environment Research*, 32(1). Available at: <https://doi.org/10.1186/s42834-022-00123-0>.
- Shittu, O.S., Williams, I.D. and Shaw, P.J. (2021) 'Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges', *Waste Management*. Elsevier Ltd, pp. 549–563. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.016>.
- Yuan, Z., Nag, R. and Cummins, E. (2022) 'Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment - From marine to food systems', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153730>.

Bilan énergétique d'un équipement pilote micro-ondes

Clarissa ALBUQUERQUE¹, Adeline MILHAU¹, Leslie LHOMOND¹ et Bernard CUQ¹

¹TRANSFORM, UMR IATE, France

clarissa.detomi@supagro.fr

RÉSUMÉ

Avec la transition énergétique vers des systèmes durables, la compréhension des mécanismes et la maîtrise du fonctionnement des équipements pilotes sont cruciales pour améliorer consommation énergétique, en vue d'optimiser leur l'efficacité énergétique. Ce travail vise à évaluer la consommation et l'efficacité énergétique d'un équipement pilote pour le traitement par micro-ondes dans une enceinte en régime stationnaire. La démarche est construite au travers d'une approche expérimentale basée sur des mesures de puissances électrique actives et de températures au sein de l'équipement pilote SAIREM[®], équipée avec un magnétron d'une puissance de 3000 W. La démarche mise en œuvre permettant d'évaluer l'impact des modifications des paramètres de réglage de l'équipement sur la consommation et efficacité énergétique. Les puissances actives consommées varient en fonction des paramètres de réglage, de 27 W (en veille) à 3896 W (en fonctionnement avec une puissance de consigne de 2500 W). L'équipement pilote est caractérisé par une efficacité énergétique d'environ 60%. Pour maîtriser l'utilisation de l'équipement, il est nécessaire de maîtriser la charge de produit, sa géométrie et sa position dans l'enceinte pour minimiser les pertes liées à la puissance réfléchie et aux phénomènes de résonance des ondes.

MOTS-CLÉS DU THÈME 1 : *transition énergétique, pilote micro-ondes, efficacité*

MOTS-CLÉS : *bilan énergétique ; micro-ondes ; puissance active ; efficacité ; traitement thermique*

CONTEXTE ET MÉTHODOLOGIE

L'énergie micro-ondes a suscité un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique depuis la fin des années 80 en tant que méthode alternative de chauffage, en raison de son efficacité énergétique. Cependant, il y a encore très peu d'informations disponibles à ce sujet (Bermúdez et al., 2015 ; Panda et al., 2021). Dans le contexte de la transition énergétique, une attention accrue se porte à l'étude de la consommation énergétique des équipements de traitement thermique afin de mieux comprendre les éléments pouvant influencer leur rendement et efficacité, en vue d'optimiser les opérations unitaires. Dans cette étude, un équipement pilote de traitement par micro-ondes (Sairem[®]) est utilisé pour construire un bilan énergétique. L'équipement pilote est constitué de plusieurs éléments (figure 1) : générateur monophasé d'ondes à 2,45 GHz (1) ; guide d'ondes (2) équipé d'un système de régulation d'impédance par piston (3) ; antenne (4) ; enceinte de traitement (5) ; dispositif de pilotage (6) ; système de refroidissement du magnétron couplé avec la récupération de la puissance réfléchie (7).



Fig. 1. Éléments constitutifs de l'équipement pilote de traitement par micro-ondes.

Le dispositif de pilotage, associé à son tableau de bord, assure la régulation des paramètres tels que la puissance de consigne, la durée du traitement et le mode d'exposition des ondes (continu ou discontinu). Il permet de surveiller la proportion de puissance réfléchie. Le générateur d'ondes est équipé d'un système de refroidissement composé d'un dissipateur de chaleur, ainsi que d'un circuit d'eau ouvert alimenté par de l'eau du robinet. L'équipement pilote est branché à une prise triphasée de 16A. La consommation électrique (tension, puissances active, réactive et apparente) de l'équipement a été mesurée à l'aide d'un wattmètre (Siemens, PAC2200). La puissance consommée par l'équipement a été déterminée à partir du calcul de la puissance active en triphasé ($P = \sqrt{3} \times U \times I \times \cos\varphi$), où φ représente le déphasage entre l'intensité (I) et la tension (U) à un instant (t), et le facteur de puissance ($\cos\varphi$). Les bilans énergétiques sont établis en régime stationnaire, en présence du produit à chauffer en mode batch. La position spatiale et la géométrie du produit dans l'enceinte de traitement sont fixées. La masse, la puissance de consigne et le temps de traitement sont variables. La température du produit est mesurée à l'aide de deux fibres optiques. Les ondes ont été exposition en mode continu.

L'évaluation de la consommation et de l'efficacité énergétique repose sur la construction de bilans énergétiques réalisés à 2 niveaux, en considérant le système global et en examinant chaque élément constitutif d'équipement. Les échanges d'énergie sont définis en fonction des entrées et des sorties des utilités à l'échelle macroscopique, puis traduits en flux énergétiques exprimés en watts (J/sec). Deux hypothèses sont posées pour identifier les échanges d'énergie lors de la construction des bilans énergétiques : (i) la conservation de l'énergie : la somme des flux énergétiques entrants est égale à la somme des flux énergétiques sortants ; (ii) les phénomènes évaporatoires sont négligés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'analyse du système global montre qu'il n'y a pas d'effet de la charge de produit dans l'enceinte sur la consommation électrique. Comme prévu, la puissance active consommée par l'équipement pilote reste constante et indépendamment quelle que soit la quantité de produit à traiter (entre 0,15 et 1 kg), pour une puissance donnée. Le dimensionnement de l'équipement pilote est adaptée pour imposer des conditions de traitement maîtrisées pour différentes charges de produit. La valeur de consigne de puissance des micro-ondes sur la consommation électrique est le principal facteur influençant la consommation d'électricité. La consommation totale de l'équipement pilote varie entre 520 W et 3896 W en fonction de la puissance de consigne, allant de 100 W à 2500 W, respectivement. Une relation linéaire entre la puissance active et la puissance de consigne a été identifiée. Il est possible d'estimer la consommation énergétique dans la plage de fonctionnement d'une puissance de consigne allant de 400 à 2500 W. L'analyse de la contribution des éléments constitutifs de l'équipement pilote à la puissance totale consommée a montré que la contribution du système de pilotage varie en fonction des éléments activés. Le système de pilotage seul ne consomme que 27,5 W. Lorsque le système de refroidissement et de sécurité sont activés, la consommation du système de pilotage atteint 141 W, sans émission de micro-ondes. L'efficacité énergétique de l'équipement pilote à micro-ondes a été évaluée. La puissance réfléchie varie entre 11 et 20% selon les paramètres de réglage. La puissance arrivant dans la cavité de traitement est le résultat de la puissance de consigne moins la puissance réfléchie. Les résultats montrent qu'environ 60% de l'énergie consommée est réellement absorbée par le produit. Ces performances sont similaires aux valeurs de puissance réellement absorbée dans une enceinte de traitement par micro-ondes telles que rapportées dans la littérature (Kaasova et al., 2002 ; Panda et al., 2021).

CONCLUSION

Les résultats permettent d'appréhender avec précision la distribution des consommations électriques et l'efficacité énergétique d'un équipement pilote pour le traitement à micro-ondes. Les paramètres de réglage influencent la consommation électrique. La quantité de produit à introduite dans l'enceinte de traitement n'affecte pas la consommation électrique mais impacte l'efficacité énergétique du traitement. Les performances énergétiques de l'équipement pilote sont cohérentes avec celles des équipements pour le traitement par micro-ondes. L'équipement pilote est pleinement adapté pour conduire des études sur les effets des paramètres de réglages des traitements par micro-ondes sur les puissances consommées, sur les températures appliquées et leurs impacts sur caractéristiques des produits. L'utilisation de l'équipement pilote pourra être permettre d'aborder des questions scientifiques associées à l'optimisation énergétiques des traitements thermiques par micro-ondes, en fonction de la géométrie et du positionnement du produit, et de l'impédance du système. Dans les perspectives, un modèle numérique prenant en compte la géométrie et les spécificités de l'équipement est en train d'être construit afin de modéliser et simuler les traitements dans cet équipement. Cela aidera à optimiser les paramètres de réglage afin d'augmenter la performance énergétique.

Les auteurs remercient la plateforme PLANET (<https://doi.org/10.15454/1.5572338990609338E12>) géré par l'UMR IATE pour son soutien expérimental dans le cadre de ce travail.

RÉFÉRENCES

- Bermúdez, J. M., Beneroso, D., Rey-Raap, N., Arenillas, A. and Menéndez, J. A., 2015. Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 1-8.
- Kaasova J., Kadlec P., Bubnik Z., Hubackova B., and Prihoda J. 2002. Chemical and biochemical changes during microwave treatment of wheat. *Czech Journal of Food Sciences*, 20: 74-78.
- Panda B.K., Mishra G., Panigrahi S.S. and Shrivastava S.L., 2021. Microwave-assisted parboiling of high moisture paddy: A comparative study based on energy utilization, process economy and grain quality with conventional parboiling. *Energy*, 232, 121011.

Caractérisation hydrodynamique en vue d'une étude cinétique en réacteur jet-loop : application à l'oxydation catalytique de l'hydrogène pour la purification des flux d'électrolyseurs

Ronny GUEGUEN¹, Renaud ANSART², Hervé NEAU¹, Anne-Marie Billet² et Carine JULCOUR²

¹*Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, INPT – CNRS, France*

²*Laboratoire de Génie Chimique, INPT – CNRS, France*

ronny.gueguen@toulouse-inp.fr

RESUME

L'utilisation du dihydrogène comme vecteur d'énergie se développe à échelle mondiale, que ce soit pour la production d'électricité par les piles à combustible, comme agent réducteur d'oxyde de fer dans les hauts-fourneaux, pour la création de chaleur en combustion, ou encore comme moyen de stockage des excédents de production d'électricité par des centrales solaires, éoliennes ou même nucléaires [Zainal *et al.*, 2024]. Le procédé le plus utilisé pour la production d'hydrogène est l'électrolyse de l'eau [Nasser *et al.*, 2022]. Toutefois, l'électrolyse à échelle industrielle nécessite des unités aval de purification des gaz de sortie. En effet, on peut retrouver dans l'oxygène produit des traces d'hydrogène allant jusqu'à quelques pourcents, et réciproquement, ce qui limite la valorisation des gaz de sortie, voire entraîne des problématiques critiques de sécurité [Kim and Kim, 2019].

Le projet « ConvCatH2 », financé par le pôle RHyO Occitanie, cible les électrolyseurs fonctionnant à l'aide d'énergie renouvelable, produisant donc de « l'hydrogène vert ». Il vise à purifier les courants de sortie d'électrolyseur par oxydation de l'hydrogène dans un réacteur catalytique : il s'agit de consommer les traces d'hydrogène dans le courant d'oxygène, et les traces d'oxygène dans le courant d'hydrogène. L'utilisation de catalyseurs permet d'amorcer la réaction à basse température (< 400°C), et ainsi de limiter la consommation d'énergie associée. L'oxydation de l'hydrogène par catalyse par des métaux nobles, comme le platine, est bien référencée [Kozhukhova *et al.*, 2021]. Un des objectifs du projet est d'utiliser des métaux de transition non nobles comme le nickel, beaucoup moins onéreux et déjà largement utilisé dans l'industrie. Afin de quantifier les effets catalytiques de ces matériaux et de déterminer les cinétiques associées, un dispositif expérimental à petite échelle de réacteur continu à phase gaz mélangée est développé, aussi appelé « jet-loop » [Nagaraj and Mills, 2013].

Le principal intérêt de ce réacteur à boucle de recirculation, représenté schématiquement en Fig. 1, réside ainsi dans son comportement hydrodynamique quasi-idéal. Le mélange gazeux est injecté à haute vitesse par une canne pénétrant dans le tube principal du réacteur, créant un jet de gaz. Dans ce tube d'environ 1 cm de diamètre interne, des vitesses de circulation de l'ordre de la dizaine de cm/s à quelques m/s, s'établissent. Le gaz traverse ensuite une zone où est placé un lit fixe de catalyseur, dans lequel se produit la réaction à étudier. Une partie du gaz issu de la chambre catalytique sort du réacteur, tandis que le reste recircule, et vient se mélanger avec l'injection. En fonction des paramètres opératoires, le débit de recirculation à l'équilibre est suffisamment important pour pouvoir considérer que ce réacteur offre un caractère parfaitement mélangé, de sorte qu'on l'on peut facilement analyser l'avancement de la réaction par analyse de la composition du gaz en sortie, et en déduire la cinétique de réaction.

Dans le cas présent, le réacteur jet-loop est placé dans une étuve ventilée fonctionnant jusqu'à 300°C, sous pression totale jusqu'à quelques bars, et des pressions partielles des réactifs en dessous de la LIE (par modulation des débits d'air et de H₂). Ainsi, le mélange gazeux alimentant le réacteur est constitué de H₂ dilué dans de l'air à une teneur < 1 %. Un analyseur de gaz en ligne (micro-chromatographe en phase gazeuse) permet de quantifier les concentrations en hydrogène et oxygène résiduels en sortie de réacteur. Des billes comportant du platine déposé sur de l'alumine, dont les diamètres sont de l'ordre du millimètre, sont testées dans un premier temps comme matériau catalytique afin de comparer les résultats de l'étude avec ceux de la

littérature. La performance de catalyseurs au nickel est ensuite évaluée pour différentes conditions de température et de pression.

Pour une conception optimale du réacteur d'étude, visant à déterminer les conditions adéquates de débit et d'injection de gaz permettant d'atteindre une recirculation élevée, des études préalables ont été menées conjointement. La première consiste en la réalisation d'un modèle macroscopique de l'hydrodynamique du réacteur, basé sur des bilans de masse et de quantité de mouvement à l'injection et à la sortie du jet-loop. La seconde est une étude numérique par simulation des écoulements avec le code neptune_cfd [Neau *et al.*, 2020], développé par un consortium EDF R&D/IRSN/CEA/Framatome. Ces deux études combinées permettent de déterminer l'influence de la géométrie du réacteur sur la topologie de l'écoulement, notamment en ce qui concerne la longueur et le diamètre de la canne d'injection.

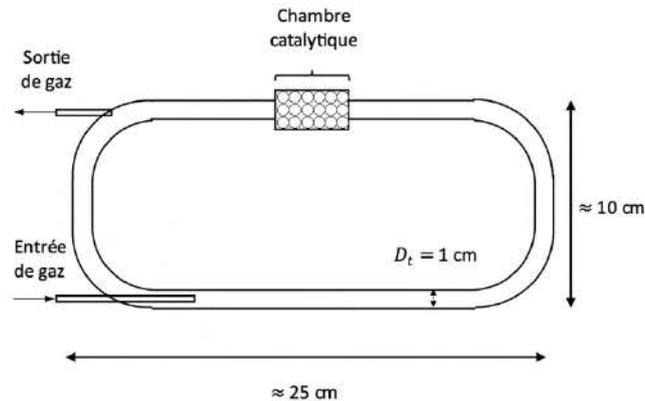


Fig. 1. Représentation schématique du réacteur Jet-Loop et de ses dimensions.

MOTS-CLES DU THEME

Mixte énergétique : production locale, régionale et nationale, carburants (gaz, liquide).

MOTS-CLES LIBRES

Combustion, catalyse, cinétique chimique, hydrodynamique, réacteur jet-loop.

RÉFÉRENCES

- Kim, S.Y. and Kim, Y., 2019, Review: Hydrogen Tank Explosion in Gangneung, South Korea, 2019 Center for Hydrogen Safety Conference, Sacramento, CA.
- Kozhukhova, A.E., du Preez, S. and Bessarabov, D.G., 2021, Catalytic Hydrogen Combustion for Domestic and Safety Applications: A Critical Review of Catalyst Materials and Technologies, *Energies* 14(16):4897, <https://doi.org/10.3390/en14164897>
- Nagaraj, A. and Mills, P., 2013, Novel Jet-Loop Reactor for Kinetic Measurements of Gas-Solid Heterogeneous Catalyzed Reactions Involving Commercial-Scale Particles, *AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA*.
- Nasser, M., Megahed, T.F., Ookawara, S. and Hassan, H., 2022, A review of water-electrolysis-based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems, *Environmental Science and Pollution Research* 29(58):86994-87018, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23323-y>
- Neau, H., Pigou, M., Fede, P., Ansart, R., Baudry, C., Mérigoux, N., Laviéville, J., Fournier, Y., Renon, N. and Simonin, O., 2020, Massively Parallel Numerical Simulation using up to 36,000 CPU cores of an industrial-scale polydispersed reactive pressurized fluidized bed with a mesh of one billion cells, *Powder technology* 366:906-924, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.010>
- Zainal, B.S., Ker, P.J., Mohamed, H., Ong, H.C., Fattah, I.M.R., Rahman, S.M.A., Nghiem, L.D. and Mahlia, T.M.I., 2024, Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 189:113941, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113941>

Inhibition de la digestion anaérobie des boues d'épuration urbaines par le propionate de sodium : production de biogaz et évolution de la communauté microbienne dans des réacteurs semi-continus

Joel AGUMAH^{1,2}, Chloé SOULARD¹, Xiaojun LIU¹, Laura ANDRE², André PAUSS¹, Sabrina GUERIN³, Vincent ROCHER³, Carlyne LACROIX³, Olivier CHAPLEUR⁴, Chrystelle BUREAU⁴, Cédric MIDOUX⁴, Ariane BIZE⁴, Céline ROOSE-AMSALEG⁵, **Thierry RIBEIRO**²

¹TIMR, Université de technologie de Compiègne, France

²ULR 7519, Institut Polytechnique UniLaSalle, Université d'Artois, France

³Direction Innovation, SIAAP, France

⁴PROSE, Université Paris-Saclay, INRAE, France

⁵ECOBIO, CNRS, Université Rennes, France

thierry.ribeiro@unilasalle.fr

RESUME

La digestion anaérobie (DA), ou la méthanisation, est une technologie bien établie pour traiter les flux de déchets tels que les boues d'épuration et les déchets agricoles afin de produire du biogaz. Toutefois, l'accumulation d'acides gras volatils, en particulier d'acide propionique (un produit intermédiaire), peut entraver la production de biogaz. Des études ont indiqué que même de faibles concentrations d'acide propionique peuvent entraver la production de biogaz à partir de la digestion. Cependant, l'acide propionique est généralement sous sa forme ionisée (ions propionates) dans la gamme de pH dans laquelle les procédés de DA fonctionnent. Il existe peu de données concernant la concentration précise de propionate qui inhibe la digestion anaérobie de divers substrats.

Notre première étude examine l'impact de l'acide propionique (HPro) sur la DA. Des séries d'expériences ont été menées dans des conditions mésophiles. Des réacteurs en batch de 500 mL (AMPTS) ont été alimentés par des boues d'épuration mélangées (substrat) et boues d'épuration digérées mésophiles (inoculum). Les boues ont été récupérées de l'usine Seine Aval. Différents niveaux de HPro (0 – 6 g/L) ont été ajoutés pour étudier son impact sur la digestion des boues. En parallèle, pour décrypter les mécanismes d'inhibition, NaPro, NaCl ou HCl à une concentration molaire équivalente ont été ajoutés dans l'autre série d'AMPTS. La production de méthane a été suivie au cours de la digestion. La composition de la communauté microbienne a été déterminée par métabarcodage de l'ADNr 16S, en séquençant les régions variables V4-V5 sur un PGM Ion torrent.

L'inhibition de la production de méthane était d'autant plus importante que la concentration initiale de HPro était élevée, elle était totalement inhibée à 6 g/L de HPro. La cause principale de l'inhibition était le faible pH, comme le montre la comparaison avec NaPro, NaCl et HCl. Corrélativement à l'inhibition, l'abondance des archées méthanogènes et de la bactérie *Syntrophomonas* a diminué avec l'ajout de HPro. Les méthanogènes et leurs partenaires syntrophes pourraient donc être des cibles intéressantes pour le développement de biomarqueurs d'inhibition. Dans une deuxième étude, quatre réacteurs de 5 litres (R1, R2, R3 et R4) ont été utilisés en mode semi-continu avec des boues d'épuration de la même origine. Les réacteurs ont été chargés continuellement avec différents niveaux de NaPro (0, 1,95, 7,75 et 13 g/L, équivalent à 0, 1,5, 6 et 10 g_{HPro}/L) après une période d'acclimatation. Les réacteurs ont fonctionné pendant 81 jours à 37 °C, avec un temps de rétention hydraulique (HRT) de 20 jours. Aucune inhibition n'a été observée à des concentrations de NaPro allant jusqu'à 1,95 g/L. À 7,78 g de NaPro/L, une légère diminution de production du biogaz s'est produite, et une inhibition significative (-40 %) a été notée pour la concentration la plus élevée (13 g_{NaPro}/L). Bien que la concentration inhibitrice de NaPro dans cette étude ait dépassé les valeurs de la littérature (généralement < 2 g/L), cela correspond à nos résultats antérieurs dans des expériences à plus petite échelle.

Ce travail a été financé par le SIAAP dans le cadre du programme « Mocopée ». L'allocation de la thèse de Joel Awinzure Agumah est financée par John Cockerill, Sources et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

MOTS-CLES DU THEME

Bioprocédés, déchet

MOTS-CLES LIBRES

Méthanisation, Acide propionique - propionate, boues de station d'épuration, inhibition, biomarqueurs.

FIGURES



Fig. 1. Niveau de propionate de sodium testé dans les boues brutes des 4 réacteurs.

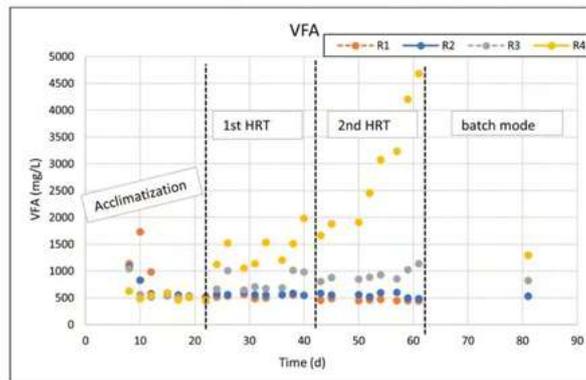


Fig. 2. Évolution de teneur en acides gras volatils dans les 4 réacteurs.

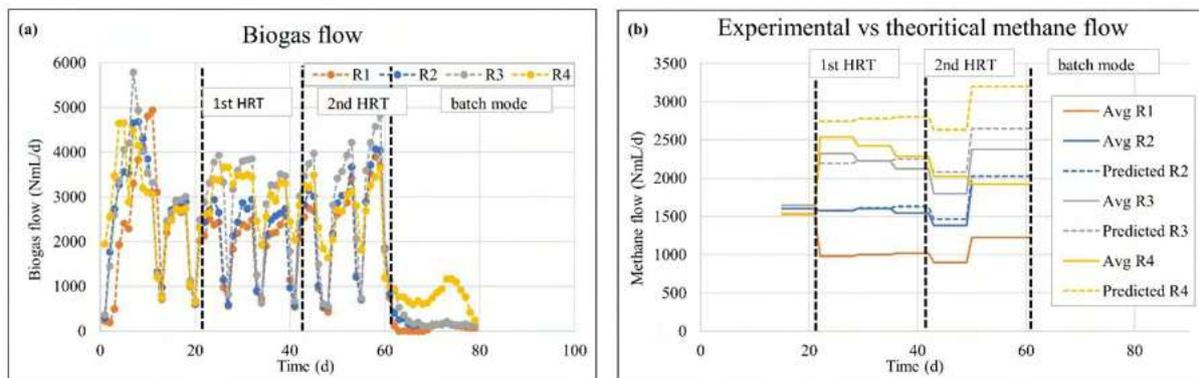


Fig. 3. (a) Production journalière de biogaz, (b) Production théorique et expérimentale de méthane (surplus de méthane par rapport à R1).

Codigestion de boues activées avec une fraction organique d'ordures ménagères et du fumier équin en réacteurs semi-continus thermophile et mésophile

Laura ANDRE¹, Flavien PICARD¹, Xiaojun LIU², Thomas MOREAU³, Alain MAGIS³, Olivier BERNAT³, Florian ROUTHIER⁴, Antoine BRUNET⁴, Patrick BILLETTE⁴, André PAUSS² et Thierry RIBEIRO¹

¹ULR 7519, Institut Polytechnique UniLaSalle, Université Artois, France

²TIMR, Université de technologie de Compiègne, France

³John Cockerill Proserpol, France

⁴Sources France Nord, France

laura.andre@unilasalle.fr

RESUME

Des boues de station d'épuration (16%_{TS}), mélangées à une fraction organique d'ordures ménagères (78%_{TS}) et de fumier équin pailleux (6%_{TS}), ont été méthanisées à l'échelle du laboratoire dans deux CSTR de 16 L alimentés en semi-continu et installés en série, le premier en conditions thermophiles (55 °C) et le second en conditions mésophiles (35 °C). Les pourcentages respectifs des substrats ont été fixés pour une utilisation ultérieure de ces résultats à l'échelle industrielle, avec les apports moyens respectifs sur le site. La concentration totale est de 100 g_{TS}·L⁻¹. Son BMP, calculé à partir du BMP de chaque substrat, est de 301 NL_{CH₄}·kgVS⁻¹.

Les boues d'épuration urbaines proviennent de la station d'épuration de Seine Aval, le fumier équin pailleux a été obtenu dans des fermes équines proches de la station d'épuration, les FOR proviennent d'un tri mécanique de déchets ménagers, avec une granulométrie comprise entre 1 et 10 mm.

Le réacteur thermophile a été alimenté quotidiennement avec le mélange boues/FOR/fumier pendant 20 jours, avec un temps de séjour hydraulique de 2 jours, soit 10 temps de séjour. Après environ deux temps de séjour, le pH de ce réacteur s'est stabilisé à environ 6,5 et la concentration en AGV à environ 16 g·L⁻¹ (Fig. 1).

Le réacteur mésophile a été alimenté une fois par jour avec l'effluent du réacteur thermophile pendant 64 jours, avec deux temps de séjour de 15 puis 12 jours, soit successivement 3 et 2 temps de séjour. Les résultats montrent une production de méthane régulière, stable pour les deux temps de séjour. Les productivités globales étaient respectivement de 245 et 235 NL_{CH₄}·kgVS⁻¹. On peut également noter que les AGV présents dans l'effluent du réacteur thermophile sont presque entièrement métabolisés (Fig. 2). Une analyse plus poussée montre que l'acide propionique est l'acide principal dans le réacteur, mais sans inhibition apparente.

Enfin, la dynamique journalière est extrêmement reproductible, avec une production de gaz en cloche sur une journée montrant une augmentation de la production entre 3 et 4 heures après l'alimentation, démontrant l'énorme résilience de l'environnement et sa capacité à dégrader rapidement l'hydrolysate thermophile ainsi qu'une augmentation progressive des performances du réacteur dans le temps, augurant bien de la productivité des réacteurs industriels.

Malgré des temps de séjour courts (2 jours et 15 puis 12 jours), le mélange n'a pas montré d'inhibition apparente, avec un rendement en méthane proche de 80% du BMP. L'ajout de fumier équin pailleux a permis d'améliorer le rapport C/N et d'éviter l'inhibition potentielle par l'ammoniac.

Ces résultats de laboratoire ont été utilisés pour concevoir une usine pilote actuellement en construction.

Ce travail a été financé par le SIAAP et le SYCTOM dans le cadre du partenariat d'innovation « Cométha ».

MOTS-CLES DU THEME

Bioprocédés, Déchet

MOTS-CLES LIBRES

Méthanisation biétagée, biométhane, codigestion, boues de station d'épuration, fraction organique d'ordures ménagères.

FIGURES

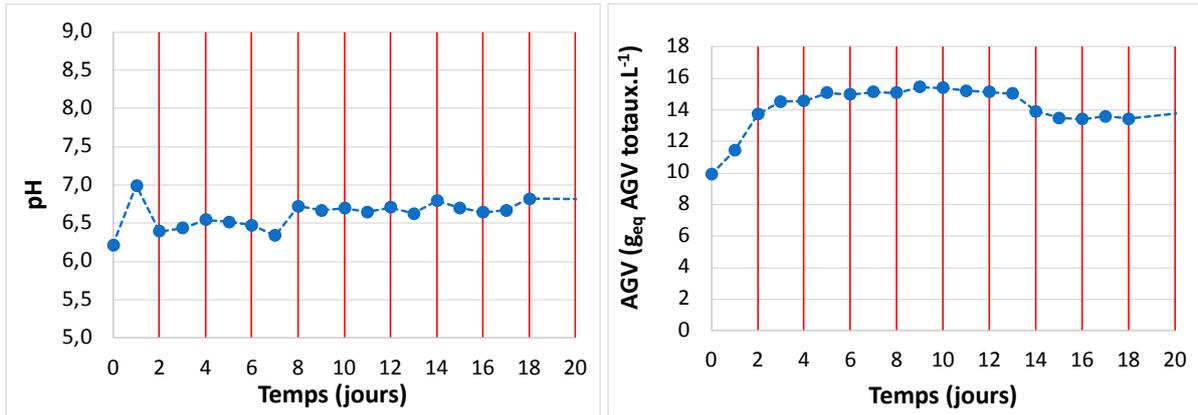


Fig. 1. Évolution du pH et de la teneur en acides gras volatils dans le réacteur thermophile.

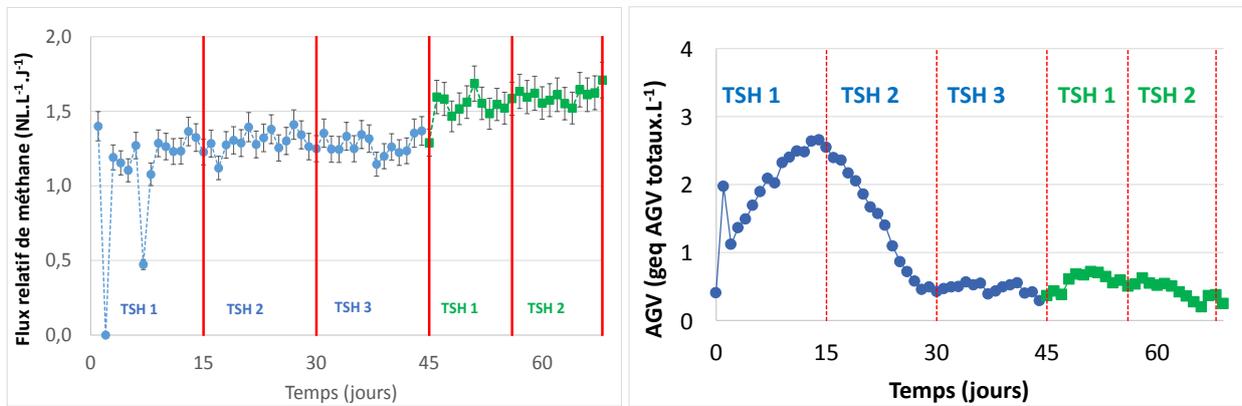


Fig. 2. Évolution de la teneur en acides gras volatils et production du biométhane dans le réacteur mésophile.

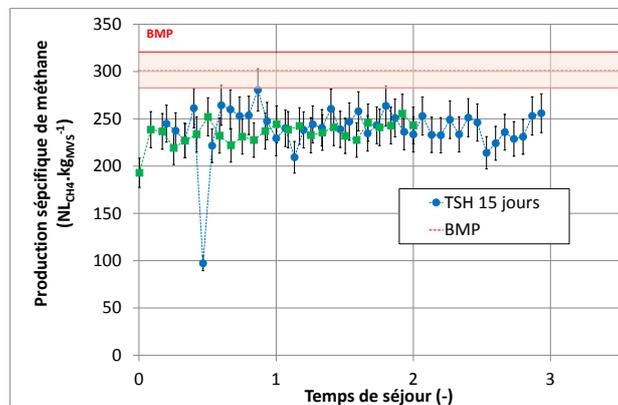


Fig. 3. Production spécifique de biométhane versus BMP de l'intrant.

Potentialités de l'Oxydation HydroThermale (OHT) pour le traitement des effluents organiques toxiques

Jean-Christophe RUIZ¹, Antoine LEYBROS¹, Pierre VENDITTI¹ et Alexandre GAILLARD¹

¹ CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

jean-christophe.ruiz@cea.fr

RESUME

L'Oxydation HydroThermale (OHT) est un procédé de traitement d'effluents organiques purs ou dilués dans l'eau. Dans la gamme de pression et de température de l'eau SuperCritique (SC), au-delà de 374°C/221 bar, l'eau de très faible viscosité se comporte ainsi comme un solvant apolaire. Les composés organiques sont facilement dissous en présence d'un oxydant généralement de l'air.

Ces propriétés particulières permettent de minéraliser 99,99% de déchets organiques pouvant contenir une charge minérale significative (5 – 20 %). Ces taux de destruction importants sont obtenus avec des temps de séjour très courts (<min). Les composés organiques sont totalement convertis en dioxyde de carbone, en azote et en eau. La présence d'éléments azotés, chlorés, soufrés ou phosphorés conduit à la production d'azote gazeux ou d'acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) dissous dans la phase aqueuse. Les émissions gazeuses de dioxine, d'oxydes d'azote ou de soufre sont inexistantes. Les métaux lourds sont convertis sous forme de particules d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles.

Les procédé OHT s'appliquent à une grande variété de déchets organiques conventionnels ou industriels. Ces déchets peuvent être composés exclusivement de CHON ou bien plus complexes avec la présence d'hétéroatomes (Cl, P, F, S, ...). Des déchets complexes ont été traités industriellement : cellulose, charbon, effluents chimiques toxiques ou pharmaceutiques avec des taux de destruction supérieurs à 99,99%.

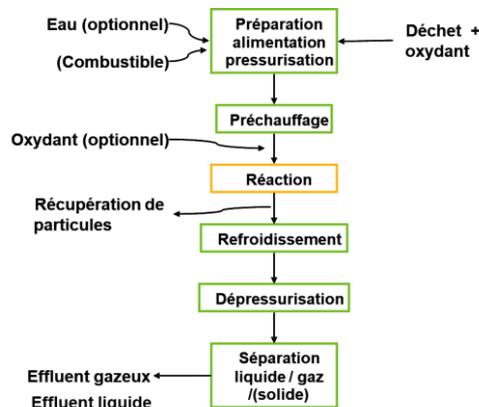


Fig. 1. Fonctionnement d'un procédé d'oxydation hydrothermale

Le réacteur à double enveloppe agité développé par le CEA, dont le principe est décrit dans la littérature [1-3] a démontré ses performances pour le traitement par OHT de nombreux déchets organiques tels que les polyéther ou alcanes linéaires, solvants organophosphorés et résines échangeuses d'ions. Ce procédé innovant peut offrir une solution intéressante pour la destruction de déchets organiques dangereux de fort ou de faible Pouvoir Calorique Inférieur (PCI).

Ce concept de réacteurs permet la gestion de l'exothermie de réaction et sont peu sensibles aux phénomènes d'emballement réactionnel. L'écoulement piston permet d'éviter les accumulations de matières combustibles et la conduite du procédé est facilitée avec la surveillance de la température et la pression opératoire.

Une enceinte sous pression regroupant les zones de réaction et de refroidissement permet de garantir un écoulement turbulent afin de favoriser les transferts thermiques et une cinétique de réaction rapide (Figure 4).

L'utilisation d'une enveloppe de confinement interne non soumise aux contraintes de pression permet d'éviter la mise en contact du déchet organique à minéraliser avec l'autoclave en acier inoxydable, en confinant la réaction d'OHT à l'intérieur d'un tube en titane résistant à la corrosion [4]. Dans le tube de confinement, un moyen d'agitation réalisé avec le même matériau permet d'éviter une sédimentation des sels insolubles. L'ensemble, tube de confinement et agitateur, constitue un équipement aisément modulable en fonction de la nature du déchet à traiter.

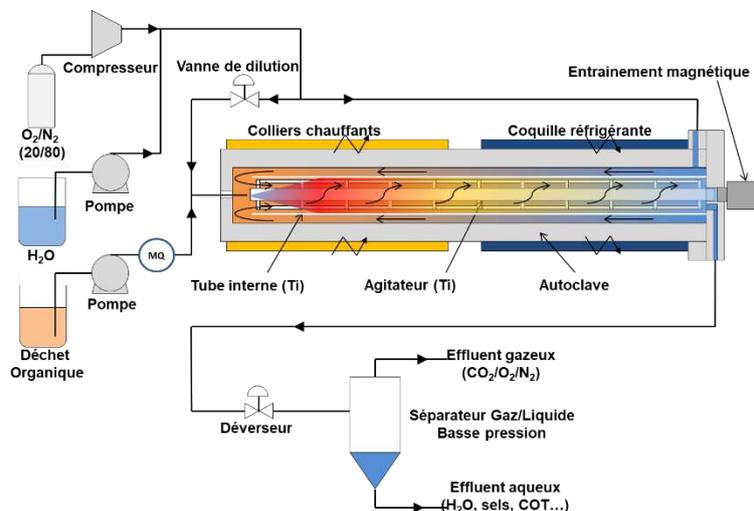


Fig. 2. Schéma du procédé d'OHT

La géométrie compacte de ce type de réacteur d'OHT autorise un encombrement réduit en regroupant les zones de chauffage et de refroidissement. Cet encombrement réduit a notamment permis son intégration dans un environnement nucléarisée (procédé DELIS / DELOS) [5].

Dans ce contexte, la démonstration de la fiabilité a été effectuée en totalisant 5 000 h de fonctionnement dans un contexte industriel avec des campagnes régulières en 3x8. Au travers de ces avancées technologiques et grâce à une compréhension fine des mécanismes, la capitalisation du savoir-faire du CEA sur des effluents organiques radioactifs peut maintenant s'étendre à d'autres effluents chimiques potentiellement toxiques dans différentes industries (pharmaceutique, etc).

MOTS-CLES DU THEME

Environnement, Maitrise des risques industriels, Fluides Supercritiques.

MOTS-CLES LIBRES

Procédés d'oxydation hydrothermale, Traitement de déchets organiques dangereux, Eau supercritique.

REFERENCES

- [1] C. Jousset-Dubien, G. Didier, H.A. Turc, 2001, Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières, *World Patent WO 0230836*.
- [2] Y. Calzavara, C. Jousset-Dubien, H.A. Turc, E. Fauvel, S. Sarrade, 2004, A new reactor concept for hydrothermal oxidation, *Journal of Supercritical Fluids*, 31, pp.195-206.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.001>
- [3] A. Leybros, A. Roubaud, P. Guichardon, O. Boutin, B. Fournel, 2010, Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor, *Journal of Supercritical Fluids*, 51, pp. 369-375.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.08.017>
- [4] P.A. Marrone, G.T. Hong, 2009, Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes, *Journal of Supercritical Fluids*, 51, pp. 83-103.
- [5] J.C. Ruiz, H.A. Turc, A. Leybros, 2018, Réacteur pour le traitement oxydation hydrothermale d'une matière organique dans un milieu réactionnel, *FR 3082439, France*.

Développement d'un procédé microfluidique pour mesurer la stabilité à l'oxydation de carburants d'aviation durables

Ryma BENRABAH¹, Emilien GIROT¹, Jean-Marc COMMENGE¹, René FOURNET¹,
Philippe ARNOUX¹, Pierre-Alexandre GLAUDE¹ et Baptiste SIRJEAN¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, LRGP, France
ryma.benrabah@univ-lorraine.fr

RESUME

Contexte

Une des solutions envisagées pour réduire l'empreinte carbone du transport aérien consiste à ajouter du carburant d'aviation durable (CAD) dans les carburants qui sont actuellement issus de kérosènes d'origine fossile. L'un des défis associés à l'utilisation de CAD en « drop-in », c'est-à-dire qui peuvent être utilisés dans les moteurs à réaction actuels, est que le carburant d'aviation soit également utilisé comme liquide de refroidissement. Le carburant est soumis à des températures élevées dans les avions et est en contact avec de l'oxygène, ce qui nécessite un contrôle de la stabilité thermique et stabilité à l'oxydation du carburant. La stabilité des carburants est un facteur déterminant dans les domaines du transport et de l'énergie selon DeWitt, M.J. et *al.* en 2014. Cette stabilité, aussi appelée résistance au vieillissement, peut être compromise par l'oxydation des carburants qui se produit pendant leur stockage sur une longue durée, leur manipulation et leur utilisation dans les moteurs. Le vieillissement des carburants entraîne des conséquences sur leur utilisation en combustion (dépôts ou dysfonctionnement des moteurs) et entraîne la formation de molécules nuisibles à la bonne utilisation du carburant dans les avions.

L'objectif de ce travail, qui s'inscrit dans le projet ERC BioSCOPE, est d'étudier le vieillissement d'un carburant modèle et de ses mélanges avec des CAD. Dans le but d'étudier ce phénomène dans un réacteur idéal du point de vue de la cinétique chimique, nous avons choisi de développer un réacteur microfluidique, qui sera couplé à des systèmes analytiques (Fig. 1). Un réacteur microfluidique permet d'étudier le vieillissement des carburants et des CAD en contrôlant les paramètres opératoires sensibles, de manière à pallier certaines contraintes expérimentales, telles que le temps de séjour pour le vieillissement, la limitation diffusionnelle de l'oxygène dans le liquide, l'analyse spectroscopique *in situ* et l'utilisation de moins de produits lors des tests.

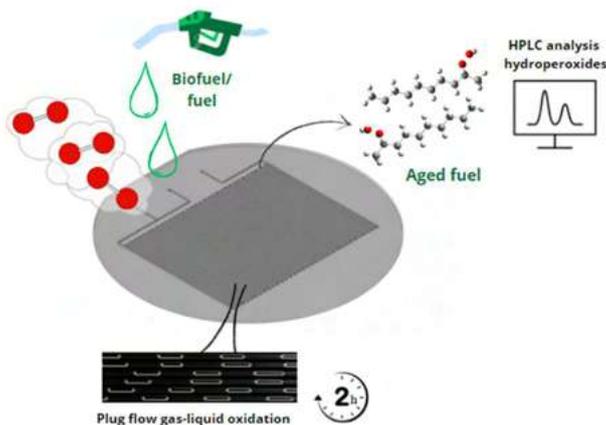


Fig. 1. Schéma descriptif du travail

Méthodologie

Dans ce travail, nous avons développé un réacteur microfluidique en Si/verre avec un dispositif d'alimentation en polyéther éther cétone inerte (PEEK) inspiré de Marre, S. et *al.* en 2010. Le banc d'essai PEEK-ACHU (Autoxidation μ Chip Heated Unit) a été utilisé pour étudier la stabilité à l'oxydation d'un substitut de CAD. Le dispositif permet d'établir un écoulement segmenté gaz-liquide, dit de Taylor, entre le carburant et de l'oxygène pur, ce qui permet une oxydation en phase liquide dans des segments saturés en oxydant, auto-agités et homogènes.

Le réacteur est chauffé et permet une montée en pression afin d'accélérer l'auto-oxydation du carburant par rapport aux conditions ambiantes de stockage des carburants. Les temps de réactions deviennent ainsi

compatibles avec des mesures de laboratoire. PEEK-ACHU permet d'atteindre des temps de séjour allant jusqu'à 2 heures dans un réacteur gravé sur un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre et fonctionnant jusqu'à 453 K et 30 bars. L'analyse et la quantification des produits principaux d'oxydation, les hydroperoxydes, en sortie permet une étude cinétique bien définie de l'oxydation du CAD liquide. La concentration totale des hydroperoxydes est une donnée importante pour évaluer la stabilité du carburant et normée par un standard ASTM D3703. Elle a été quantifiée à la sortie du microréacteur à l'aide d'un dispositif HPLC spécialement conçu avec un réacteur post-colonne séparative proposé par Benrabah R. et *al.* en 2024.

Résultats et perspectives

Les résultats ont été comparés aux mesures obtenues dans un dispositif standardisé de type autoclave, selon la norme ASTM D7525 (PetroOxy). Un mélange de *n*-décane et d'iso-octane a été utilisé comme CAD de substitution, selon les recommandations de Yang Z. et *al.* en 2023. L'analyse a été effectuée sur le CAD oxydé dans l'appareil PetroOxy, avec le même temps de séjour que dans le réacteur PEEK-ACHU. Les résultats de cette étude montrent que le réacteur microfluidique est capable d'effectuer des mesures fiables de stabilité à l'oxydation et ouvre la voie à une meilleure compréhension de la cinétique chimique de ce procédé. La Fig. 2 illustre l'avancement de la réaction réalisé pour des temps de séjour équivalents de 65 min dans les 2 réacteurs. La différence entre les 2 profils s'explique essentiellement par l'agitation dans le réacteur microfluidique ce qui démontre l'efficacité et l'intérêt de l'agitation dans le dispositif PEEK-ACHU. L'accès visuel du réacteur est aussi pertinent pour d'autres applications, telles que le contrôle par spectroscopie Raman de la cinétique de réaction.

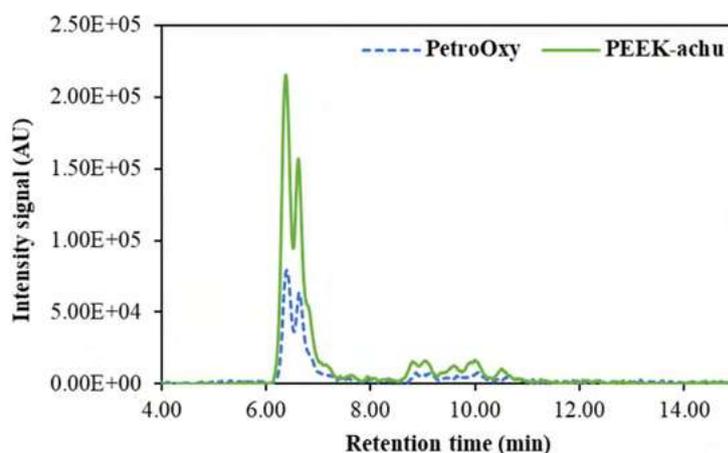


Fig. 2. Chromatogrammes des solutions vieilles dans PEEK-ACHU et le PetroOxy (10 bars/ 140°C) réalisés dans la HPLC-P-cR (362nm/ 10 μ L injection ; isooctane/éthanol absolu 95/5)

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide), stockage et transport, nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES

Microfluidique, oxydation de carburant, stabilité, carburant d'aviation durable

RÉFÉRENCES

- DeWitt, M. J. et al. *Effect of aromatics on the thermal-oxidative stability of synthetic paraffinic kerosene.* Energy and Fuels 28, 3696–3703 (2014).
- Marre, S., Adamo, A., Basak, S., Aymonier, C. & Jensen, K. F. *Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications.* Ind. Eng. Chem. Res. 49, 11310–11320 (2010).
- Yang, Z., et al. *Maximizing Sustainable aviation fuel usage through optimization of distillation cut points and blending,* Fuel, Volume 353, 129136 (2023).
- Benrabah, R et al. *Quantification of hydroperoxides in liquid fuels: A systematic comparison of titration and absorption methods and their coupling to HPLC,* Fuel, Volume 365, 131218 (2024).

Le projet a reçu un financement du Conseil européen de la recherche (ERC) dans le cadre du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'UE (convention de subvention n° 101003318).

Modélisation diphasique de détente transcritiques pour l'optimisation de stator de turbines CO₂

Renaud SAUGNAC¹, Egoï ORTEGO SAMPEDRO¹ et Chakib BOUALLOU¹

¹*Centre Energie, Environnement et Procédés, Mines Paris PSL, France*

renaud.saugnac@minesparis.psl.eu

RESUME

L'augmentation de la température globale de la planète ainsi que l'intensification des vagues de chaleur auront pour effet une augmentation de l'utilisation des systèmes de climatisation. Dans ce contexte, il semble particulièrement intéressant d'améliorer l'efficacité énergétique de tels systèmes. Cela pourrait limiter une part des contraintes liées à la gestion et à l'approvisionnement d'électricité, mais aussi limiter l'emprunte environnementale de ces systèmes. L'évolution de la réglementation sur les fluides frigorigènes tend à remplacer les fluides actuels par des fluides naturels. Le CO₂, étant non-toxique, non-inflammable et présentant un faible pouvoir de réchauffement global (GWP) a été souvent évoqué et se présente comme un bon candidat pour se substituer à certains fluides actuels. Cependant, son efficacité thermodynamique est faible et son utilisation se contraint à des régions à climat tempéré. Plusieurs pistes sont explorées pour augmenter l'efficacité des systèmes de climatisation fonctionnant avec du CO₂. Il a notamment été montré par Ersoy, H.K. en 2012 que la détente était un des postes majeurs de pertes d'efficacité du système. Remplacer la vanne de détente par une turbine fonctionnant en régime diphasique aurait pour effet de valoriser une majeure partie des pertes en réinjectant le travail récupéré dans le système. On constatera également une augmentation des capacités de réfrigération. Cependant, il n'existe pas de méthode générale pour la conception de telles turbines. La difficulté est principalement due à la méconnaissance des mécanismes d'interactions gaz-liquide au cours des écoulements à changement de phase.

L'objectif principal de ce travail est de valider avec un code de mécanique des fluides numérique (CFD) un design de tuyère optimal obtenu par un modèle à une dimension. Le modèle 1D utilisé se base sur une approche Euler-Euler d'un écoulement diphasique métastable. Il utilise une formulation transitoire de l'air d'interface avec un coefficient de transfert de chaleur proposé par Liao, Y. en 2015 ainsi qu'un modèle de frottement décrit par White, M.T. en 2022. Le dimensionnement du stator est obtenu par optimisation génétique du profil de pression déterminé par les points de contrôle d'une courbe de Bézier. Les résultats d'optimisation présentés en figure 1 prédisent une amélioration d'environ 8 % du rendement du stator par rapport à la géométrie la plus pénalisante. Les différents cas correspondent à différents points opératoires de détente étudié par Sampedro, E.O. en 2021 nous permettant de valider notre modèle. De plus, une comparaison entre un design initial de tuyère et le design optimisé du cas 11 est présenté en figure 2. On observe que d'après l'optimisation une variation douce de la section au niveau du col permet une meilleure efficacité.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, Procédés de ruptures : économie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES

Écoulement diphasique CO₂, Modélisation de tuyère, CFD.

FIGURES

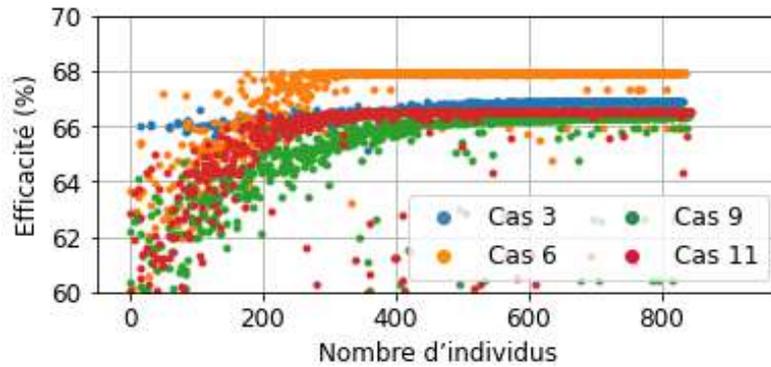


Fig. 1. Résultats d'optimisation génétique de la géométrie du stator pour différentes détentés

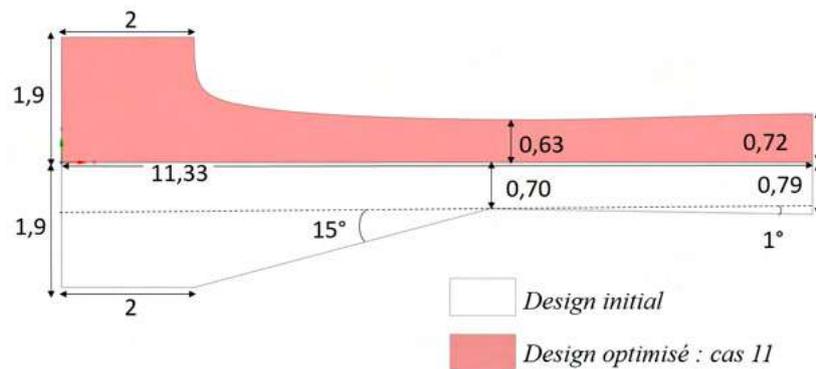


Fig. 2. Comparaison de la géométrie optimale avec la géométrie initiale pour le cas 11

RÉFÉRENCES

Ersoy, H.K. and Bilir, N. (2012) 'Performance characteristics of ejector expander transcritical CO₂ refrigeration cycle', *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 226(5), pp. 623–635. Available at: <https://doi.org/10.1177/0957650912446547>.

Liao, Y. and Lucas, D. (2015) '3D CFD simulation of flashing flows in a converging-diverging nozzle', *Nuclear Engineering and Design*, 292, pp. 149–163. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2015.06.015>.

Sampedro, E.O. (2021) 'A Non Symmetric Interfacial Area Density Formulation for Transcritical CO₂ Ejectors'.

White, M.T. (2022) 'Investigating the wet-to-dry expansion of organic fluids for power generation', *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 192, p. 122921. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122921>.

Réduction du coût énergétique des procédés de CO₂ supercritique par couplage avec une séparation membranaire

Ana KAUCZ¹, Jean-Christophe REMIGY¹, Jean-Stéphane CONDORET¹ et Séverine CAMY¹
¹LGC, INP, UPS, France

anapaula.kaucz@toulouse-inp.fr

RESUME

L'utilisation de membranes pour le recyclage du CO₂ dans les procédés d'extraction au CO₂ supercritique (CO₂-sc) peut réduire considérablement la consommation d'énergie due à la recompression dans le cas conventionnel de la récupération des solutés par détente à basse pression (50 bar). Par contre la récupération du soluté par filtration membranaire entraîne une très faible réduction de pression (ΔP) sur le flux de (quelques bars par rapport à des centaines dans le procédé conventionnel avec détente). Ce procédé hybride peut de ce fait rendre l'extraction au CO₂-sc économiquement viable même pour des produits à faible et moyenne valeur ajoutée. Cependant, cela nécessite une membrane présentant une sélectivité et une perméance adéquates par rapport au CO₂-sc, ainsi qu'une durée de vie suffisante.

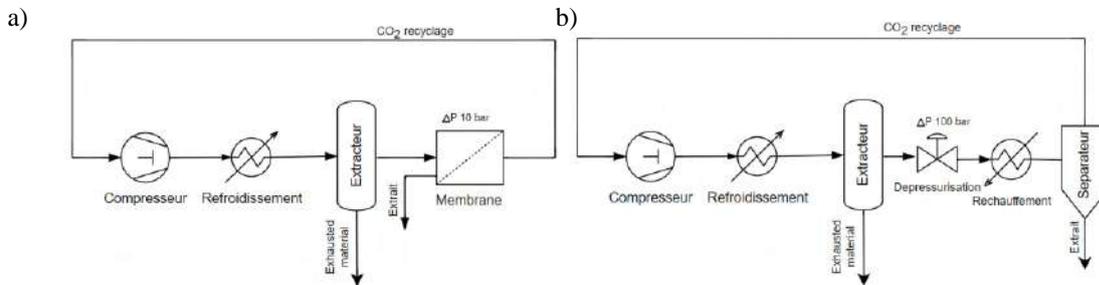


Fig. 1. a) Recyclage du CO₂ au moyen d'une membrane b) Recyclage conventionnel du CO₂.

La première partie de cette étude a évalué une membrane commerciale d'osmose inverse de polyamide (type AG – Veolia) pour quantifier perméance au CO₂-sc et la rétention par rapport au soluté extrait, ici de l'huile de tournesol car les huiles alimentaires sont une cible privilégiée pour cette technologie d'extraction propre. Le coût opérationnel de ce processus couplé a été étudié par rapport au procédé conventionnel.

Les expériences de perméation du CO₂-sc dans la membrane AG ont été réalisées en utilisant une cellule membranaire spécifiquement conçue, à 40,1±0,5°C. Cette membrane a présenté des valeurs de perméance modérées (3,6±0,5 kg/(h.m².bar)) et le taux de rétention de l'huile de tournesol, à une pression d'entrée constante de 150 bar, a été d'environ 90%. Cette valeur de taux de rétention s'est maintenue tout au long d'une durée de filtration d'environ 15 heures.

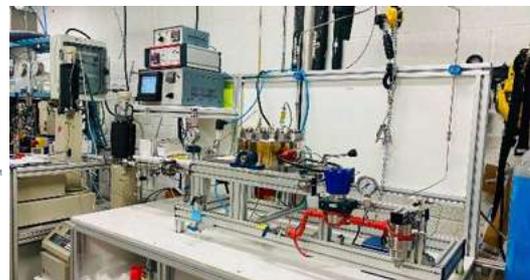
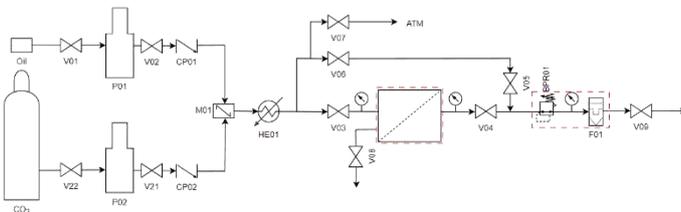


Fig. 2. Schéma de flux et unité pilote utilisée pour les expériences

Le coût opérationnel pour ce processus couplé, C_{ope} , en €/kg d'huile, est défini comme la somme du coût de la membrane consommable (qui dépend de sa durée de vie et de la surface nécessaire, elle-même inversement proportionnelle à la perte de charge ΔP) et du coût énergétique de recompression (quasiment proportionnel à ΔP pour des valeurs modérées de ΔP). On obtient alors l'équation 1 :

$$C_{ope} = \frac{P_m}{Perm C_S R t_{life}} \frac{1}{\Delta P} + \frac{\alpha}{C_S R} \Delta P \quad (1)$$

$Perm$ représente la perméance relative à une différence de pression, exprimée en $\text{kg} \cdot (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})^{-1}$, P_m désigne le prix par mètre carré de membrane, en $\text{€}/\text{m}^2$, R correspond au taux de rétention de l'huile sur la membrane, t_{life} représente la durée de vie de la membrane (h), C_S est la solubilité saturante de l'huile dans le CO_2 -sc, exprimée en kg de soluté/ kg de CO_2 , α est le coefficient de proportionnalité par rapport à ΔP pour le coût de recompression, en € (kg de CO_2) $^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

La minimisation des coûts opérationnels par rapport à ΔP a permis de définir un indice de performance I_p pour la membrane dont la valeur optimale a été trouvée autour de $150 \text{ kg} \cdot \text{€}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, une valeur permettant une réduction très significative du coût opérationnel du recyclage du CO_2 (environ 90% par rapport au procédé conventionnel). Cet indice de performance est défini par:

$$I_p = R^2 \frac{Perm t_{life}}{P_m} \quad (2)$$

En conclusion, cette étude souligne le potentiel de ces procédés supercritiques hybrides à base de membranes qui améliorent la faisabilité économique des procédés d'extraction au sc- CO_2 dans le cas d'extraits à faible ou moyenne valeur ajoutée. En particulier, des critères pour le choix de la membrane la mieux adaptée ont été établis ici. Cependant le couplage effectif avec une extraction et l'évaluation des performances sur des durées significatives au plan industriel doivent encore être validés.

MOT-CLE DU THEME

Economie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES

Economie d'énergie, séparation membranaire, CO_2 supercritique, recyclage du CO_2 , membrane polymère.

RÉFÉRENCES

D. Chabni, S. Karakache, J.-S. Condoret, S. Camy, J.-C. Remigy, Supercritical CO_2 permeation through dense commercial polymeric membranes: Permeability measurements and influence of pressure, *The Journal of Supercritical Fluids*. 188 (2022) 105700. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105700>.

Ingenierie des bioréacteurs pour la production bactérienne de biomolécules à partir du CO₂

Eric LOMBARD, Isabell WEICKARDT, Federico DIBISCEGLIE, Nathalie GORRET et Stéphane GUILLOUET³

TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRA, INSA, Toulouse, France
guillouet@insa-toulouse.fr

RESUME

Le développement de procédés de Capture, Stockage et Valorisation du CO₂ (CCUS) par l'utilisation de microorganismes est une des technologies prometteuses pour contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. L'utilisation de microorganismes naturellement capables de transformer le CO₂ pour leur croissance et la production de biomolécules permettra de développer des procédés alternatifs de production de carburants, produits chimiques à partir d'effluents gazeux industriels. La bactérie lithoautotrophe *Cupriavidus necator* est un microorganisme aérobie plateforme de bioproduction métaboliquement polyvalent. Il est capable d'utiliser diverses sources de carbone parmi lesquelles le CO₂ en présence d'Hydrogène. Il est connu pour sa capacité à accumuler des fortes teneurs en bioplastiques (polyhydroxyalcanoates, PHA). Mais il peut être ingénieré pour lui faire produire un large spectre de molécules (alcools¹, alcanes², acides gras³, terpenes⁴,...) qui s'est traduit par un intérêt accru au sein de la communauté scientifique internationale ces dernières années.

Par une stratégie multidisciplinaire combinant ingénierie métabolique et génie biochimique, nous avons développé *C. necator* comme plateforme de production de biomolécules à partir de CO₂. Parallèlement, nous avons développé un ensemble de systèmes de cultures à différentes échelles (flacon, réacteurs 500 mL jusqu'à 10 litres) afin d'assurer la culture en conditions autotrophes dans de conditions sécurisées. Notamment, nous avons développé un bioréacteur de 500 mL dédié à la fermentation gaz. Réduire la taille de bioréacteur est toujours plus difficile pour certains paramètres tels que le transfert de gaz. La solution technique au mauvais transfert de gaz se limite souvent à l'augmentation du kLa grâce à des modifications du type des systèmes d'aération et d'agitation. Cela offre des possibilités d'amélioration relativement limitées. Une alternative efficace consiste à faire fonctionner le bioréacteur sous pression élevée⁵.

Au cours de cette présentation, nous illustrerons le travail de développement des bioréacteurs par des exemples d'évaluation des performances de croissance et production de nos souches de *C. necator* ingénierées au sein de nos différents bioréacteurs aux différentes échelles. Ce travail nous a permis d'améliorer les performances de production de molécules telles que l'isopropanol de 250 mg/L à plus de 10 g/L à partir de CO₂ comme unique source de Carbone (Figure 1).

Nos résultats démontrent qu'il est désormais possible de produire des quantités excédant le g/L de bioproduits à partir du CO₂ grâce aux récents développements en ingénierie métabolique chez *C. necator* et en ingénierie de bioréacteurs pour la fermentation gaz.

MOTS-CLES DU THEME

Bio procédés, Biotechnologies, Valorisation

MOTS-CLES LIBRES

Captage, Stockage et Valorisation du CO₂, Bioréacteurs, Fermentation gaz, Hydrogène,

RÉFÉRENCES

- [1] Grousseau E, Lu JN, Gorret N, Guillouet SE, Sinskey AJ. 2014. Isopropanol production with engineered *Cupriavidus necator* as bioproduction platform. *Appl Microbiol Biotechnol* 98:4277-4290, [https://doi: 10.1007/s00253-014-5591-0](https://doi.org/10.1007/s00253-014-5591-0)
- [2] Crépin L, Barthe M, Leray F, Guillouet SE. 2018 . Alka(e)ne synthesis in *Cupriavidus necator* boosted by the expression of endogenous and heterologous ferredoxin-ferredoxin reductase systems. *Biotechnol Bioeng*. 115(10):2576-2584. doi: 10.1002/bit.26805
- [3] JS Chen , B Colón , B Dusel , M Ziesack , JC Way , JP Torella; 2014. Production of fatty acids in *Ralstonia eutropha* H16 by engineering β -oxidation and carbon storage. *Appl Microbiol Biotechnol*; 98(9):4277-90, doi: 10.1007/s00253-014-5591-0
- [4] Sydow, A.; Becker, L.; Lombard, E.; Ulber, R.; Guillouet, S.E.; Holtmann, D. 2023. Autotrophic Production of the Sesquiterpene α -Humulene with *Cupriavidus necator* in a Controlled Bioreactor. *Bioengineering*, 10, 1194. <https://doi.org/10.3390/bioengineering10101194>
- [5] Garrigues L., Maignien L., Lombard E., Singh J., S.E. Guillouet 2019 Isopropanol production from carbon dioxide in *Cupriavidus necator* in a pressurized bioreactor. *New Biotechnol.* 56, 16-20, <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2019.11.005>

Efficacité énergétique et multiples états stationnaires de l'alambic armagnacais

Xavier JOULIA¹, Cédric MOREL¹ et Marie-Claude SEGUR²

¹Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique, UPS, INPT, CNRS, France
²BNIA, France

xavier.joulia@toulouse-inp.fr

RÉSUMÉ

L'alambic armagnacais produit environ 95 % de l'eau-de-vie d'Armagnac et fonctionne selon la méthode de distillation continue multi-étagée définie par le cahier des charges de l'AOC Armagnac (décret n°2014-1642 du 26 décembre 2014). Afin d'évaluer l'efficacité énergétique du procédé de distillation armagnacaise une analyse par la méthode du pincement est effectuée sur un alambic armagnacais représentatif de l'appellation. Cet alambic comporte en plus des éléments de la configuration de base (Fig. 1) un serpentin de tête de colonne alimenté par une portion du vin de l'alimentation (Fig. 2).



Fig. 1. Alambic armagnacais – Configuration de base

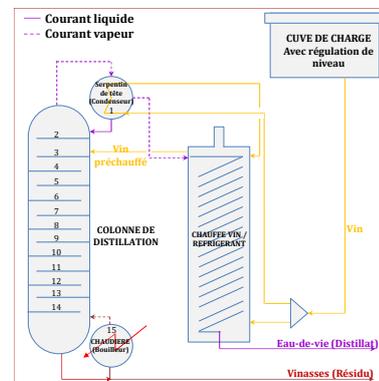


Fig. 2. Alambic armagnacais avec serpentin de tête

Pour la mise en œuvre de la méthode du pincement sur le procédé de distillation armagnacaise, une simulation de l'alambic est réalisée avec le simulateur de procédés en régime permanent ProSimPlus. Les résultats de l'analyse énergétique sur l'alambic armagnacais, tel qu'il fonctionne actuellement et après valorisation de la chaleur fatale des vinasses, sont présentés. Ceux-ci montrent que l'alambic armagnacais est fort bien intégré énergétiquement dans sa configuration traditionnelle avec le vin comme seule source froide, hormis l'air ambiant (pertes thermiques) et l'environnement (refroidissement des vinasses à la température ambiante). L'ensemble Chauffe-vin et Réfrigérant (CV&R) alimenté en vin permet un gain de 40 % d'énergie (gaz) et une économie de production de gaz à effet de serre équivalente. L'énergie utile (hors rendement du brûleur) à fournir pour la production d'un hectolitre d'alcool pur est ainsi inférieure à 100 kW/hLAP, soit 3 à 4 fois moindre qu'avec un mode de distillation discontinue à double chauffe. Le système CV&R permet également une économie d'eau conséquente en évitant d'avoir recours à une utilité froide externe. La valorisation d'une partie de la chaleur fatale des vinasses, en surchauffant le vin chaud sortant du chauffe-vin jusqu'à sa température de bulle, constitue un potentiel d'économie d'énergie supplémentaire d'environ 9 %. Enfin, 10 à 15 % supplémentaires sont susceptibles d'être obtenus par calorifugeage de la chaudière complète et de la zone d'épuisement de la colonne. Ces deux sources potentielles d'économie d'énergie s'avèrent cependant difficiles à mettre en œuvre compte tenu du coût d'investissement élevé relativement à la courte période annuelle d'utilisation et la faible capacité des ateliers. Par ailleurs, il est nécessaire d'évaluer l'impact potentiel de ces modifications sur la qualité de l'eau-de-vie.

Au-delà de l'efficacité énergétique apportée par le CV&R, le couplage thermique de ce dernier avec la colonne de distillation induit une multiplicité d'états stationnaires. Cela a des conséquences importantes sur la conception, le démarrage et la conduite de la distillation armagnacaise. Dans la littérature, le terme *états stationnaires multiples* est utilisé pour décrire diverses situations (Güttinger, T.E. and Morari M., 1996). Dans notre cas il s'agit d'une *multiplicité de sorties* définie par : pour un design, une pression, une alimentation (température, pression, débits molaires ou massiques partiels) fixés et un même ensemble de conditions

opérateurs saturant les degrés de liberté du système, il existe différents produits en termes de température, débit, composition et donc différents profils dans la colonne (température, débits et compositions liquides et vapeur). Ainsi, dans le cas de l'alambic armagnacais dans sa configuration de base, pour des entrées et conditions opératoires identiques que sont l'alimentation en vin, la chauffe et les pertes thermiques, deux états stationnaires coexistent. À titre d'illustration, la Fig. 3 montre l'influence du débit total d'alimentation en vin en hL/h¹ sur le TAV (titre alcoométrique volumique) en % vol¹ du coulage (distillat) pour un alambic distillant un vin de TAV 10,7 % vol, de température 12,4 °C et une chauffe donnés. La Fig. 4 montre l'influence sur le taux de récupération en éthanol τ_{Eth} . Ainsi pour un même débit, par exemple égal à 2,7 hl/h, deux coulages en termes de débit (42,2 et 50,3 hL/h), TAV (66,8 et 56,3 % vol) et taux de récupération en éthanol τ_{Eth} (0,996 et 0,999) sont atteignables selon le mode de fonctionnement.

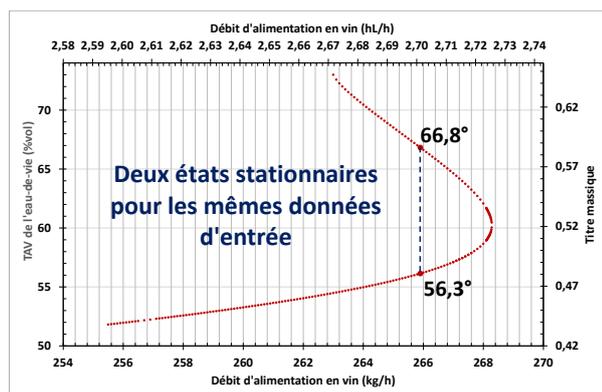


Fig. 3. Multiplicité d'états stationnaires – TAV = f(Alim_Vin)

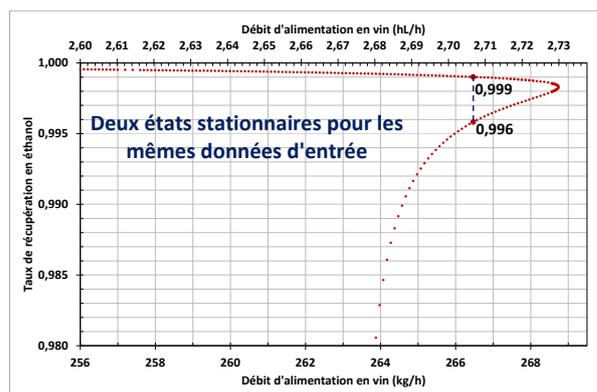


Fig. 4. Multiplicité d'états stationnaires - τ_{Eth} = f(Alim_Vin)

Des exemples de "output multiplicity" sont reportés dans la littérature pour de nombreuses opérations unitaires notamment la distillation (e.g. Jacobsen, E.W. and Skogestad, S., 1991, Kienle, A. et al. 1995, Koggersbøl, A. et al. 1996). Les composés d'arôme étant présents en très faibles quantités, le vin peut être assimilé à un binaire pour l'analyse de la multiplicité. Or Doherty, M.F. et Perkins, J.D., 1981 ont montré que la multiplicité d'états stationnaires ne peut exister ni pour des distillations de systèmes binaires homogènes dans une colonne à plusieurs étages, ni pour des distillations de systèmes multi constituants homogènes dans une colonne à un seul étage (distillation flash). Effectivement, la multiplicité de l'alambic armagnacais n'est nullement lié à la distillation mais est une conséquence directe du couplage thermique entre le chauffe-vin et la colonne. À notre connaissance, un tel phénomène de multiplicité n'a jamais été reporté dans la littérature pour un couplage thermique entre deux appareils résultant d'une intégration énergétique. L'existence de cette multiplicité est démontrée sur le plan théorique.

MOTS-CLÉS

Alambic, Distillation armagnacaise, Intégration énergétique, Multiplicité d'états stationnaires

RÉFÉRENCES

- Doherty, M.F. and Perkins, J.D., 1981, On the dynamics of distillation processes – IV Uniqueness and stability of the steady state in homogeneous continuous distillations, *Chemical Engineering Science*, 37, 3, 381-392
- Güttinger, T.E. and Morari M., 1996, Multiple Steady States in Homogeneous Separation Sequences, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 12, 4597-4611
- Jacobsen, E.W. and Skogestad, S., 1991, Multiple Steady States in Ideal Two-Product Distillation, *AIChE Journal*, 37, 4, 499-511
- Kienle, A., Groebel, M. and Gilles, E.D., 1995, Multiple steady states in binary distillation – Theoretical and experimental results, *Chemical Engineering Science*, 50, 17, 2691-2703
- Koggersbøl, A., T.R. Andersen, T.R., J. Bagterp J., S.B. Jørgensen S.B., An Output Multiplicity in Binary Distillation: Experimental Verification, 1996, *Computers chem. Engng* 20, Suppl., \$835-\$840

¹Les unités TAV (Titre Alcoométrique Volumique) en % vol et débit en hL/h sont celles utilisées par la profession.

Numerical Modeling of a Microwave-Assisted Chemical Desorption Process Across a Single Porous Membrane

Ali HAJJ^{1,3}, Sébastien CURET² et Pascaline PRÉ¹

¹IMT Atlantique, GEPEA, UMR CNRS 6144, France

²Oniris, Nantes Université, CNRS, GEPEA, UMR 6144, France

³SAIREM, France

pascaline.pre@imt-atlantique.fr

A Promising Alternative for Carbon Capture

CO₂ capture by absorption in solvents ranks among the most advanced technologies to be implemented on post combustion units. The process however suffers from a high energy penalty and significant solvent degradation rates due to the solvent regeneration process which uses large amounts of overheated steam for CO₂ stripping. Furthermore, because of very large column size, CAPEX together with OPEX are also expensive and the economic balance remains an issue.

Hollow fiber membrane gas-liquid contactors (HFMCs) are promising alternatives to packed columns owing to their low capital cost, high interfacial surface area and operational flexibility. In parallel, microwave assisted processes have recently gained popularity in different fields of industry, this is due to the nature of microwave (MW) heating being selective, volumetric, easy to control. The technology investigated is based on the concept of spent solvent heating by microwave (MW) irradiation. In order to assess the performances of a desorption processes operating CO₂-rich solvents by MW irradiation in HFMC, a better understanding of the interacting physical and chemical phenomena at the local scale is required. For that purpose, the development of models accounting for the interactions between the MW fields and the transfer-reaction mechanisms is necessary.

Modeling MW-assisted desorption

The numerical model simulates experimental data obtained from an experimental set-up composed of a MW generator operating at the frequency of 2450 MHz, a waveguide applicator along with a sliding short circuit for impedance matching. The single-mode microwave applicator contains a microporous PTFE hollow fiber membrane where the solvent flows internally, that is inserted in a quartz tube. The desorption flux evacuated by the (N₂) sweeping gas was measured under steady state conditions at the exit of the shell side, varying the MW power and inlet solvent flowrate. The model solves the electromagnetic field distribution in the cavity. Then it couples the heat transfer under microwaves and Navier-Stokes equations to describe local variations of temperature and flow velocities, with the vapor-liquid equilibrium, reaction and mass transfer kinetics.

Results

MW heating of the solvent flowing into the hollow fiber shows the existence of radial and axial T gradients (Fig. 2). The desorption model so assumes a mass transfer resistance mainly located in the film thickness that is characterized with a mean axial temperature profile distinct from that of the bulk. A low partial membrane wetting fraction was also introduced to fit the experimental desorption flux data. As shown in Fig. 3, the model demonstrates a good predictive ability of the experimental desorption rates obtained for different operating conditions.

The local desorption flux computed along the length of the fiber is plotted in Fig. 4. The figure shows that the desorption process takes place in the hot region of the solvent flow, so that only a fraction of the total membrane surface area was active. Supplementary studies suggest that using reduced fiber size to operate under close to isothermal conditions could enhance CO₂ desorption rates, whilst a co-current mode could be more advantageous than counter-current one.

Key-words: Carbon Capture, Chemical Absorption, Microwave Technology, Membrane Process, Modelling

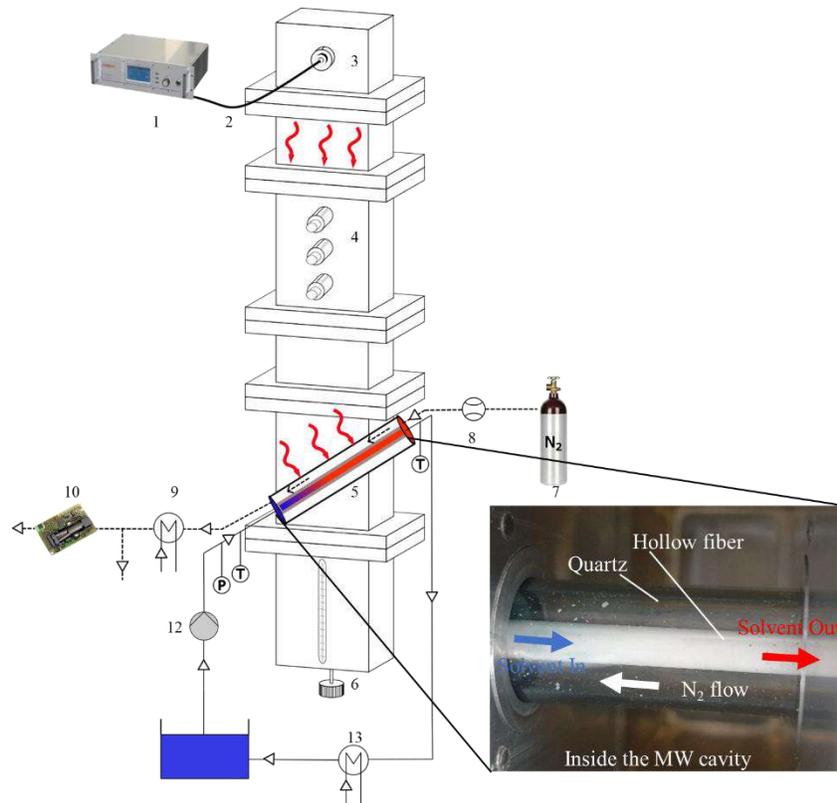


Figure 1: Experimental set-up for MW-assisted CO₂ desorption from 30% wt. MEA solvent in a hollow fiber. 1: microwave generator; 2: coaxial cable; 3: coaxial line - waveguide transition; 4: automatic three-stub impedance tuner; 5: microwave applicator; 6: sliding short circuit; 7: N₂ bottle; 8: flow meter; 9: condenser; 10: CO₂ sensor; 11: solvent reservoir; 12: peristaltic pump; 13: heat exchanger

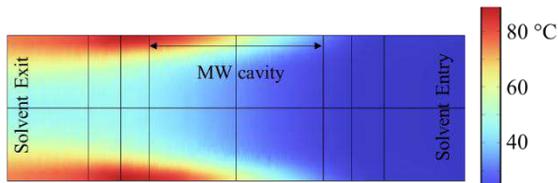


Figure 2: Microwave heating of solvent flow in a hollow fiber. Operating conditions: $T_{out}=60^{\circ}\text{C}$, solvent mass-flow 0.66g/s.

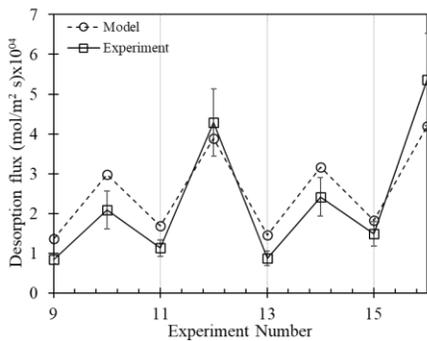
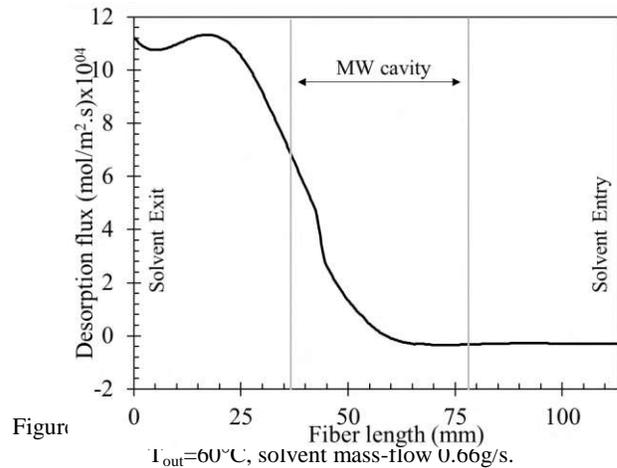


Figure 3: Experimental and simulated desorption flux at different experiments. Used wetting fraction in numerical model is ($F=0.01\%$). Different operating conditions are solvent mass flow rate, solvent T_{out} , and sweeping gas flow rate.



Figure

$T_{out}=60^{\circ}\text{C}$, solvent mass-flow 0.66g/s.

Compression et séparation membranaire simultanées en régime transitoire : une étude expérimentale

Mathilde LAFONT¹, Romain PRIVAT¹, Christophe CASTEL¹, Jean-Noël JAUBERT¹ et Eric FAVRE¹

¹Laboratoire Réactions Génie des procédés, Université de Lorraine, France

mathilde.lafont@univ-lorraine.fr

RESUME

Les procédés de perméation gazeuse nécessitent souvent des opérations de compression préalables, qui représentent une part significative du coût global du procédé. Ainsi, réussir à obtenir des performances satisfaisantes pour l'industrie (notamment au niveau de la pureté ou du taux de récupération) tout en réduisant le coût énergétique est désormais primordial. L'une des possibilités pour parvenir à cela est de passer du régime permanent au régime transitoire. Cette idée, présentée en premier lieu par Paul, D. R. en 1971 et étudiée par plusieurs équipes par la suite (Chen, Y., Lawless, D. and Feng, X. en 2014; Trubyanov M. M *et al.* en 2017; Castel C. *et al.* en 2018) a montré des résultats intéressants en comparaison du système en régime permanent habituel. Cependant, ces procédés restent très peu explorés et n'existent qu'à un niveau académique. Le piston-membranaire, concept représenté sur la Fig. 1 propose une solution qui permet la compression et la séparation simultanée d'un mélange gazeux, ce qui permet de réduire la consommation énergétique du procédé. La membrane sépare entre deux compartiments, analogues au perméat et rétentat, et est encastrée dans la tête du piston. Elle est donc déplacée au fur et à mesure de l'opération, augmentant la pression dans l'un des compartiments.

Une analyse de sensibilité a été réalisée sur ce concept et a montré que certaines configurations peuvent être intéressantes, offrant une pureté pertinente pour l'industrie et une consommation énergétique plus faible lorsque l'on compare à des systèmes membranaires plus classiques. Pour une séparation O₂/N₂, les simulations montrent que la consommation énergétique du processus peut être réduite de moitié au maximum en utilisant le système de piston à membrane, comparé à un module à membrane en régime permanent à conditions finales égales.

Suite à cette étude, une preuve de concept (en Fig. 2.) a été conçue et construite au laboratoire. Elle permet d'effectuer une séparation-compression où seul le rétentat est récupéré et analysé. Les résultats obtenus avec une membrane polymère pour des expériences à basse température, et d'une membrane de zéolite sur la base d'une séparation d'un mélange binaire seront présentés. La Fig. 2 montre le piston modifié avec une membrane installée à l'extrémité. Les profils de pression, de température et de composition obtenus à travers l'expérience seront utilisés pour valider le modèle créé précédemment et confirmer l'estimation énergétique de ce système. La validation expérimentale du modèle est en cours et les résultats sont attendus dans les prochains mois.

Le concept de piston-membranaire pourrait être particulièrement intéressant dans des cas niches, répondant à des applications très spécifiques de productions locales par exemple.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique.

MOTS-CLES LIBRES

Séparation membranaire, Procédé transitoire, Perméation gazeuse, Preuve de concept.

FIGURES

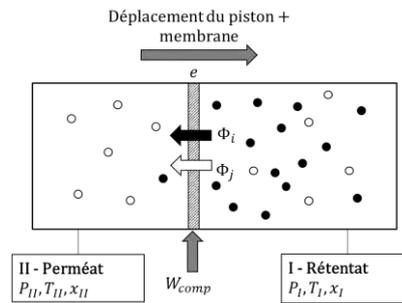


Fig. 1. Schéma du concept de Piston-membranaire

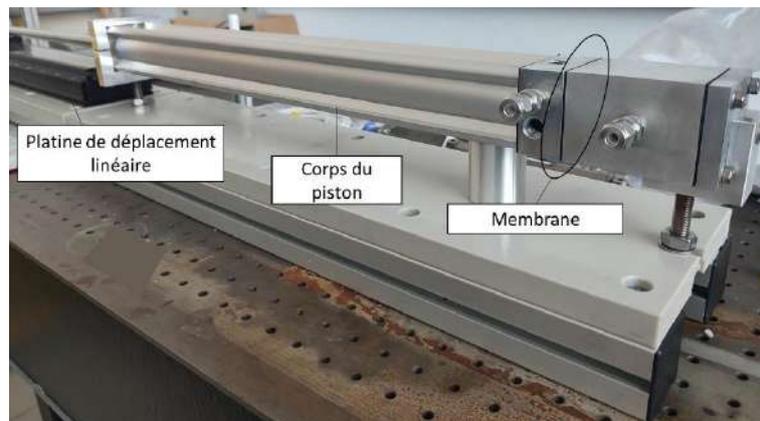


Fig. 2. Preuve de concept du piston membranaire

REFERENCES

- Castel, C. *et al.* (2018) 'Steady vs unsteady membrane gas separation processes', *Chemical Engineering Science*, 183, pp. 136–147. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.013>.
- Chen, Y., Lawless, D. and Feng, X. (2014) 'Pressure–vacuum swing permeation: A novel process mode for membrane separation of gases', *Separation and Purification Technology*, 125, pp. 301–310. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.053>.
- Paul, D.R. (1971) 'Membrane Separation of Gases Using Steady Cyclic Operation', *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10(3), pp. 375–379. Available at: <https://doi.org/10.1021/i260039a016>.
- Trubyanov, M.M. *et al.* (2017) 'Unsteady-state membrane gas separation by novel pulsed retentate mode for improved membrane module performance: Modelling and experimental verification', *Journal of Membrane Science*, 530, pp. 53–64. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.064>.

Optimisation de la composition d'un mélange de substrats complexes pour une codigestion anaérobie à échelle laboratoire et validation de la méthode à échelle petit pilote

Amar NAJI^{1,3,4}, Arnaud DUJANY², Sabrina GUERIN-RECHDAOUI¹, Vincent ROCHER¹, André PAUSS⁴ et Thierry RIBEIRO³

¹SIAAP - Service public pour l'assainissement francilien, Direction Innovation, France.

²Institut Polytechnique UniLaSalle, URR 7511 B2R, France.

³Institut Polytechnique UniLaSalle, Université Artois, ULR 7519, France.

⁴Alliance Sorbonne Université, Université de Technologie de Compiègne, Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable (TIMR), France.

amar.naji@utc.fr

RESUME

La valorisation des déchets organiques par méthanisation est bien établie. Cependant, la codigestion d'un mélange complexe de déchets présentant des propriétés physico-chimiques différentes pose un défi majeur à cause de plusieurs facteurs, tels que la difficulté de manipulation, le besoin de réacteurs adéquats et la maîtrise des caractéristiques rhéologiques du milieu. Cette étude vise à déterminer le recettage optimum d'un mélange comprenant 3 substrats aux propriétés très différentes permettant une production de méthane maximale au cours du processus de digestion anaérobie. Les substrats étudiés sont le fumier équin, des boues urbaines et une fraction organique résiduelle de résidus ménagers. En premier lieu, cette optimisation nécessite la conception d'un matériel adapté permettant de réaliser efficacement de nombreuses expériences simultanées tout en minimisant le coût, la place allouée et la durée des expériences. Une fois ce matériel conçu, la détermination du recettage optimal est réalisée à échelle de laboratoire par la mise en œuvre d'un plan de mélanges ternaire. Les résultats mettent en avant l'intérêt du recettage de ces 3 substrats pour atteindre un optimum de production de méthane supérieur à leurs potentiels méthanogènes respectifs. Quelques points expérimentaux sont par suite utilisés pour définir les coefficients d'un modèle polynomial cubique et le calibrer. Ce modèle permet de déterminer l'effet des différents substrats et leurs interactions et de prédire la production de méthane en fonction de la composition en substrats. Les points expérimentaux restants permettent de valider ce modèle en comparant les résultats expérimentaux aux résultats calculés à partir du modèle (Fig. 2). Le modèle obtenu a été représenté en 2D et 3D à l'aide du logiciel Matlab (Fig. 3) pour mettre en avant le phénomène observé. Lorsque les conditions optimales ont été déterminées à cette échelle, elles sont validées à échelle de petit pilote pour étudier l'effet de changement d'échelle sur les résultats obtenus.

L'optimisation menée à échelle de laboratoire a permis de définir une plage de conditions opératoires optimales par le biais du plan de mélange présenté dans la Fig. 1. Les résultats expérimentaux obtenus mettent en évidence que les points 7, 8, 9 et 10 ont présenté une production de méthane plus élevée avec une production optimale au niveau du point 9 ayant une composition de 16,5% de fumier équin, 67% de boues urbaines et 16,5% de fraction organique résiduelle. Ces conditions opératoires permettent d'atteindre une production de méthane de 269 NmL.g_{MV}⁻¹ (MV : Matière Volatile). La composition optimale a enfin été étudiée à l'échelle petit pilote en utilisant des digesteurs avec un volume utile de 10 litres en fonctionnement semi-continu.

En conclusion, cette étude a permis d'exploiter la possibilité de codigestion de déchets valorisables de nature très différente pour produire de l'énergie, en particulier sous forme de méthane. Elle a également proposé une méthodologie d'étude comprenant les étapes de conception, d'optimisation et de changement

d'échelle du processus de la digestion anaérobie afin de déterminer la meilleure composition d'un tel type de mélange.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, nouvelles énergies, mixte énergétique : production locale, régionale et nationale.

MOTS-CLES LIBRES

Digestion anaérobie, fraction organique résiduelle, fumier équin, boues des stations d'épuration, plan de mélange.

FIGURES

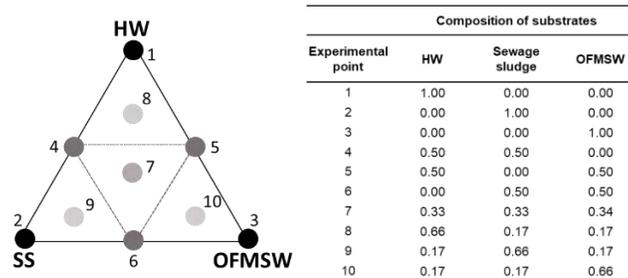


Fig. 1. Plan de mélange centré augmenté avec les compositions respectives des points expérimentaux ((HM : Horse Manure (fumier équin), SS : Sewage Sludge (boues urbaines), OFMSW : Organic Fraction of Municipal Solid Waste (fraction organique résiduelle)).

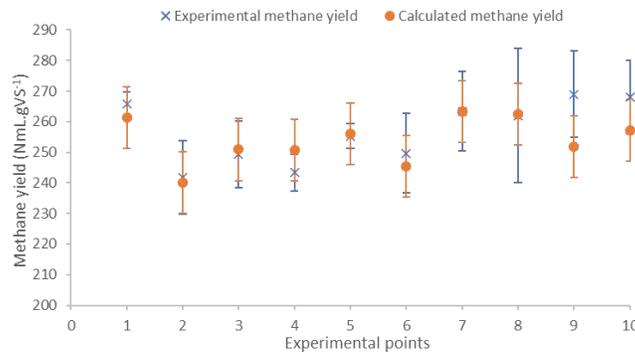


Fig. 2. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle de prédiction de production de biogaz

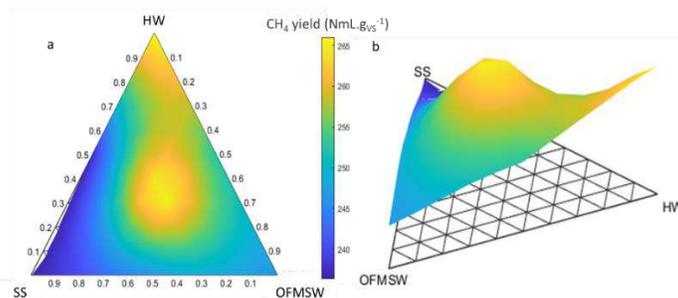


Fig. 3. Présentation des plans de mélange en 2D (a) et en 3D (b)

Projet Jupiter 1000 : Performances et intégration énergétique de la technologie LLT de captage CO₂ avec contacteurs membranaires

Ayoub MISSAOUI¹ et Sofiane ZALOUK¹

¹Département Recherche et Innovation Technologique, Leroux et Lotz Technologies, France

ayoub.missaoui@lerouxlotz.com

SECTION 1

La réduction des émissions de gaz à effet de serre (hausse 58% entre 1990 et 2021) devient une véritable priorité pour l'humanité si elle souhaite limiter le réchauffement climatique de la planète. En 2022, le CO₂ représentait 76% des émissions Françaises de gaz à effet de serre dont 72 MtCO₂ sont émis par le secteur industriel. La réduction des émissions CO₂ repose sur un mix de différentes mesures (sobriété énergétique, énergies renouvelables, électrification de procédé, captage CO₂) pour atteindre 45 MtCO₂ d'émission fixée par le plan France 2030 [1, 2].

SECTION 2

Le CCUS (Carbon Capture, Utilisation and Storage) se réfère à un ensemble de technologies visant à capturer les émissions CO₂, généralement issu de sites industriels [1]. La première étape de la filière CCUS est le captage CO₂ qui consiste à extraire et à concentrer le CO₂. Pour cela, le CO₂ est capté soit avant la combustion du combustible (pré-combustion), soit après combustion classique (post-combustion), soit après combustion à l'oxygène pur (oxy-combustion). Parmi ces modes de captage, seul le captage en post-combustion est adapté aux installations existantes mais à l'heure actuelle, les coûts de fonctionnement sont jugés trop importants. La seconde étape est le transport qui s'effectue sous haute pression, vient la troisième étape de stockage disponible en quantité limitée, ce qui ne permet pas un captage intégral des émissions CO₂. C'est pourquoi la valorisation du CO₂ représente une alternative à son stockage pour contrebalancer les coûts d'opérations relatives au captage.

Le CO₂ peut notamment être valorisé au travers du Power To Gas (PTG), un concept très intéressant sur le plan environnemental puisqu'il permet de recycler le CO₂. En effet, l'électricité renouvelable est par nature intermittentes et difficile à stocker en quantité et dans la durée. Le PTG permet de s'affranchir de ces problèmes en transformant l'électricité décarbonée en hydrogène, converti ensuite en méthane de synthèse en réagissant avec le CO₂ capté. Le Power to Gas permet donc à la fois de stocker de l'électricité décarboné sous forme de méthane, tout en recyclant du CO₂ industriel.

SECTION 3

Depuis 2009, Leroux et Lotz Technologies (LLT) développe sa technologie de captage CO₂ en postcombustion incluant deux innovations majeures par rapport le procédé classique : utilisation des contacteurs membranaires et intégration énergétique. Les contacteurs membranaires ont permis d'avoir un système compact et modulaire facile à démarrer et à exploiter. L'intégration énergétique a réduit la pénalité énergétique du procédé alors que la conception LLT des échangeurs thermiques (solvants/fumées) de haute résistance à la corrosion a minimisé la perte de solvant.

Cette technologie a été développée dans le cadre du projet EnergiCapt, coordonné par Leroux & Lotz Technologies et financé par l'ANR. Le démonstrateur réalisé était de taille semi-industriel, testé sur une chaudière à gaz de 140 MWth du réseau de chaleur de paris (CPCU) jusqu'à décembre 2015. Le captage CO₂ des fumées s'effectue en trois étapes :

1) Condensation : les fumées sont refroidies en sortie de chaudière dans le condenseur à contre-courant avec le solvant pour récupérer la chaleur latente de condensation des fumées.

2) Adsorption : jusqu'à 90% de CO₂ est capté *via* les contacteurs membranaires à fibres creuses. Ces fibres poreuses confèrent à l'équipement une surface spécifique bien supérieure aux colonnes d'absorption. Le CO₂ contenu dans les fumées est absorbé par un solvant à travers les pores.

3) Régénération : la désorption de CO₂ s'effectue par chauffage du solvant utilisé dans une colonne de stripping, pour être réutilisé. Pour baisser le coût énergétique de cette opération, le solvant est préchauffé plusieurs fois grâce à l'intégration énergétique conçue, et notamment par la récupération de la chaleur de condensation des fumées.

Dans le cadre du projet de Power To Gas « JUPITER 1000 » coordonné par GRT Gaz, Leroux & Lotz Technologies a mis à contribution sa technologie de captage CO₂ pour travailler sur la partie de captage et de mise aux spécifications le CO₂ [3]. L'objectif du projet est de mettre en place une installation pilote intégrant : électrolyse alimentée par éolienne, captage CO₂, méthanation et injection de CH₄ et H₂ dans le réseau de gaz naturel.

Leroux et Lotz Technologies (LLT) a finalisé le montage de sa brique de captage CO₂ sur le site d'Ascometal à Fos-sur-Mer pour capter le CO₂ des fumées de combustion de gaz naturel. Pour fournir le débit CO₂ nécessaire à la production CH₄, la capacité de démonstrateur du projet EnergiCapt a été augmentée de 10 à 50 kg CO₂ capté/h avec l'ajout de la fonction « mise aux spécifications CO₂ » (Fig. 1).

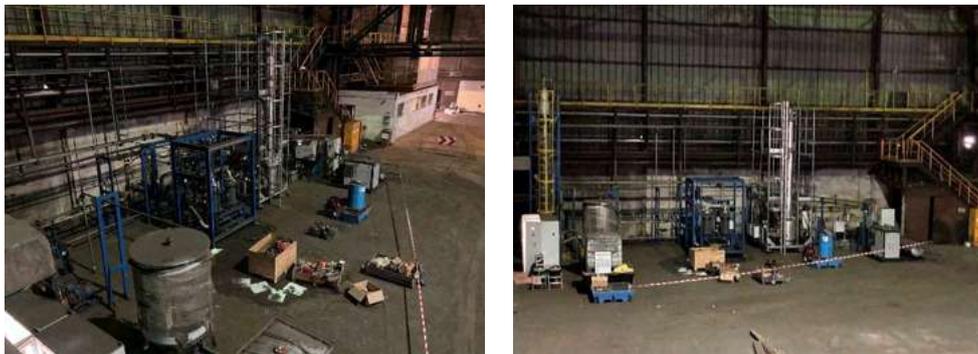


Fig. 1. Démonstrateur LLT captage CO₂ installé sur le site d'Ascometal

Les premiers résultats de la mise en service du démonstrateur ont montré de bonnes performances. La phase d'exploitation de la brique de captage CO₂ jusqu'à la fin de projet en juin 2024, permettra l'optimisation du procédé pour valider la valorisation du CO₂ dans un système PTG. Le bilan énergétique, la durée de vie du couple contacteurs membranaires/solvant seront aussi étudiés pour réduire la pénalité énergétique et atteindre des coûts compétitifs permettant l'émergence de la technologie.

MOTS-CLES DU THEME :

Carburant gazeux, optimisation énergétique, nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES :

Power to Gas, captage CO₂, contacteur membranaire, valorisation CO₂, intégration énergétique

RÉFÉRENCES :

[1] Stratégie Française CCUS (Carbon Capture, Utilisation and Storage), juin 2023

[2] OCDE, 2016. Panorama de l'environnement 2015 : Les indicateurs de l'OCDE. OECD. <https://doi.org/10.1787/9789264255531-fr>

[3] GRT Gaz, «Jupiter 1000,» 2015. [En ligne]. Available: <http://www.jupiter1000.com/accueil.html>.

Dispositif de mesure de résistance thermique locale pour la détection d'encrassement.

Nathan RICHERMOZ¹, Quynh Trang PHAM¹, Frédéric DUCROS¹, Zoé ANXIONNAZ-MINVIELLE¹ et Guillaume DELAPLACE²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, France

²Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille Institut, UMR 8207 - UMET, France
nathan.richermoz@cea.fr

INTRODUCTION

L'encrassement des échangeurs de chaleur, dont le coût s'élève à environ 18 Millions d'Euros/an pour l'industrie européenne (Projet H2020 ShellSideJet), est une des causes principales à la perte d'efficacité des procédés. Les opérations de nettoyage des échangeurs peuvent représenter jusqu'à 42% du temps de fonctionnement (Sadeghinezhad et al., 2013) et jusqu'à 80% des coûts de production. Dans le domaine agro-alimentaire notamment, le nettoyage représente 70% de la consommation d'eau du procédé (Simeone et al., 2018). En ce sens, travailler à la détection et à la limitation des conséquences de l'encrassement peut avoir un impact rapide et conséquent sur l'efficacité énergétique des procédés industriels. Ces travaux concernent donc une sonde de détection de l'encrassement dont le principe repose sur la mesure induite d'une résistance thermique locale. Les principales caractéristiques du dispositif ainsi que le protocole de mesure et de traitement des données sont présentés.

DESCRIPTION DE LA SONDE DE DETECTION D'ENCRASSEMENT

La sonde d'encrassement est constituée d'un résistor en couche mince de Nickel déposé entre deux films isolants électriques. La résistance électrique R_{Ω} de la sonde varie avec sa température T . L'ensemble est collé sur la surface externe du tube ou de la paroi de l'échangeur dans lequel circule le fluide de travail.



Fig. 1. Représentation schématique (gauche) et photographie (droite) de la sonde de détection.

Le principe de la mesure consiste à, simultanément, (i) Dissiper une puissance thermique dans le résistor thermo-sensible en Nickel par effet Joule ; (ii) Mesurer le courant et la tension aux bornes du résistor afin de déterminer la résistance et donc la température d'équilibre de la sonde ainsi que la puissance dissipée dans la sonde. Cette réponse, liée à l'équilibre thermique de la sonde, différera selon l'environnement thermique de la sonde et donc selon l'épaisseur d'un éventuel dépôt encrassant.

DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

Un banc d'essai permet de mesurer l'encrassement lors de la stérilisation à ultra haute température (UHT) de produits laitiers de type fromagé (150°C). Une manchette intermédiaire (tube) démontable (10 mm de diamètre, 300 mm de longueur) se situe entre les deux échangeurs de stérilisation et est instrumentée avec la sonde de détection d'encrassement (Fig. 1). Le débit est ajusté pour atteindre 20 kg/h. L'objectif est de mesurer l'évolution de la couche d'encrassement avec la sonde. Après l'étape d'encrassement, une phase de nettoyage du circuit est réalisée. Comme pour l'étape précédente, les sondes de détection d'encrassement sont alimentées pendant l'étape de nettoyage afin de suivre l'évolution de la résistance thermique de dépôt au cours du temps. Plusieurs étapes de nettoyage sont réalisées (prélavage, lavage alcalin, lavage acide, rinçage) mais cet article se concentre uniquement sur la première étape qui est le prélavage (débouillage) avec de l'eau à 80°C. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Conditions opératoires des tests d'encrassement et de nettoyage.

	Phase de stérilisation	Phase de prélavage
Fluide	Produit laitier	Eau

Température	150°C	80°C
Pression	4.5 bars	1 bar
Débit	20 kg·h ⁻¹	60 kg·h ⁻¹
Nombre de Reynolds	3 500	6 060

La réponse de la sonde ($\Omega \cdot W^{-1}$) est fonction des résistances thermiques environnantes et permet donc de détecter la croissance ou la disparition d'un dépôt encrassant (cf. fig. 3).

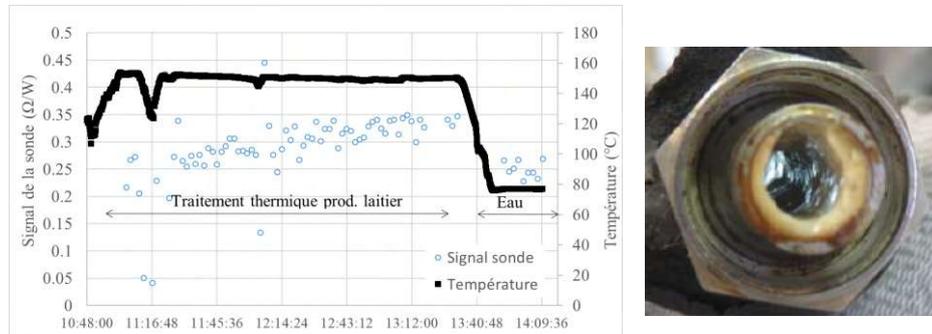


Fig. 3. Evolution du signal de la sonde au cours de la phase d'encrassement et de prélavage (gauche) et photographie de dépôt d'encrassement en fin de pré-lavage (droite).

La sensibilité de la sonde $d\Omega/dP$ évolue de $0,26 \pm 0,01$ à $0,35 \pm 0,01 \Omega/W$ au cours de l'essai encrassant en conditions stables de température et de débit du fluide encrassant. La présence de points hors domaine ($d\Omega/dP=0,1$ ou $0,4 \Omega/W$) est due à des gradients de température faussant la mesure pendant la réalisation d'un ou plusieurs paliers d'intensité pour une séquence donnée. L'augmentation de la sensibilité au cours du temps est caractéristique de la présence d'un encrassement en paroi. A 13h40, la boucle est alimentée en eau chaude à 80°C pour procéder au prélavage. La sensibilité mesurée en fin de prélavage à l'eau vaut $0,25 \pm 0,015 \Omega/W$. Or, dans des conditions d'écoulement identiques mais avec une tuyauterie propre (sans la couche d'encrassement), la sensibilité de référence de la sonde vaut $0,18 \pm 0,010 \Omega/W$. Cet écart est donc cohérent avec les visualisations de dépôt résiduel observées en fin de prélavage (photographie de la Fig. 3).

CONCLUSION

Cet article concerne l'utilisation d'une sonde de détection pour la détermination de l'état d'encrassement dans un échangeur. Un banc d'essais dédié aux mesures de l'encrassement par la sonde ainsi que le protocole de mesure et de traitement des données sont présentés. Les résultats d'un essai représentant le dépôt d'encrassement obtenu lors d'une stérilisation à ultra haute température (UHT) ont été utilisés afin de valider la capacité de la sonde à détecter le développement de la couche d'encrassement ainsi que sa résistance thermique à partir des données des mesures de température. Les résistances thermiques d'encrassement et de convection mesurées diffèrent de 6% par rapport aux valeurs théoriques attendues.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, procédés de rupture : économies d'énergie.

MOTS-CLES LIBRES

Encrassement, Détection, Résistance thermique, Echangeurs, Efficacité énergétique

REFERENCES

Sadeghinezhad E., Kazi S. N., Badarudin A., Zubair M. N. M., Dehkordi B. L. and Oon C. S., 2013, A review of milk fouling on heat exchanger surfaces, *Rev. Chem. Eng.*, 29 (3), <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0003>.

ShellSideJet H2020 project, consulté le 22/01/2024 : <https://cordis.europa.eu/article/id/421763-innovative-anti-fouling-technology-reduces-costs-and-environmental-impact>

Simeone A., Deng B., Watson N. and Woolley E. , 2018, Enhanced Clean-In-Place Monitoring Using Ultraviolet Induced Fluorescence and Neural Networks, *Sensors*, vol. 18, no. 11, p. 3742, <https://doi.org/10.3390/s18113742>

Effet de la croissance des gouttes et de l'égouttement sur le transfert de chaleur dans le photobioréacteur Algofilm®.

Jack LEGRAND¹, Kashif Hussain MANGI^{1,2}, Zakaria LARBI^{1,2}, El-Khider SI-AHMED¹

¹Nantes Université, ONIRIS, CNRS, GEPEA, UMR-6144, 37 Bd de l'université BP406, 44602 Saint-Nazaire, France

²Department of Chemical Engineering, Quaid-e-Awam University of Engineering, Sciences and Technology, Nawabshah, Pakistan

³Laboratoire de Mécanique des Fluides Théorique et Appliquée, Faculté de Physique, USTHB, B.P. 32, El-Alia 16111, Algérie

Jack.Legrand@univ-nantes.fr

Les gouttelettes de condensat se développent par deux mécanismes distincts (Kolb 1989). Le premier processus est l'absorption directe de la vapeur et le second est la coalescence des gouttelettes (Meakin et Family 1989). Les processus impliquant la croissance, le mouvement et la coalescence des gouttelettes de liquide sont étudiés depuis de nombreuses années en raison de leur intérêt scientifique et de leur importance pratique. Dans de nombreux cas, les processus de croissance et de coalescence des gouttelettes peuvent être décrits à l'aide de modèles assez simples, ce qui rend les travaux théoriques très intéressants. L'un des principaux exemples est la condensation de la vapeur d'eau sur une surface froide (Meakin 1992).

Dans le domaine des photobioréacteurs solaires, l'effet des gouttelettes de condensat et leur dynamique n'ont pas été très étudiés, mais l'effet des gouttelettes de condensat dans les photobioréacteurs peut avoir une importance significative sur le transfert de chaleur. L'objectif est de développer une approche de régulation thermique passive par le développement de gouttelettes/film de condensation sous la surface du photobioréacteur Algofilm® par évaporation interne et condensation (Mangi et al., 2021). Les gouttelettes/films de condensation développés vont absorber/filtrer les radiations infrarouges car l'eau est l'un des meilleurs filtres pour le spectre infrarouge (principale source de surchauffe des microalgues). Le développement de la régulation thermique passive peut contribuer de manière significative à la réduction de la consommation d'énergie pour contrôler la température du photobioréacteur sans dépense énergétique.

Des études récentes sur l'impact des gouttelettes condensées en forme de calotte (Hoeniges et al. 2021 ; Zhu et al. 2017 ; Zhu et Pilon 2017) ont été étudiées et ont fait état d'une influence significative sur la transmission de la lumière. La croissance et la dynamique des gouttelettes ont été étudiées en profondeur pour différentes températures de liquide. Les facteurs affectant la croissance des gouttelettes et l'égouttage éventuel, tels que les angles d'inclinaison, le diamètre des gouttelettes, le volume critique des gouttelettes, le volume après égouttage et l'angle de contact des gouttelettes, sont brièvement discutés dans ce travail en ce qui concerne le champ d'application dans les photobioréacteurs, en particulier pour les photobioréacteurs d'Algofilm, constitué par un plan incliné fermé.

Deux configurations expérimentales différentes ont été utilisées, d'une part un fonctionnement continu du photobioréacteur Algofilm® et une configuration dédiée à une seule gouttelette. Le fonctionnement en continu du photobioréacteur Algofilm® a révélé que la dynamique des gouttelettes varie en fonction des angles d'inclinaison. Cependant, le dispositif expérimental pour une seule goutte a été spécifiquement conçu pour étudier les phénomènes d'égouttage et les facteurs de croissance des gouttelettes, tels que le diamètre des gouttelettes, l'angle de contact entre les gouttelettes et la couverture supérieure, la forme des gouttelettes et le volume des gouttelettes au point d'égouttage ainsi qu'après l'égouttage. Les résultats ont montré que l'angle de contact varie à mesure que le volume de la goutte augmente jusqu'à une certaine valeur, puis qu'un col se produit dans la goutte, ce qui entraîne une diminution de l'angle de contact car les forces gravitationnelles sont dominantes. Le volume critique (volume de la goutte au point d'égouttage) pour deux diamètres de goutte différents ($D = 6 \text{ mm}$ et 9 mm) a été déterminé à ($V_c = 97$ et $145 \mu\text{l}$) respectivement. D'autre part, le volume restant après l'égouttage est une fraction constante du volume critique d'environ 34% pour les deux gouttelettes. Ce résultat est très intéressant et utile pour développer un modèle mathématique de base pour l'estimation du temps nécessaire pour le cycle d'égouttage, et le volume restant après l'égouttage dans des conditions intérieures et extérieures en ce qui concerne le taux de condensation.

Un modèle de base a été développé et le temps nécessaire au cycle d'égouttage a été calculé pour les deux tailles de gouttelettes et il a été constaté que le premier cycle d'égouttage peut se produire avec un fonctionnement continu du photobioréacteur Algofilm© à une température constante du liquide. Par modélisation pour les deux gouttelettes ($D = 6 \text{ mm}$ et 9 mm) avec une distribution monodisperse, la masse critique totale pour atteindre le premier cycle d'égouttage a été trouvée à 1,2 kg pour les gouttelettes de 6 mm et à 0,754 kg pour les gouttelettes de 9 mm.

Ces résultats ont montré que pour une température de liquide de 35 °C, le cycle d'égouttage serait observé après 105 et 65 heures, pour une température de liquide de 40 °C, 59 et 37 heures, et pour une température de liquide de 50 °C, 26 et 16 heures pour les deux tailles de gouttelettes, c'est-à-dire ($D = 6 \text{ mm}$, and 9 mm) respectivement. Dans des conditions extérieures, les températures sont maximales pendant les heures de pointe, jusqu'à 3-5 heures par jour, lorsque l'évaporation maximale peut se produire, par conséquent, pour atteindre la masse critique totale afin de réaliser le premier cycle d'égouttage, il faudrait encore plus de temps que les périodes susmentionnées. Toutefois, ces périodes d'égouttage peuvent être prolongées par l'utilisation d'un matériau hydrophile approprié pour la couverture supérieure afin d'obtenir un égouttage encore plus faible et un temps de séjour plus long (temps de collage) pour les gouttelettes, ce qui permettra de réduire considérablement le rayonnement infrarouge dans des conditions extérieures.

MOTS-CLES DU THEME Transition énergétique et industrielle :

Optimisation énergétique-nouvelles énergies, économie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES :

Photobioréacteur, régulation passive, condensation, gouttes

REFERENCES

- Hoeniges, J., Zhu, K., Pruvost, J., Legrand, J. Si-Ahmed, E.K., and Laurent Pilon. 2021. "Impact of Dropwise Condensation on the Biomass Production Rate in Covered Raceway Ponds." *Energies* 1–24.
- Kolb, M. 1989. "Comment on Scaling of the Droplet-Size Distribution in Vapor-Deposited Thin Films." *Physical Review Letters* 62(14):1699.
- Meakin, P., and F. Family. 1989. "Scaling in the Kinetics of Droplet Growth and Coalescence: Heterogeneous Nucleation." *Journal of Physics A: Mathematical and General* 22(6).
- Mangi, K.H., Larbi, Z., Legrand, J., Pruvost, P., Si-Ahmed, E.K. 2021. "Passive thermal regulation approach for Algofilm© photobioreactor through phase change". *Chemical Engineering Research Design* 168: 411–425.
- Meakin, P. 1992. "Droplet Deposition Growth and Coalescence." *Reports on Progress in Physics* 55(2):157–240.
- Zhu, K., Huang, Y., Pruvost, J., Legrand, J., and Pilon, L. 2017. "Transmittance of Transparent Windows with Non-Absorbing Cap-Shaped Droplets Condensed on Their Backside." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 194:98–107.
- Zhu, K., and Pilon, L. 2017. "Transmittance of Semitransparent Windows with Absorbing Cap-Shaped Droplets Condensed on Their Backside." *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 201:53–63.

Ultra-hydrophobic bilayer deposited by an industrial atmospheric pressure plasma to ease heat exchanger cleaning

Manon SAGET^{1,2}, **Philippe SUPIOT¹**, Nicolas NUNS³, Corinne FOISSAC¹, Guillaume DELAPLACE¹, Vincent THOMY², Yannick COFFINIER² et Maude JIMENEZ^{1,4}

¹Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille Institut, UMR 8207 - UMET - Unité Matériaux et Transformations, France

²Université de Lille, Institut d'Electronique, Microélectronique and Nanotechnologie (IEMN), UMR CNRS 8520, France

³Univ. Lille, UMR 8181 – UCCS - Unité Catalyse et Chimie du Solide, France

⁴Institut Universitaire de France, France

philippe.supiot@univ-lille.fr

RÉSUMÉ

Unwanted fouling deposits are formed on heat exchangers' surface during mandatory thermal treatments (pasteurization, sterilization) of dairy products in food processing industries. These deposits can contaminate dairy products to pasteurize and also impair heat transfer mechanisms by creating a thermal resistance, thus leading to regular shut down of the processes (Visser *et al.*, 1997). Therefore, periodic and drastic cleaning-in-place (CIP) procedures are implemented and can exceed 5 h par day, inducing a production loss (Sharma *et al.*, 2021). Moreover, these CIP involve the use of chemicals and high amount of water, leading to waste management and increasing environmental burden. It has been estimated that 80% of production costs are owed to dairy fouling deposit (Van Asselt *et al.*, 2005). To reduce dairy fouling, two pathways have been considered: (i) Process conditions optimization, mainly tested by food-processing industries and (ii) Stainless steel surface anti-fouling coating to either inhibit attachment of depositing species or to ease their removal during cleaning (Förster *et al.*, 1999). Here, we focus on this latter approach, by developing specific coatings of low contact angle hysteresis to limit fouling adhesion onto stainless steel surfaces. Stable bilayers based on fluoro and silane coatings were deposited by an industrial atmospheric pressure plasma (Lab-Scan, AcXys Technologies)(Saget *et al.*, 2023). ToF-SIMS depth profile analyses (Fig. 1) allowed to confirm the deposition of two distinct layers. The combination of a complex morphology (nanoparticles-like and large aggregates: Fig. 2) and fluorinated-based surface chemistry led to ultra-hydrophobic coatings. Plasma post-discharge (gas + precursor) was also characterized using optical emission spectroscopy (OES), demonstrating that nanoparticles-like structures were likely due to the polymerization of active radicals. Encouraging fouling-release (*i.e.* ease of fouling removal) performances (Fig. 3) were obtained (fouling deposit reduction of 72%) by optimizing plasma power.

MOTS-CLES DU THEME

Transition énergétique et industrielle : *optimisation énergétique, procédés de ruptures : économie d'énergie*

MOTS-CLÉS LIBRES

Fouling-release, heat exchanger, energy saving, Atmospheric pressure plasma, bilayer, ultra-hydrophobic

FIGURES

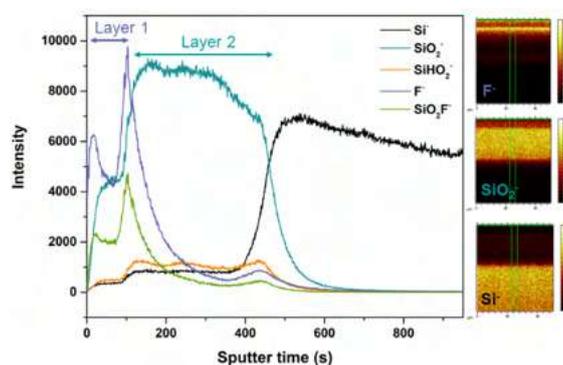


Fig. 1. ToF-SIMS depth profile of HMDSO/pFOTES plasma bilayer onto silicon wafer and 2D reconstruction (x-z direction) of the bilayer

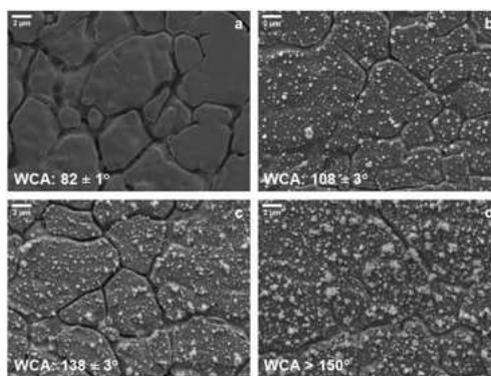


Fig. 2. SEM images of a. bare stainless steel, b. HMDSO single layer, c. pFOTES single layer and d. HMDSO/pFOTES bilayer

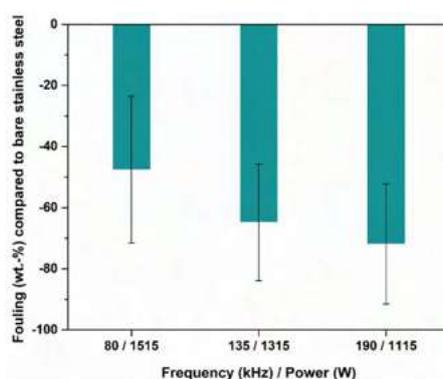


Fig. 3. Fouling-release performances of plasma bilayers as the function of power

RÉFÉRENCES

- Visser, J. and Jeurink, T. J. M., 1997, Fouling of Heat Exchangers in the Dairy Industry, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14:407-424
- Sharma, A. and Macchietto, S., 2021, Fouling and cleaning of plate heat exchangers: Dairy application, *Food Bioprod. Process.*, 126:32–41
- Van Asselt, P., Vissers, A. J., Smit, M. M. and De Jong, F., 2005, In-Line Control of Fouling, in *Proceedings of Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Challenges and Opportunities*
- Förster, M., Augustin, W. and Bohnet, M., 1999, Influence of the adhesion force crystal/heat exchanger surface on fouling mitigation, *Chemical Engineering and Processing*, 38:449-461
- Saget, M., Nuns, N., Supiot, P., Foissac, C., Bellayer, S., Dourgaparsad, K., Royoux, P. A., Delaplace, G., Thomy, V., Coffinier, Y. and Maude Jimenez, M., 2023, Ultra-hydrophobic biomimetic transparent bilayer thin film deposited by atmospheric pressure plasma, *Surfaces and Interfaces*, 42

EASI Fuel : Un dispositif solaire intégré et évolutif pour la production autonome de méthane vert

Angela MARAGNO¹, Grégory CWICKLINSKI², Muriel MATHERON³, Romain VANOORENBERGHE², Jean-Marc BORGARD⁴, Adina MOROZAN², Jennifer FIZE², Michel PELLAT⁵, Christine CAVAZZA², Vincent ARTERO² et Sophie CHARTON¹

¹ISEC/DMRC, CEA/DES, France

²IRIG/LCBM, CEA/DRF, France

³LITEN/DTCH, CEA/DES, France

⁴ISAS/DRMP, CEA/DES, France

⁵LITEN/DTNM, CEA/DES, France

sophie.charton@cea.fr

RESUME

La conversion solaire du CO₂ en molécules à haut pouvoir calorifique, aussi appelées combustibles solaires, constitue un enjeu majeur pour réduire l'empreinte carbone des pays industrialisés. De nombreux concepts sont proposés, mais seules des actions limitées ont été entreprises jusqu'à présent pour concevoir, intégrer et mettre à l'échelle des technologies commercialement viables.

Une approche combinant la recherche fondamentale et le génie des procédés est essentielle pour développer de nouvelles technologies à impact environnemental nul comme alternative aux combustibles fossiles.

Nous rapportons ici les performances du démonstrateur EASI Fuel, un dispositif solaire autonome, d'une surface de capture de photons de plus de 300 cm², capable de convertir le CO₂ en CH₄ pendant un fonctionnement prolongé et continu, et ce en environnement réel et en conditions douces. Le dispositif couple un réacteur de biométhanation à un ensemble de cellules photo-électrochimiques intégrées (IPEC) pour la production d'hydrogène solaire à partir d'eau. Ces IPEC combinent des cellules solaires de type tandem silicium / pérovskite à des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons.

Le démonstrateur, finaliste du challenge Européen « Horizon Prize : artificial photosynthesis », a été testé en extérieur et en autonomie complète pendant 72h sur le site du Joint Research Center d'Ispra, en Italie, en juillet 2022.

Le rendement de 5,5% obtenus (« solar to fuel ») démontre que la réingénierie et l'intégration intelligente de concepts à l'état de l'art à l'échelle du laboratoire permet de lever les barrières technologiques au déploiement industriel de la photosynthèse artificielle.

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide), optimisation énergétique-nouvelles énergies, procédés de ruptures : économie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES

Valorisation du CO₂, Démonstration en conditions réelles, Archées méthanogènes, IPEC, impression 3D

Révolutionner le rendement des centrales électriques et des pompes à chaleur avec des fluides de travail réactifs.

Silvia LASALA¹

¹CNRS-LRGP, Université de Lorraine, France

silvia.lasala@univ-lorraine.fr

RESUME

À l'heure actuelle, plus de 78% de la demande mondiale d'énergie électrique est fournie par des centrales thermiques alimentées soit par des sources de chaleur émises par des combustibles fossiles et nucléaires (75%), soit par des énergies thermiques renouvelables (3%), telles que la biomasse, la chaleur résiduelle industrielle, la géothermie et l'énergie solaire thermique. Cette domination est le résultat de la capacité exclusive de ces centrales à convertir la chaleur en énergie mécanique (électrique). Le reste (22%) représente la production d'électricité au moyen de technologies renouvelables n'impliquant pas de moteurs thermiques (solaire photovoltaïque, éolien et hydraulique). Ces statistiques révèlent que les moteurs thermiques (et donc les énergies thermiques renouvelables) occupent une place mineure (3%) sur le total de 25% d'énergies renouvelables exploitées. Les centrales électriques de type thermique sont donc à la base de notre système énergétique actuel ; toutefois, des études en cours, destinées à intensifier l'applicabilité de ces centrales dans le domaine des énergies renouvelables, montrent des taux d'amélioration bien inférieurs à ceux des autres technologies. Un constant est que les centrales électriques, mais aussi les systèmes de réfrigération et les pompes à chaleur, se basent sur des cycles thermodynamiques dont l'augmentation du rendement reste limitée et se base sur l'amélioration de l'architecture, des opérations unitaires et, surtout, sur le choix optimal du fluide de travail. Ces technologies reposent aujourd'hui sur l'utilisation de fluides de travail inertes : eau ou molécules organiques dans les cycles Rankine ou air et fumées dans les turbines à gaz ; fluides purs ou mélanges inertes de réfrigérants organiques dans les pompes à chaleur et les cycles frigorifiques.

En 1957, Lighthill M.J., a proposé de convertir l'énergie chimique dérivée du « grand changement d'énergie impliqué dans la dissociation des gazes » en travail. En pratique, cette idée consiste à utiliser des fluides de travail réactifs, au lieu de fluides inertes, dans des cycles de puissance fermés. Un exemple de ces fluides réactifs est le fluide étant le site de la réaction réversible de dissociation-association $N_2O_4 = 2 NO_2$. En réalité, le concept proposé par Lighthill est un nouveau processus de conversion d'énergie, où la transformation de l'énergie thermique en énergie mécanique est rendue possible par la conversion thermique et chimique simultanée de l'état énergétique d'un fluide réactif, tout au long d'un cycle « thermochimique » fermé. A l'exception du fluide $N_2O_4 = 2 NO_2$, qui a été considéré comme fluide de travail de centrales nucléaires dans les années 1970 par de nombreux chercheurs de l'Institut de l'énergie nucléaire de l'Académie des sciences de Biélorussie, l'exploitation de fluides de travail réactifs plus en général reste actuellement inexplorée.

Il reste donc à comprendre les effets de la réaction chimique sur les transformations thermodynamiques et sur les performances de pompes à chaleur et de cycles de puissance, en fonction des propriétés du fluide réactif utilisé. Afin de répondre à ces questions scientifiquement novatrices, le projet REACHER (www.univ-lorraine.fr/erc-reacher), porté par l'autrice de ce résumé, a été soumis et financé par le European Research Council (ERC). Ce projet vise à rechercher et concevoir de nouveaux fluides réactifs, en alternative au N_2O_4 , caractériser leurs propriétés thermodynamiques, concevoir l'architecture de cycle optimale et valider expérimentalement les résultats, dans une microcentrale électrique. Cette contribution vise à présenter les résultats majeurs obtenus dans le projet après deux ans depuis son démarrage, principalement : les fluides réactifs trouvés et conçus, la méthodologie permettant leur caractérisation, les effets de leur utilisation sur les performances d'une

pompe à chaleur à compression de vapeur et d'un cycle de puissance. Ci-dessous une partie de ces résultats est présentée.

En guise d'exemple, Fig.1 montre les caractéristiques thermo-chimiques de plusieurs réactions conçues dans le projet REACHER et considérées comme étant rapides pour des centrales électriques à des températures plus élevée de 700 K (centrales à combustible fossile, nucléaire de nouvelle génération)-fig.(a), ou pour applications ayant une température maximale supérieure à 400 K (pompes à chaleurs industrielles, centrales électriques pour la récupération de la chaleur fatale)-fig.(b).

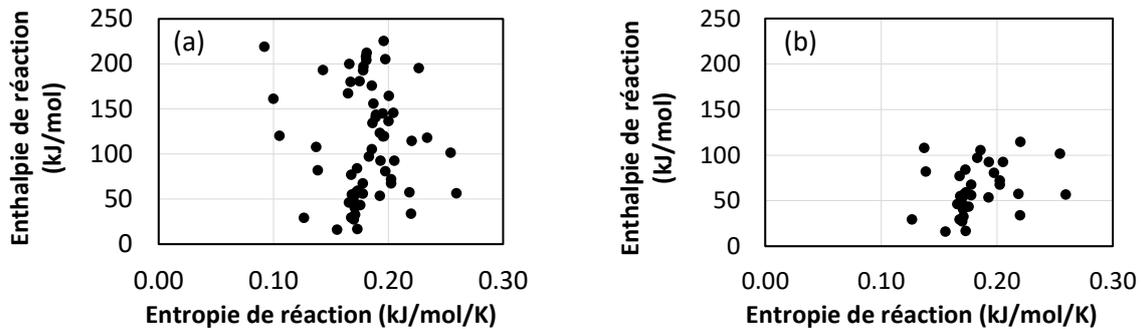


Fig 1. Thermo-chimie des fluides de travail réactifs conçus dans le cadre du projet REACHER.

Un deuxième résultat qui sera montré et analysé est que l'utilisation de fluides de travail réactifs dans une pompe à chaleur peut conduire à l'augmentation inédite du coefficient de performance (COP), jusqu'à 90% ($COP=8$) de la valeur maximale atteignable ($COP_{\text{Carnot}}=8.8$); versus un 40% atteignable ($COP=3.6$) avec de fluides de travail inertes. Tout de même, une centrale électrique fonctionnant avec un fluide de travail réactif serait largement plus performante (+30% de rendement) que les centrales actuelles, à fluides inertes (Lasala et al, 2020).

Un troisième potentiel de rupture dérivant de ces fluides de travail réactifs se situe dans le domaine des pompes à chaleur industrielles. En effet, nous avons démontré que la présence d'une réaction endothermique lors de la compression du fluide, dans la pompe à chaleur, implique la réduction de la température du fluide à la sortie du compresseur (de l'ordre de 100°C) et donc la possibilité d'augmenter de 100°C la température de la source à chauffer.

Pour conclure, ce travail présentera les défis des recherches futures nécessaires pour qualifier et quantifier le potentiel de cette théorie thermodynamique encore inexploitée.

REMERCIEMENTS

Le projet a reçu un financement du European Research Council (ERC) dans le cadre du « European Union's Horizon Europe research and innovation programme (grant agreement No. 101040994) »

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique ; nouvelles énergies ; procédés de ruptures.

MOTS-CLES LIBRES

Cycles thermodynamiques ; fluides de travail réactifs ; pompes à chaleur ; centrales électriques ;

RÉFÉRENCES

Lighthill, M.J. (1957): Dynamics of a dissociating gas. Part I: Equilibrium flow, Journal of Fluid Mechanics, 2, 1–32.

Lasala, S., Privat, R., Herbinet, O., Arpentiner, P., Bonalumi, D. and Jaubert, J-N. (2021): Thermo-chemical engines: Unexploited high-potential energy converters, Energy Conversion and Management, 229, 113685. doi: 10.1016/j.enconman.2020.113685.

Vers une électricité réactive pour électrifier l'avenir

Aya BARAKAT¹, Luis PINILLA MONSALVE¹, Silvia LASALA¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, France

silvia.lasala@univ-lorraine.fr

RESUME

La demande croissante d'électricité et l'abandon des centrales à charbon devraient offrir des opportunités d'expansion du marché mondial des turbines à gaz (TAG) au cours des prochaines décennies. Cette technologie, mise au point dans les années 1940, est à l'heure actuelle parfaitement maîtrisée de sorte que la production d'électricité via une turbine à gaz est devenue l'un des procédés de production d'électricité les plus fiables. De telles installations sont d'ailleurs implantées dans des zones urbaines, industrielles et isolées, tournent avec un personnel d'exploitation restreint et disposent de peu de ressources pour répondre aux pannes des machines.

Un gros avantage des turbines à gaz, dont la dénomination scientifiquement exacte est *turbine à gaz de combustion* puisque ce sont les gaz issus d'une combustion qui fournissent l'énergie à la turbine est la simplicité du cycle dit de Brayton que décrit le fluide de travail. En effet, dans sa forme la plus répandue, le cycle d'une TAG est composé de trois étapes :

1. Une compression qui aspire et comprime l'air ambiant à une pression de quelques dizaines de bars
2. Une chambre de combustion dans laquelle un combustible (gazeux ou liquide) est injecté sous pression, puis brûlé avec l'air comprimé, avec un fort excès d'air afin de limiter la température des gaz d'échappement. Le rendement du cycle étant lui-même une fonction croissante de la température, depuis un demi-siècle, on a ainsi pu relever progressivement (d'environ 20 °C par an) le niveau de température d'entrée dans la turbine, pour atteindre aujourd'hui 1300 à 1500 °C.
3. Une turbine, dans laquelle sont détendus les gaz qui sortent de la chambre de combustion. L'énergie mécanique récupérée sur l'arbre de la turbine sert en partie à entraîner le compresseur le compresseur et la turbine sont accouplés sur le même arbre). L'autre partie est l'énergie mécanique utile, appelée la puissance nette produite par la TAG.

Il est possible de modéliser simplement un cycle de turbine à gaz de manière analytique, en faisant l'hypothèse que la machine est traversée par un débit massique constant d'air, assimilé à un gaz parfait. Notons qu'il existe aussi des turbines à gaz à cycle fermé, il s'agit alors de moteurs à combustion externe.

Ces quelques lignes d'introduction montrent que dans les TAG, c'est le même fluide de travail, généralement de l'air, qui circule dans le compresseur et dans la turbine. Cependant comme le montre le calcul développé ci-dessous, on pourrait très facilement multiplier par 2 la puissance nette produite par une TAG si des fluides différents circulaient dans les différents composants. Pour fixer les idées, considérons 2 espèces chimiques gazeuses, assimilées à des gaz parfaits dont l'une a une masse molaire et une capacité calorifique molaire 2 fois plus importante que l'autre. Ces 2 espèces seront donc notées A et A₂ et leurs propriétés sont consignées dans le tableau 1.

Tableau 1. Propriétés des molécules A et A₂, à l'état de gaz parfait.

Fluide (gaz parfait)	c _p (J/mol/K)	Masse molaire (g/mol)	c _p /c _v
A	100	45	1,091
A ₂	200	90	1,043

Réalisons à présent la compression des gaz A et A₂ de 1 à 5 bar avec une température d'admission de 400 K et comparons, dans les 2 cas, le travail de compression nécessaire. Les résultats consignés sur la figure 1 parlent d'eux même : il faut fournir environ 2 fois moins de travail pour comprimer un kg de A₂ qu'un kg de A.

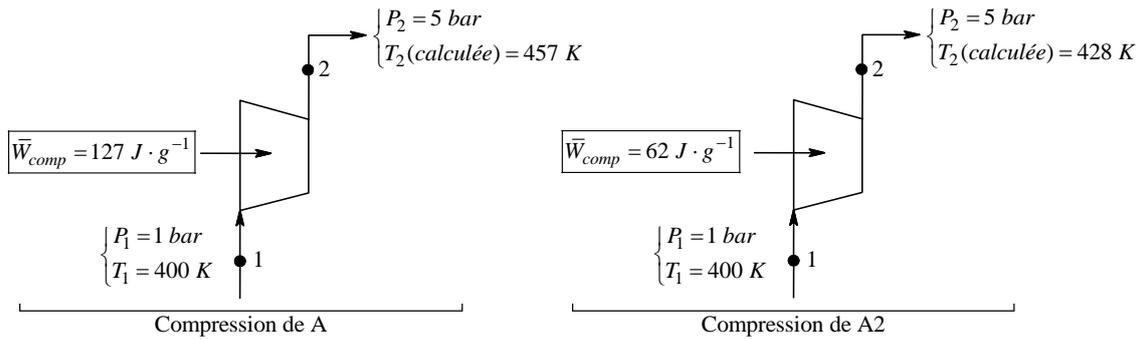


Fig. 1. Comparaison des travaux à fournir pour comprimer les gaz A et A₂.

De manière symétrique, réalisons désormais la détente des gaz A et A₂ de 5 à 1 bar avec une température d'admission de 700 K et comparons, dans les 2 cas, le travail récupérable. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 2 et permettent immédiatement de conclure que la détente du fluide A génère 2 fois plus d'électricité que celle du fluide A₂.

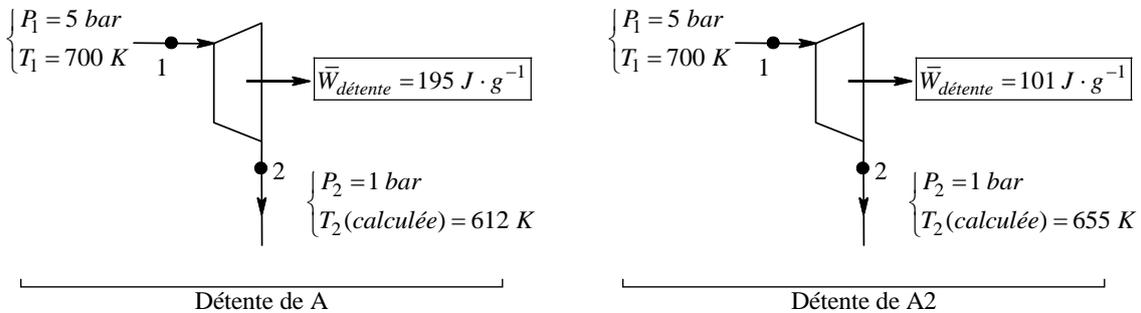


Fig. 2. Comparaison des travaux produits lors de la détente des gaz A et A₂.

On peut à ce stade, immédiatement calculer le travail net récupérable ($\bar{W}_{turbine} - \bar{W}_{compresseur}$) selon que le

fluide de travail est le gaz A ou A₂. On obtient :
$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{W}_{net}(\text{Gaz A}) = 195 - 127 = 68 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \\ \bar{W}_{net}(\text{Gaz A}_2) = 101 - 62 = 39 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \end{array} \right.$$
 ce qui démontre qu'il

est préférable d'utiliser un gaz léger.

Mais supposons qu'on parvienne à comprimer A₂ et à détendre A dans un même cycle de Brayton, le travail net récupérable serait alors : $\bar{W}_{net}(\text{compression de A}_2 \text{ et détente de A}) = 195 - 62 = 133 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ c'est-à-dire le double de celui obtenu avec le gaz A et plus du triple de celui obtenu avec le gaz A₂.

Comment faire pour obtenir un résultat si spectaculaire? Utiliser un fluide de travail réactif qui soit le site d'une réaction chimique réversible de la forme $A_2 \rightleftharpoons 2A$ et choisir le gaz A₂ (et donc A) de manière à ce que la réaction soit déplacée vers la gauche (forte teneur en A₂) aux conditions de la compression et déplacée vers la droite (forte teneur en A) aux conditions de la détente. Mais ... vous en saurez beaucoup plus sur cette électricité réactive pour électrifier l'avenir en venant nous écouter (plus d'information également sur le site Internet du projet ERC-REACHER de Silvia Lasala : www.univ-lorraine.fr/erc-reacher)

MOTS-CLES DU THEME (TRANSITION ENERGETIQUE ET INDUSTRIELLE)

optimisation énergétique ; procédés de ruptures : économie d'énergie ; nouvelles énergies.

MOTS-CLES LIBRES

Fluides réactifs, cycle de Brayton, électricité réactive

Chaleur solaire et décarbonation de l'énergie

Régis OLIVES¹, Jean-Marie MANCAUX¹

¹PROMES-CNRS, Université de Perpignan Via Domitia, France

olives@univ-perp.fr

RESUME

La transition vers la décarbonation de la chaleur qui représente 50% de notre consommation d'énergie finale, commence par des mesures d'efficacité énergétique qui permettent d'atteindre un certain niveau de réduction de la consommation d'énergie et des émissions de CO₂. Après la mise en œuvre de ces mesures, l'étape suivante n'est pas forcément l'électrification des usages thermiques mais plutôt l'utilisation d'énergies renouvelables thermiques. Or, la loi de Transition Énergétique pour la Croissance Verte LTECV a posé comme objectif d'ici 2030 de passer de 22 à 38 % d'EnR pour produire cette chaleur. Le solaire thermique offre un potentiel intéressant car il peut contribuer à réaliser de façon drastique des économies d'énergie importantes et à réduire les émissions de CO₂ de façon significative dans bon nombre de secteurs.

L'eau chaude sanitaire qui représente 75 TWh en France peut être assurée en partie par du solaire thermique. Actuellement, on recense 586 000 installations solaires thermiques avec un total de 2,345 millions de m² de capteurs. On montre que l'installation de 9,5 millions d'installations solaires en France métropolitaine contribueraient à réaliser 16 TWh d'économies d'énergie et réduire les émissions de CO₂ de 3,5 à 5 Mt par an. Ce nombre d'installations solaires correspond à une surface de capteurs équivalente à 0,57 m² par habitant, soit ce qui se fait, par exemple, en Autriche selon Eurobserv'ER. Les gains seraient nettement plus faibles si on installait autant de chauffe-eau thermodynamiques puisque, selon le scénario de RTE, les économies d'énergie n'arriveraient qu'à 3 TWh et les émissions de CO₂ évitées à 0,8 Mt.

Via les réseaux de chaleur et à l'instar de la géothermie et de la biomasse, le solaire pourrait aussi contribuer à réduire les émissions de CO₂ pour le chauffage des bâtiments. Par exemple, avec une surface de capteurs solaires de 3232 m² et une cuve de 1000 m³, la centrale de Narbosol (Fig. 1) fournit 2,3 GWh à un réseau de chaleur et évite ainsi les émissions de 500 t de CO₂. Or, Fedene-SNCU recense près de 900 réseaux de chaleur alimentés à 62,6 % d'énergies renouvelables et de récupération (EnR&R) et estime qu'il en faudrait 1600 de plus pour produire 28 TWh à base d'EnR&R. Avec du solaire, ceux-ci éviteraient 6 Mt de CO₂.



Fig. 1. Centrale solaire de Narbosol (capteurs solaires 3232 m² ; énergie fournie 2,3 GWh) (Narbonne)

Concernant la chaleur industrielle, les technologies solaires offrent de nombreuses possibilités pour alimenter des procédés industriels de production de pâte à papier ou de minéraux non métalliques, de raffinage de métaux, de traitement du bois ou encore de l'agroalimentaire. Actuellement, les EnR thermiques assurent 157,8 TWh sur 708 TWh d'énergie finale consommée sous forme de chaleur dans l'industrie. Pour tenir l'objectif de la LTECV seulement avec du solaire, il faudrait donc une puissance installée d'environ 135 GW pour une production de 111 TWh. Ceci conduirait à une réduction de plus de 24 Mt de CO₂.

Certes, l'électrification de ces usages pourrait être réalisée en partie par des pompes à chaleur avec des COP allant de 2 à 3,5 sans pour autant arriver à répondre aux besoins à haute température (>200°C). Le gain en termes d'émissions de CO₂ exigerait un contenu CO₂ de la production électrique le plus bas possible. Pour

cela, il faudra faire appel à davantage d'EnR électriques telles que l'éolien ou le photovoltaïque. Se posera alors le problème de l'intermittence qui nécessite l'intégration de systèmes de stockage tels que les batteries électrochimiques qui peuvent se révéler coûteux. Or, en exploitant directement des EnR thermiques, on peut envisager des efficacités globales supérieures et des moyens de stockage cette fois-ci thermique moins coûteux que les stockages électrochimiques. Pour l'ensemble des procédés fonctionnant en dessous de 200 °C, les technologies solaires actuelles peuvent très bien convenir et sont plutôt matures (Fig. 2). Selon l'AIE, en Europe, les coûts d'investissement des systèmes à grande échelle vont de 315 à 936 €/kW_{th}. Quant aux coûts actualisés de la chaleur produite (Levelized Cost Of Heat - LCOH), ils varient de 20 à 135 €/MWh_{th}.

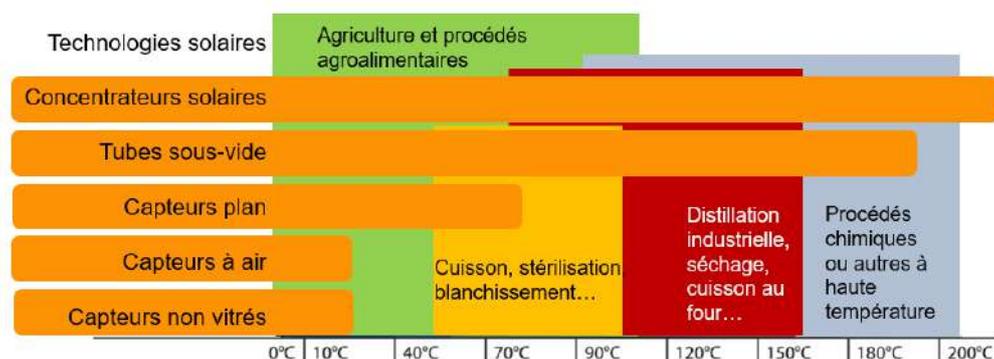


Fig. 2 Technologies solaires, applications industrielles et niveaux de température.

Pour des niveaux de température supérieurs à 200°C, les concentrateurs solaires deviennent nécessaires. D'après Weiss W. et al., en 2023, l'analyse du coût de la production de chaleur issue d'installations solaires à concentration montre que le LCOH se situe actuellement en moyenne entre 50 et 70 €/MWh_{th} (en considérant un coût moyen du champ solaire de 200 €/m²). L'irradiation normale directe (DNI) influence significativement le coût final de la chaleur produite. Le poste ayant le plus d'impact sur le LCOH est le champ solaire (25-35%), suivi du stockage thermique (15%). L'implantation de systèmes de stockage dans les installations solaires à concentration entraîne une augmentation des dépenses d'investissement qui peuvent être compensés par la possibilité d'une meilleure intégration dans les procédés industriels. La présence du stockage permet d'augmenter à la fois les heures de production et la stabilité des niveaux de température de la chaleur, ainsi que de réduire significativement les émissions de CO₂. Prenons l'exemple de la société Glasspoint qui a dernièrement mis en service en Arabie Saoudite un système à concentrateurs cylindro-paraboliques de 1,5 GW de puissance assurant la production de vapeur pour le raffinage de l'aluminium ; la réduction des émissions de CO₂ a été estimée à 600 000 t/an. On perçoit bien le véritable potentiel de l'énergie solaire dans les procédés industriels nécessitant de la chaleur à plus de 200°C.

Que ce soit pour l'eau chaude sanitaire, les réseaux de chaleur ou les procédés industriels, l'énergie solaire est un moyen efficace de décarboner la chaleur à des coûts de plus en plus compétitifs. Elle permettrait, en France, d'éviter entre 20 et 40 Mt de CO₂ par an avec une production locale et adaptée de la chaleur.

MOTS-CLES DU THEME

Nouvelles énergies, économies d'énergie, production locale.

MOTS-CLES LIBRES

Énergie solaire, décarbonation de la chaleur, eau chaude sanitaire, procédés thermiques industriels,

REFERENCES

Eurobserv'ER, *État des énergies renouvelables en Europe*, 21e bilan, édition 2022, 2023

RTE - GT Consommation d'électricité, *Les usages chauffage, production d'eau chaude sanitaire et climatisation/ventilation dans le secteur résidentiel*, 2019

FEDENE-SNCU *Enquête des réseaux de chaleur et de froid*, 2022

Weiss W., Spörk-Dür M., *Solar Heat Worldwilde*, IAE-SHC, 2023

Le kérosène aérien durable et les ambitions de TotalEnergies pour 2030

Jérémy MINEAU¹

¹TotalEnergies, Le Havre, France

jeremy.mineau@totalenergies.fr

RESUME

- La présentation porte sur le kérosène aérien durable (SAF) et les ambitions de TotalEnergies pour 2030. Elle aborde la feuille de route pour atteindre 1,5 Mta de SAF, en maximisant le co-traitement et l'utilisation d'huiles de friture usagées, ainsi que le développement de projets SAF en transformant et réutilisant les sites existants.
- En 2021, le Conseil Européen a adopté la loi « ReFuelEU » visant à décarboner le secteur aérien, avec un engagement de 10% en 2030. En décembre 2022, un accord a été signé entre TotalEnergies et Air France pour la fourniture de 800 kt sur une période de 10 ans à compter de 2023.
- La feuille de route de TotalEnergies pour le SAF inclut la maximisation du co-traitement et l'utilisation d'huiles de friture usagées pour produire du SAF, ainsi que le développement de projets SAF en transformant et réutilisant les sites existants. Les projets SAF visent à atteindre 1,5 Mta d'ici 2030.
- La présentation souligne également les différences entre le kérosène conventionnel et les charges bios disponibles, ainsi que les méthodes de production du SAF. Les projets SAF incluent des initiatives en Asie, au Moyen-Orient et en Europe.

MOTS-CLES DU THEME

SAF, TotalEnergies, Ambitions

MOTS-CLES LIBRES

SAF, HEFA, Coprocessing

Etude des émissions de polluants provenant des batteries lithium soumis aux conditions limites d'utilisation

Maxime VAUFLEURY, Hubert MONNIER, Stéphanie PACAULT, Éric PELLETIER, Sandrine MELIN

INRS: Institut National de Recherche et de Sécurité, 1, rue du Morvan, 54519 Vandœuvre-lès-Nancy

Maxime.vaufleury@inrs.fr

Introduction

Le domaine des batteries lithium-ion connaît actuellement une expansion significative, alimentée par leur utilisation croissante dans une variété de secteurs tels que la communication (téléphones, ordinateurs, outils) et la mobilité [1]. Les batteries lithium-ion jouent un rôle essentiel dans la transition énergétique, offrant une alternative aux énergies fossiles grâce à leur densité énergétique élevée et leur compacité. Toutefois, il est nécessaire de comprendre leur fonctionnement, leurs avantages, les risques induits par leurs mises en œuvre pour la santé humaine et l'environnement. Une revue des connaissances existantes met en lumière que cette expansion s'accompagne d'une augmentation des incidents, souvent associée à des émissions de substances potentiellement nocives. Afin de mieux comprendre ces émissions et leurs conséquences, mais aussi pour répondre aux préoccupations concernant la santé au travail notamment dans les usines de traitement et de recyclage, l'évolution de la composition lors du vieillissement des batteries Nickel Manganèse Cobalt (NMC) et Lithium Fer Phosphate (LFP) est étudiée.

Matériels et méthodes

Ce travail présente les résultats obtenus après des essais menés sur des batteries lithium-ion commerciales de types 18650 NMC et 18505 LFP. Des cycles de charge et de décharge ont été réalisés à différents courants. En complément, des conditions limites ont pu être appliquées de façon indépendante ou couplée (Tableau 1). Ces conditions représentent des sollicitations rencontrées couramment par des batteries : des variations de température (-5°C - 50°C), des cycles de charge et de décharge effectués jusqu'à deux fois la charge maximale préconisée et des chocs mécaniques représentés par le résultat d'une chute de la batterie de 0,5m à 5m de hauteur.

Echantillons	Condition limite 1	Valeur	Condition limite 2	Valeur	Condition limite 3	Valeur	Nombre d'échantillon
NMC18650 et LFP18505	Courant	Entre C/10 et 2C (0,12-5,2 A)	Cycles	1-500	Aucune		3
					Température	-5°C-50°C	
					Choc	0,5-5m	

Tableau 1 : Récapitulatif des essais limites sur les échantillons – C, la charge nominale

Le vieillissement de la batterie est caractérisé par le nombre de cycles de charge et décharge. La température d'essai des batteries est ajustée à l'aide d'une platine frigorifique et d'un ruban chauffant. Enfin, les chocs ont été effectués à l'aide d'une tour de chute, d'un capteur piézoélectrique permettant le contrôle de l'énergie et de s'assurer de la reproductivité des essais. Ensuite, un protocole d'ouverture et de conservation des échantillons a été mis en place assurant d'une part la sécurité des personnes et d'autre part la conservation des substances pouvant être émises. Enfin, une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS) et d'une méthodologie screening a été effectuée [2]. Cette analyse permettra d'identifier les émissions provenant des batteries.

Résultats

Dans un premier temps, des essais électrochimiques (cycles) ont été réalisés sur les deux types de batterie afin de s'assurer de la cohérence de leur comportement vis à vis des données de la littérature [3]. Dans un second temps, les analyses par GC-MS ont permis de détecter un nombre important de composés chimiques, mais non quantifiés. Par exemple, après plusieurs cycles de charge et de décharge (Figure 1a) pour des courants différents 0.26A en bleu et 0.52A en orange, une cinquantaine de substances ont été identifiées. Les essais ont été répétés afin de valider la reproductibilité des analyses. Après identification des composés, les données suivantes ont été associées :

- Le numéro CAS de l'espèce chimique et sa toxicologie,
- La Valeur limite exposition professionnelle (VLEP),
- L'intérêt technologique dans la batterie.

Ces résultats confirment la présence de tous les solvants principaux et connus de la littérature (Figure 1b). Pour autant, d'autres espèces ont été décelées (acétaldéhyde, furane, alcane). Elles correspondent soit à des additifs ajoutés volontairement à l'électrolyte, soit à des produits de décompositions, ou encore à des impuretés dues au procédé industriel lors de la fabrication. Le suivi de cet aspect dans le secteur batteries lithium est peu étudié, cependant ces résultats sont importants pour l'évaluation des risques.

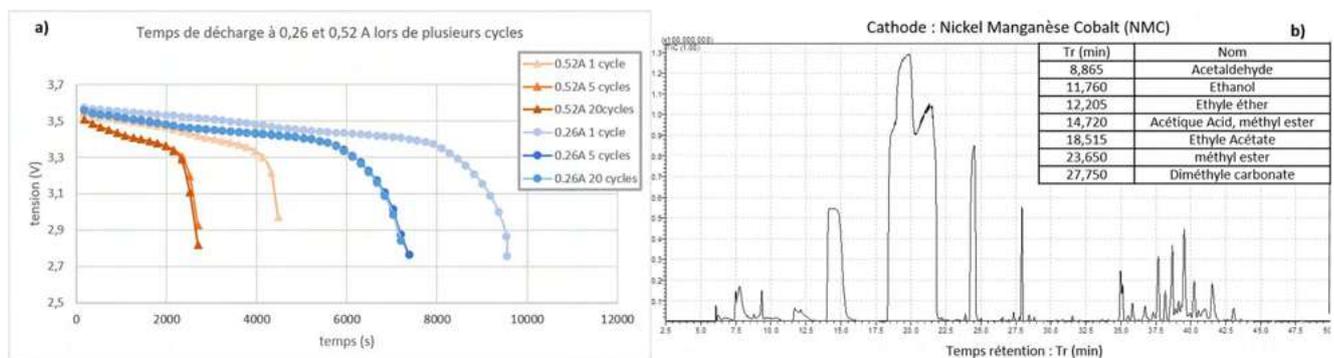


Figure 1 : a) Comparaison du temps de décharge d'une batterie NMC à 0,26 et 0,52A b) Résultats d'une analyse par GC-MS (1^{ère} injection) pour une batterie NMC après 1 cycle de charge-décharge

CONCLUSION

Les premiers essais expérimentaux ont permis de détecter et d'identifier un grand nombre de composés gazeux qui représentent un risque certain pour la santé et l'environnement en cas de perte d'étanchéité de la batterie. Actuellement, les essais se poursuivent, de plus il va s'agir de confirmer la présence des composés volatils en situation réelle lors de campagnes de mesures. Le cas échéant, une phase précise d'identification de la raison de leur présence sera effectuée. In fine, ce travail doit permettre de mettre en place des recommandations dans le domaine de la santé au travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Union européenne, 2023, « La politique industrielle de l'UE en matière de batteries ».
- [2] B.Oury, « Méthode de screening : un outil de diagnostic métrologique ». INRS, 2015.
- [3] S. Ma *et al.*, « Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review », *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 28, n° 6, p. 653-666, déc. 2018, doi: 10.1016/j.pnsc.2018.11.002.

Développement d'un nouveau procédé de stockage de l'énergie par compression de CO₂ intensifié par adsorption modulée par pression

Rita GHAWCHE^{1,2}, Clément LACROIX¹, Denys GREKOV¹, Sébastien PONCET² et Pascaline PRÉ¹

¹Département Systèmes énergétiques et environnement, IMT Atlantique, GEPEA UMR CNRS 6122, Nantes, France

²Département génie mécanique, Université de Sherbrooke, Canada

rita.ghawche@imt-atlantique.fr

RESUME

Dans les régions isolées hors réseau, les énergies renouvelables offrent une solution décentralisée et durable, réduisant la dépendance aux combustibles fossiles. Cependant, elles sont également variables et intermittentes. Le stockage d'énergie à air comprimé (CAES) offre une solution technologique disponible pour le stockage stationnaire d'énergie, avec des échelles allant du kW au MW, permettant une gestion plus efficace de cette intermittence (Castellani, B et al en 2018 ; Cheayb, M et al en 2019). Cependant, les défis du stockage d'air comprimé sont associés à une densité énergétique faible comparativement aux batteries, moyennant l'utilisation de grands volumes de réservoir opérés à pression élevée (jusqu'à 200 bars). Une solution explorée est l'utilisation du dioxyde de carbone (CO₂) comme fluide de travail, qui présente l'avantage d'être liquéfiable à température ambiante à pression modérée (70 bars), mais cela implique de nouveaux défis tels que la nécessité d'une fermeture du cycle de compression-décharge du gaz (Dewevre F. et al., 2024). Dans le but d'optimiser les performances énergétiques et de réduire la taille des réservoirs de stockage du gaz, l'adsorption émerge comme une solution possible. En effet, l'adsorption par des solides poreux peut augmenter la capacité de stockage par unité de volume des réservoirs. Pour garantir la simplicité et la rentabilité du système déjà en place, des adsorbants à faible coût tels certains types de zéolithes et de charbons actifs, ont été choisis pour analyser le potentiel de réduction en taille des réservoirs, en prenant en compte leurs capacités d'adsorption volumétriques. L'adsorption étant un phénomène exothermique, la désorption pourrait être effectuée grâce à l'élévation de la température dans les réservoirs. Néanmoins, l'apport de chaleur requis induirait une augmentation de la demande énergétique du système. Une alternative consiste ainsi à appliquer la modulation de pression (PSA pressure swing adsorption) sur le réservoir à basse pression afin de récupérer une fraction suffisamment grande de la quantité de gaz adsorbé au cours de la désorption. Les composants du système étudié sont schématiquement représentés dans la figure 1.

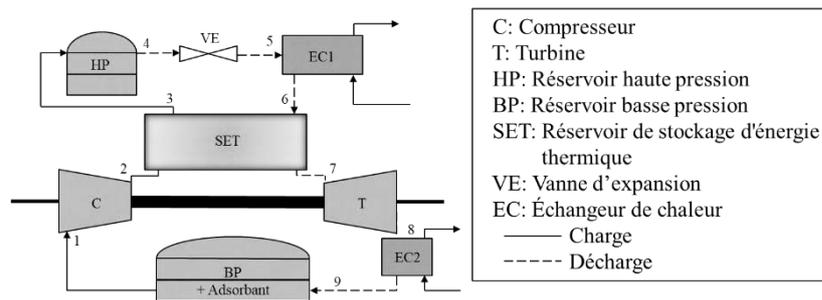


Fig. 1. Schéma du procédé proposé du système CCES couplé à l'adsorption dans le réservoir basse pression

Dans le cadre de ce projet, l'objectif principal est d'évaluer l'impact de l'intégration de réservoirs de stockage par adsorption sur les performances du procédé CCES (Compressed Carbon dioxide for Energy Storage). Les réservoirs de stockage du CO₂ sont dimensionnés pour permettre des cycles complets de charge et de décharge dans des délais spécifiques. Pour un débit massique de 0,05 kg.s⁻¹, les temps ciblés sont de 6 heures pour la charge et de 8 heures pour la décharge. Dans le réservoir haute pression HP, le CO₂ est stocké sous forme condensée (étape 3), tandis qu'à la sortie de la turbine T (étape 8) la pression du gaz est ajustée à une valeur proche de la pression ambiante afin de maintenir une puissance maximale générée par la turbine. Cette pression doit être néanmoins suffisamment élevée pour obtenir une capacité d'adsorption volumique

suffisamment grande dans le réservoir basse pression BP. La plage de pression opérée pour le réservoir BP est ainsi fixée en charge (adsorption) à 5 bars maximum, et variée lors de la décharge (désorption) jusqu'à 0,1 bar minimum. Les équations de conservation de la masse et de l'énergie sont appliquées pour évaluer le rendement énergétique du système. Les isothermes d'adsorption et les propriétés physiques des adsorbants ont été obtenues à partir de la littérature. Le degré de vide dans le réservoir BP est déterminé en prenant en compte la fraction de vide extra-granulaire et celle intra, à partir de la connaissance du volume poreux et de la densité squelettique de l'adsorbant. Les performances énergétiques étudiées sont exprimées par le rendement, rapport entre la quantité d'énergie produite et celle consommée, et la densité énergétique, rapport entre l'énergie produite et le volume des réservoirs HP et BP. Le modèle développé permet de décrire la variation de la densité d'énergie en fonction du rendement pour différents adsorbants, comme illustré dans la figure 2. Les résultats révèlent que les zéolithes de type NaY offrent une densité énergétique maximale, atteignant 12 kWh.m^{-3} pour un rendement de 50%. Cependant, cette densité énergétique diminue significativement jusqu'à $1,9 \text{ kWh.m}^{-3}$ lorsque le rendement atteint 70%. De plus, il est important de noter que tant les zéolithes de type ammonium ZSM-5 que les charbons actifs démontrent une densité énergétique maximale à un rendement de 72,3%. Pour les zéolithes de type ammonium ZSM-5, cette densité atteint 3 kWh.m^{-3} , tandis que pour les charbons actifs, elle est légèrement supérieure, atteignant $3,5 \text{ kWh.m}^{-3}$.

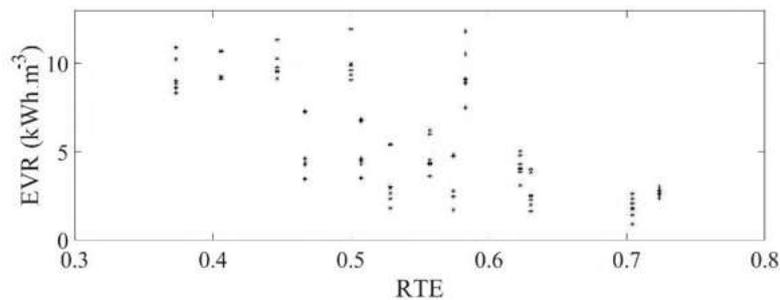


Fig. 2. Variations de la densité d'énergie avec le rendement pour différents matériaux adsorbants

En conclusion, les résultats de cette étude confirment qu'il existe toujours un compromis entre la densité énergétique et le rendement. Les zéolithes employées pour l'adsorption du CO_2 dans le réservoir BP se distinguent particulièrement si on opère la désorption au vide, car elles permettent l'obtention d'une meilleure capacité de travail dans une plage restreinte de modulation de pression, ce qui résulte en un rendement plus élevé. L'intégration d'adsorbants se révèle être une stratégie efficace pour augmenter les performances de stockage d'énergie du système CCES. La récupération supplémentaire de gaz obtenue en associant la modulation de la température à celle de la pression dans la phase de désorption du réservoir BP apparaît comme une voie prometteuse pour améliorer ces performances.

MOTS-CLES DU THEME

Transition énergétique et industrielle, optimisation énergétique, stockage et transport.

MOTS-CLES LIBRES

Stockage d'énergie renouvelable, communautés hors réseau, stockage d'énergie par dioxyde de carbone comprimé, système de stockage par adsorption, simulation thermodynamique.

RÉFÉRENCES

- Castellani, B., Morini, E., Nastasi B., Nicolini, A. and Rossi, F., 2018, Small-Scale Compressed Air Energy Storage Application for Renewable Energy Integration in a Listed Building, *Energies* 11:7-1921, <http://dx.doi.org/10.3390/en11071921>.
- Cheayb, M., Mylène Marin Gallego, Tazerout, M. and Poncet, S., 2019, Modelling and Experimental Validation of a Small-Scale Trigenenerative Compressed Air Energy Storage System, *Applied Energy* 239:1371-84, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.222>.
- Dewevre, F., Lacroix, C., Loubar, K. and Poncet S., 2024, Carbon dioxide energy storage systems: current researches and perspectives, *Renewable Energy* 224, 120030, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120030>

Simulation et optimisation dynamique d'un stockage thermique par adsorption

Alix UNTRAU¹, Lorenz BIEGLER², Frédéric MARIAS¹, Jean-Michel RENEAUME¹, Sylvain SERRA¹ et Sabine SOCHARD¹

¹Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France

²Chemical Engineering Department, Carnegie Mellon University, Etats-Unis

alix.untrau@univ-pau.fr

CONTEXTE ET OBJECTIF

Les énergies renouvelables, et notamment les énergies intermittentes solaire et éolienne, sont un des piliers de la transition énergétique. En particulier, l'énergie solaire thermique produit de la chaleur qui est utilisée pour le chauffage des bâtiments, certains procédés industriels et la production d'Eau Chaude Sanitaire (ECS). Cependant la production et la consommation de chaleur sont variables et asynchrones, un stockage thermique est donc requis. Le stockage thermique par adsorption est une innovation prometteuse puisqu'il présente une densité énergétique très importante, ce qui assure sa compacité, et des pertes thermiques nulles puisque la chaleur est stockée sous forme de potentiel d'adsorption. A ce jour, le stockage thermique par adsorption n'est pas compétitif face au traditionnel stockage de chaleur sensible ou encore le stockage par matériau à changement de phase. L'objectif de cette étude est de modéliser puis d'optimiser un stockage thermique par adsorption afin de montrer sa faisabilité pour la fourniture de chaleur renouvelable à un bâtiment.

SYSTEME ETUDIE

Ce stockage thermique est basé sur le phénomène d'adsorption, qui permet à un solide poreux de capter des molécules issues d'une phase fluide grâce à des interactions physiques à sa surface. Ce phénomène est exothermique. Lors du phénomène inverse de désorption, tous les sites d'adsorption du solide poreux sont libérés grâce à un apport de chaleur. Le matériau est alors prêt à adsorber de nouvelles molécules et libérer ainsi de la chaleur. Il est donc possible de stocker de la chaleur sous forme de potentiel d'adsorption et de la restituer ensuite, grâce à des phase de désorption et d'adsorption.

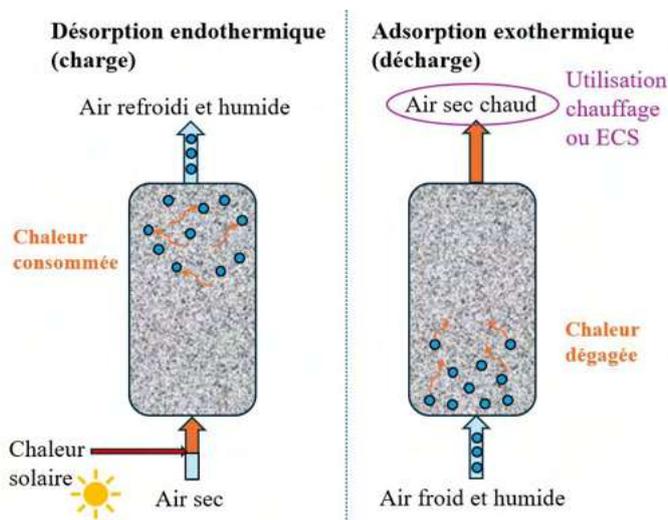


Fig. 1. Schéma de principe d'un stockage par adsorption

Un schéma de principe du stockage de chaleur par adsorption choisi est présenté sur la Fig. 1. Le solide poreux utilisé est une zéolithe 13X. La molécule à adsorber est l'eau, charriée par un flux d'air, ce qui permet de fonctionner en système ouvert. Lorsqu'il y a un surplus de chaleur solaire produite, le flux d'air réchauffé est dirigé vers le stockage pour désorber les molécules d'eau. Lorsque la chaleur doit être restituée, un flux d'air froid et humide est envoyé vers le stockage pour que les molécules d'eau contenues dans le flux d'air soient adsorbées. Cela dégage de la chaleur qui réchauffe le flux d'air, qui peut ensuite être utilisé pour le chauffage ou la production d'ECS. Le stockage considéré dans cette étude est un prototype expérimental d'environ 70 litres développé par Tatsidjodoung, et al. en 2016.

METHODE

Les phénomènes physiques mis en jeu dans le stockage par adsorption sont modélisés grâce à des bilans de masse et d'énergie : conservation de la masse d'air et d'eau et bilans d'énergie sur le fluide et le solide. Un modèle simplifié permet de représenter l'adsorption grâce à une résistance globale au transfert de matière représentant les différents phénomènes : la diffusion des molécules dans la couche limite, leur diffusion dans les pores du solide et leur fixation à la surface du solide. Ce modèle, appelé Linear Driving Force (développé par Glueckauf, E. en 1955), nécessite de décrire l'équilibre thermodynamique du système. Pour cela, le modèle

de Aranovich–Donohue tel que développé par Ahn. H. en 2019 a été choisi. Le système d'équations algébro-différentiel ainsi obtenu peut alors être résolu avec le solveur ode15s sur le logiciel Matlab. Le modèle a été développé précédemment par Ferreira, et al. en 2021 et validé grâce aux données expérimentales issues de Tatsidjoudoug, et al. en 2016. Dans l'étude présentée ici, le modèle a été adapté pour optimiser certains paramètres opératoires. Pour cela, plusieurs simplifications ont été faites : les propriétés physiques (hors densité du fluide) sont constantes, le fluide et le solide sont considérés à la même température et le schéma de discrétisation spatiale a été modifié.

RESULTATS

La Fig. 2 présente les profils de température obtenus en sortie de colonne d'adsorption au cours du temps pour 3 simulations distinctes. Le front d'adsorption se déplace de l'entrée à la sortie de la colonne, saturant en eau la zéolithe. Durant toute la phase d'adsorption, de la chaleur est dégagée, et cela se traduit par un plateau de température élevée dans les profils de la Fig. 2. Une fois la zone de sortie de colonne saturée à son tour, la phase d'adsorption est terminée et il n'y a plus de chaleur dégagée. La température du fluide en sortie redevient égale à celle en entrée, c'est-à-dire 20°C dans cet exemple. De nombreux paramètres influent sur le profil de température obtenu. Par exemple, sur la Fig. 2, la courbe en pointillés orange est obtenue en multipliant la vitesse du fluide par deux par rapport au cas de base représenté par la courbe verte. Cela conduit à une réduction de la durée de la phase d'adsorption, bien que les températures atteintes soient égales. A l'inverse, diviser par deux la concentration en eau du flux entrant, cas représenté par la courbe violette, conduit à un allongement de la durée d'adsorption ainsi qu'à une diminution de la température atteinte par le fluide.

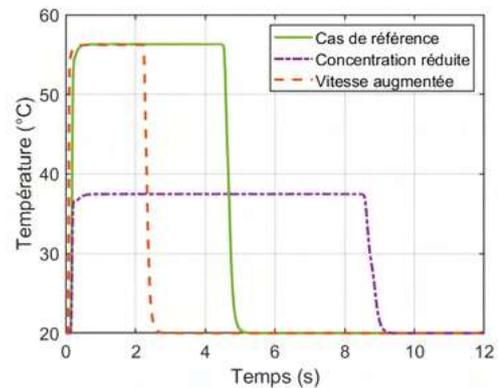


Fig. 2. Comparaison de la température en sortie pour différentes conditions opératoires

FUTURS TRAVAUX

Cette étude montre donc qu'il est possible d'adapter le fonctionnement du stockage par adsorption à une demande en chaleur en modifiant certains paramètres opératoires. Ainsi la température de la chaleur restituée ainsi que la durée de restitution peuvent être ajustés en choisissant des valeurs de paramètres opératoires appropriés. Pour cela, une optimisation numérique est envisagée. Ces paramètres devront être adaptés au cours du temps afin de satisfaire une demande en chaleur variable. De plus, afin de rendre le stockage par adsorption compétitif, il est nécessaire de bien choisir son design, notamment la taille des particules de zéolithe et la taille de la colonne. Ainsi, de futurs travaux porteront sur l'optimisation dynamique du design et des paramètres opératoires d'un stockage thermique par adsorption pour satisfaire la demande en chaleur d'un bâtiment alimenté par des panneaux solaires thermiques, à moindre coût.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, Stockage et transport, Nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES

Adsorption, Stockage thermique, Simulation dynamique, Optimisation dynamique

RÉFÉRENCES

- Ahn, H., 2019, Equilibrium theory analysis of thermal regeneration of a humid adsorption column: Selection of optimal hot purge gas temperature, *Chem. Eng. Res. Des.*, 151, 91–99.
- Ferreira, S., Sochard, S., Serra, S., Marias, F., Reneaume, J.-M., 2021, Modelling of an Adsorption Heat Storage System and Study of Operating and Design Conditions, *Processes*, 9, 1885.
- Glueckauf, E., 1955, Theory of chromatography. Part 10—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1540–1551
- Tatsidjoudoug, P., Le Pierrès, N., Heintz, J., Lagre, D., Luo, L., Durier, F., 2016, Experimental and numerical investigations of a zeolite 13X/water reactor for solar heat storage in buildings, *Energy Convers. Manag.*, 108, 488–500.

Biométhanation du syngaz : Développement d'un dispositif expérimental pour la caractérisation des paramètres biocinétiques

Mathis LEMONNIER^{1,2}, Julie FIGUERAS¹, Hassen BENBELKACEM¹ et Pierre BUFFIERE¹

¹Laboratoire DEEP, INSA de Lyon, France

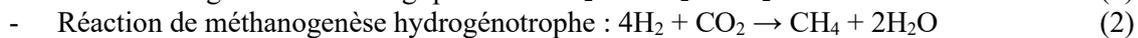
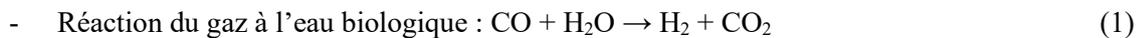
²ENOSIS, France

mathis.lemonnier@insa-lyon.fr

RÉSUMÉ

La croissance démographique mondiale est associée à l'augmentation de la demande en énergie et à l'augmentation de la production de déchets. La valorisation énergétique de déchets ménagers ou issus de l'industrie du bois est une solution permettant de faire face conjointement à ces deux enjeux (par Paniagua, S en 2022). Dans ce contexte, la pyrogazéification ou la gazéification hydrothermale de ces déchets permet de produire un gaz de synthèse (ou syngaz), contenant principalement du CO₂, du CO, du H₂, du N₂ mais également des composés minoritaires tels que des goudrons et des composés organiques volatils (COV). Le syngaz peut être valorisé en méthane, vecteur énergétique avantageux car permettant de tirer parti des infrastructures existantes de gestion du gaz naturel d'origine fossile. La voie biologique (biométhanation) est intéressante par rapport à la voie catalytique en raison de la tolérance à certains composés notamment l'H₂S.

En régime thermophile à 55°C, la biométhanation du syngaz consiste en la conversion par des micro-organismes du CO₂, du CO et du H₂ en méthane à travers deux réactions (par Grimalt-Aleman, A en 2020) :



Les micro-organismes participant à ces réactions sont présents dans la phase liquide, impliquant la nécessité de solubiliser les gaz réactifs. Le transfert de matière gaz-liquide est alors l'étape limitante dans la conversion des substrats gazeux (Asimakopoulos, K en 2018).

Figueras, J en 2022 a mené des travaux démontrant la faisabilité d'un procédé de biométhanation du syngaz à l'échelle pilote, dans une colonne pressurisée agitée, en utilisant un consortium microbien sélectionné à partir de boues digérées de station d'épuration. Les travaux menés ont soulevé l'éventualité de phénomènes d'inhibition par des composés mineurs du syngaz et du CO sur l'activité de certains groupes de micro-organismes. Cependant, ces phénomènes d'inhibition doivent être caractérisés plus finement. En effet, l'étude des phénomènes d'inhibition doit être opérée dans des conditions expérimentales où la vitesse de transfert gaz-liquide est non limitante, afin de déterminer les paramètres biocinétiques (modèle de Monod) ainsi que les constantes d'inhibition (modèle d'Andrews) : l'enjeu de ce travail est donc le développement d'un dispositif expérimental adapté pour caractériser la cinétique biologique de la conversion du syngas.

Pour un substrat donné i , le transfert de matière est matérialisé par $\frac{dn_i}{dt}$ et sa vitesse de consommation par les microorganismes par r_i :

$$\frac{dn_i}{dt} = -k_{L,i} a \times V_L (K_{H,i} P_i - S_i) \quad (3)$$

$$r_i = \frac{\mu_{m,i} X_i}{Y_{X,i}} \frac{S_i}{K_{S,i} + S_i} \quad (4)$$

Pour favoriser une situation de limitation par la cinétique biologique, le transfert de matière gaz-liquide peut être amélioré par l'utilisation d'une pression élevée P_i , et la vitesse biologique limitée par le choix d'une faible concentration en biomasse X_i . Dans cette optique, un banc d'essai composé de réacteurs batch agités et pressurisés a été conçu. Afin de déterminer, dans un premier temps, les paramètres cinétiques de la réaction de méthanogenèse hydrogénotrophe, un ratio de gaz de 80% H₂ et 20% CO₂ a été initialement choisi. Une pression initiale de 7,5 bars absolus et deux concentrations en biomasse ont été testées (60-120 mg_{MES}/l). Un suivi au cours du temps de la pression, du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de la composition des gaz en sortie a

été réalisé. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une démarche expérimentale visant à s'affranchir de la limitation par le transfert pour caractériser les paramètres biologiques est mise en place, notamment à haute pression.

Sur la Fig. 1, l'évolution de la pression totale et du nombre de moles d' H_2 dans le ciel gazeux est représentée. Une vitesse de consommation des substrats moins importante est observée pour la concentration de 60 mg_{MES}/l par rapport à 120 mg_{MES}/l. Si le transfert de matière gaz-liquide était limitant, les vitesses de consommation seraient semblables et assimilables à une vitesse de transfert gaz-liquide. Ce résultat indique qu'une limitation par la cinétique biologique est observée à minima à 60 mg_{MES}/l (Fig. 1).

Ces résultats montrent la validité du dispositif et de la démarche expérimentale visant à obtenir un régime non limité par le transfert. Les paramètres de la cinétique biologique seront ensuite déterminés à partir du calage d'un modèle biocinétique sur les résultats expérimentaux. Ces résultats permettent d'envisager la conduite de tests d'activité pour étudier l'inhibition par le CO et les composés mineurs du syngaz dans des conditions nécessaires de limitation par la cinétique biologique.

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide), Nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES

Biométhanation, Syngaz, Biocinétique, Tests d'activité méthanogène, Modélisation

FIGURES

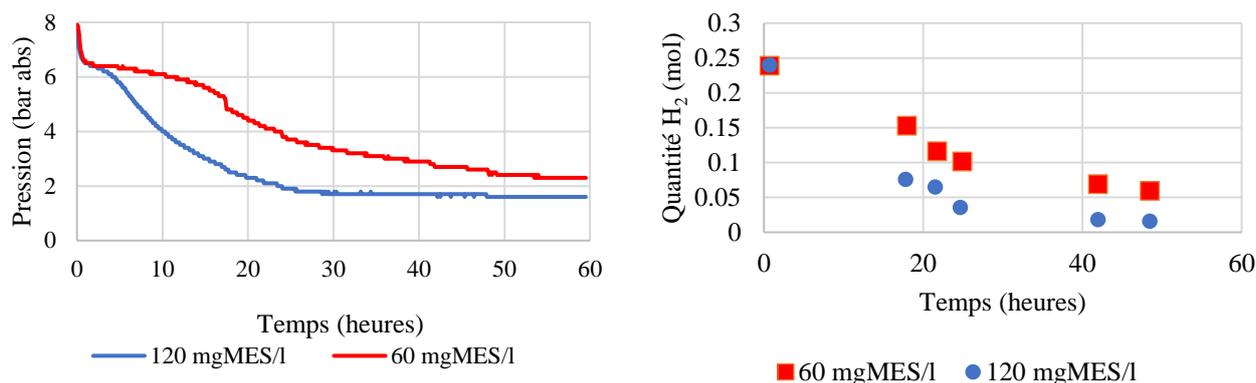


Fig. 1. Évolution de la pression et de la quantité d' H_2 dans le ciel gazeux au cours du temps

RÉFÉRENCES

Asimakopoulos, K.; Gavala, H. N.; Skiadas, I. V. Reactor Systems for Syngas Fermentation Processes: A Review. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *348*, 732–744. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.003>.

Figueras, J. Biométhanation Du Syngaz, Étude Cinétique et Mise En Oeuvre à l'échelle Pilote, Université de Lyon, INSA de Lyon, 2022.

Grimalt-Aleman, A.; Łężyk, M.; Kennes-Veiga, D. M.; Skiadas, I. V.; Gavala, H. N. Enrichment of Mesophilic and Thermophilic Mixed Microbial Consortia for Syngas Biomethanation: The Role of Kinetic and Thermodynamic Competition. *Waste Biomass Valor* **2020**, *11* (2), 465–481. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00595-z>.

Paniagua, S.; Lebrero, R.; Muñoz, R. Syngas Biomethanation: Current State and Future Perspectives. *Bioresour. Technol.* **2022**, *358*, 127436. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127436>.

Vega, J. L.; Clausen, E. C.; Gaddy, J. L. Design of Bioreactors for Coal Synthesis Gas Fermentations. *Resources, Conservation and Recycling* **1990**, *3* (2–3), 149–160. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(90\)90052-6](https://doi.org/10.1016/0921-3449(90)90052-6).

Bioproduction d'hydrogène par fermentation obscure dans un réacteur « low-tech » de type Continuous Bubble Column (CBC) et suivi de la concentration bactérienne

Constance LUCET--BERILLE, Simon Pelletier, Christine DUMAS et Barbara ERNST

IPHC, UMR7178, CNRS, Université de Strasbourg, France

lucetberille@unistra.fr

RÉSUMÉ

L'hydrogène (H₂) est un vecteur d'énergie prometteur dans le cadre du développement durable et de la transition énergétique. Produit à 99% à partir de ressources fossiles, notamment par reformage du gaz naturel (Global Hydrogen review, 2023), les principales voies pour le « verdissement » de cette production sont l'électrolyse de l'eau à partir d'énergies renouvelables, le reformage du biogaz avec capture du CO₂. Il est également possible d'obtenir de l'hydrogène à partir de biomasse par fermentation obscure.

Le principal challenge de ce processus fermentaire anaérobie, transformant des sucres en acides organiques (acétique et butyrique), en H₂ et CO₂, est sa mise en œuvre en continu. Les réacteurs actuellement à l'étude sont de plusieurs types : (i) les bioréacteurs CSTR qui, bien que parfaitement agités, donnent lieu à un lessivage des microorganismes bactériens (Park, 2021), (ii) les réacteurs UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) permettent une granulation des microorganismes limitant cet effet mais nécessitent de longues périodes de lancement (de Menezes, 2019), (iii) les réacteurs à lit fixe (FBR) (Fixed Bed Reactor) permettent un maintien des microorganismes dans le bioréacteur mais peuvent engendrer la stabilisation sur le support de microorganismes non producteurs d'H₂ et concurrents vis-à-vis du substrat.

L'objectif de cette étude est de développer un bioréacteur au design simplifié (Fig. 1) dans une approche « low tech ». Sans système d'agitation, ni système d'immobilisation, proche d'un système UASB (sans granulation), ce réacteur de type Continuous Bubble Column (CBC) est homogénéisé grâce à un système de recirculation du milieu réactionnel contenant les microorganismes producteurs et le substrat non métabolisé.

La géométrie du réacteur permet une accumulation des microorganismes en partie basse du bioréacteur sous l'entrée de l'alimentation et de la recirculation, évitant ainsi le lessivage bactérien tout en ayant une répartition homogène du substrat et des métabolites. Un dispositif de cytométrie en flux par impédance permet un comptage bactérien rapide à deux niveaux du bioréacteur (bas et milieu de la colonne) et de surveiller le maintien de la population bactérienne dans ces différentes zones.

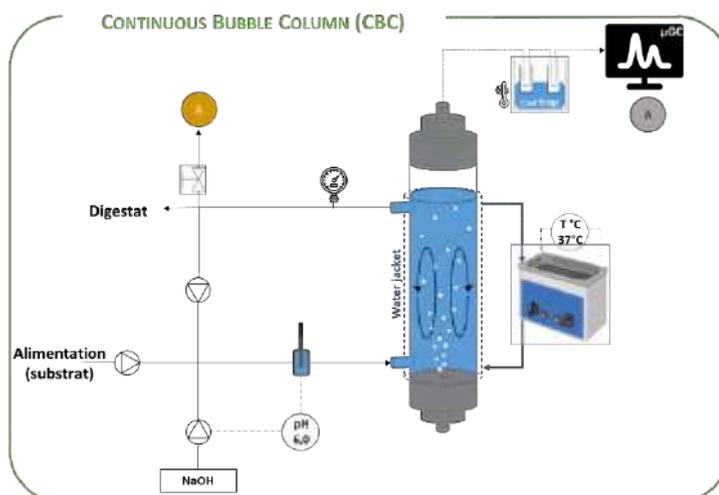


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental

Une concentration en microorganismes jusqu'à 10 fois supérieure est observée dans la partie basse du bioréacteur par rapport au milieu (Fig. 2). La concentration au milieu du bioréacteur reste globalement stable au cours du temps, variant entre $2 \cdot 10^8$ et $5 \cdot 10^8$ IC/mL et ceci, malgré les variations de temps de séjour appliqué (entre 4 et 11h). A la suite d'un arrêt de 70 heures de l'alimentation, la population bactérienne (cellules intactes) s'est maintenue dans le bioréacteur pendant cet intervalle de temps, mettant en évidence la résilience de ce système.

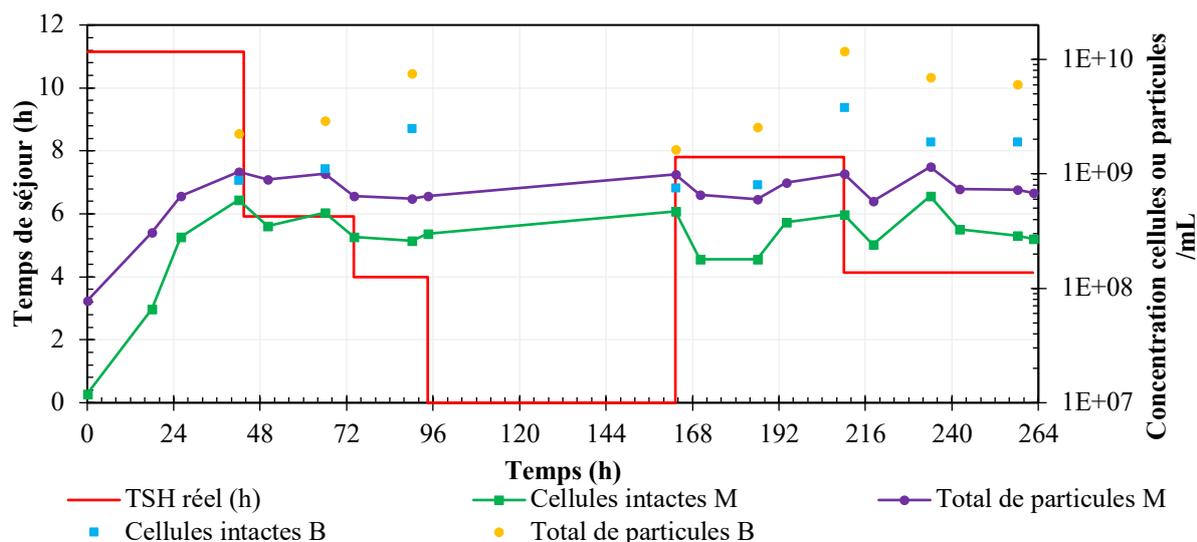


Fig. 2. Évolution du temps de séjour et de la concentration en cellules bactériennes dans le bioréacteur. M : prélèvement au milieu du réacteur; B : prélèvement en bas du réacteur. TSH : temps de séjour hydraulique.

Testé avec un substrat modèle (saccharose), le bioréacteur CBC permet d'obtenir de bons rendements, de 1,6 à 2,2 mol_{H₂}/mol_{hexose consommé} (Tableau 1) pour des temps de séjours décroissants de 11h à 4h, avec un ratio molaire H₂/CO₂ stable. En revanche, la baisse de temps séjour entraîne une baisse du pourcentage de sucre consommé alors que la productivité en hydrogène varie de 8,5 (TSH = 11h) à 11 L/L/j (TSH=4h).

Tableau 1. Indicateurs de performance de production d'hydrogène

Temps de séjour hydraulique (TSH) (h)	Débit d'alimentation en substrat (g/L/h)	Rendement en H ₂ (mol _{H₂} /mol _{hexose consommé})	H ₂ /CO ₂	Taux de consommation du substrat (%)
11,1	1,3	2,12	1,32	100%
7,8	1,8	2,18	1,27	88%
5,9	2,4	1,75	1,45	71%
4,1	3,4	1,63	1,28	62%

Ces indicateurs de performances alliés à la stabilisation des bactéries productrices d'hydrogène dans le bioréacteur sont prometteurs. Une optimisation paramétrique du fonctionnement du réacteur à l'étude permettra d'optimiser la productivité en hydrogène en jouant sur les paramètres clés du procédé : impact de la vitesse de recirculation du milieu réactionnel, pH et température.

MOTS-CLEFS DU THEME

Carburants (gaz, liquide), nouvelles énergies, procédés de rupture : économie d'énergie.

MOTS-CLEFS LIBRES

Bioprocédé, fermentation obscure, hydrogène.

REFERENCES

IEA: Global Hydrogen review 2023

Park, Jong-Hun, et al. "State-of-the-art technologies for continuous high-rate biohydrogen production." *Bioresource technology* 320 (2021): 124304.

de Menezes, Camila Aparecida, and Edson Luiz Silva. "Hydrogen production from sugarcane juice in expanded granular sludge bed reactors under mesophilic conditions: the role of homoacetogenesis and lactic acid production." *Industrial crops and products* 138 (2019): 111586.

Procédé couplé de production et d'extraction d'hydrocarbures à partir de la microalgue *Botryococcus braunii*

Samy KEMEL^{1,2}, Luc MARCHAL¹, Olivier GONCALVES¹, Agnès MONTILLET¹ et Jérémy PRUVOST¹

¹Nantes Université, Oniris, CNRS, GEPEA, UMR 6144, Saint-Nazaire, France

²Agence de l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie – ADEME, Angers, France

samy.kemel@univ-nantes.fr

RESUME

Le pétrole est une ressource non renouvelable largement utilisée, sujette à des augmentations de prix répétées. Le développement de nouveaux processus industriels durables pour produire cette ressource est l'une des solutions possibles pour aider à atteindre les objectifs de neutralité carbone (par l'ADEME, 2021). *Botryococcus braunii* est une microalgue coloniale qui a attiré une attention significative ces dernières années en raison de sa capacité à produire des hydrocarbures par photosynthèse en fixant du CO₂. L'objectif principal de ce projet est de développer un processus intégré de production d'extraction d'hydrocarbures. Cependant, cette microalgue présente une croissance lente, comme mis en valeur par Cabanelas ITD et al. en 2015, et stocke les hydrocarbures dans sa matrice extracellulaire. Ces deux facteurs sont ainsi limitants la production et l'extraction.

Des techniques d'extraction de type « milking » ont été explorées. Leur objectif est de maintenir les microalgues en vie, permettant ainsi d'économiser des ressources et d'aider à surmonter le faible taux de croissance de la microalgue. Parmi celles-ci, une technique de prétraitement mécanique doux a été développée. Les microalgues cultivées dans un photobioréacteur ont été injectées dans un système à haut débit, provoquant la rupture des colonies par cisaillement et élongation sans endommager les cellules. Cela a entraîné deux conséquences. Premièrement, il a été possible de récupérer une proportion significative d'hydrocarbures, jusqu'à 30%, dans le surnageant. Deuxièmement, cela a réduit la taille des colonies, facilitant l'accès à la lumière pour les cellules, ce qui est un paramètre important pour la re-croissance. Le culot contenant les microalgues peut alors être renvoyé en culture afin de régénérer des hydrocarbures, lui permettant de poursuivre un nouveau cycle d'extraction.

Ce processus ouvre la voie à une extraction répétée, assurant une extraction continue des hydrocarbures et favorisant une absorption plus efficace de la lumière grâce à la réduction de la taille des colonies.

MOTS-CLES DU THEME

Biocarburant, Décarbonation, Chimie Verte

MOTS-CLES LIBRES

Hydrocarbures, Extraction non-destructive, Photobioréacteur, Bioprocédé, Microalgues.

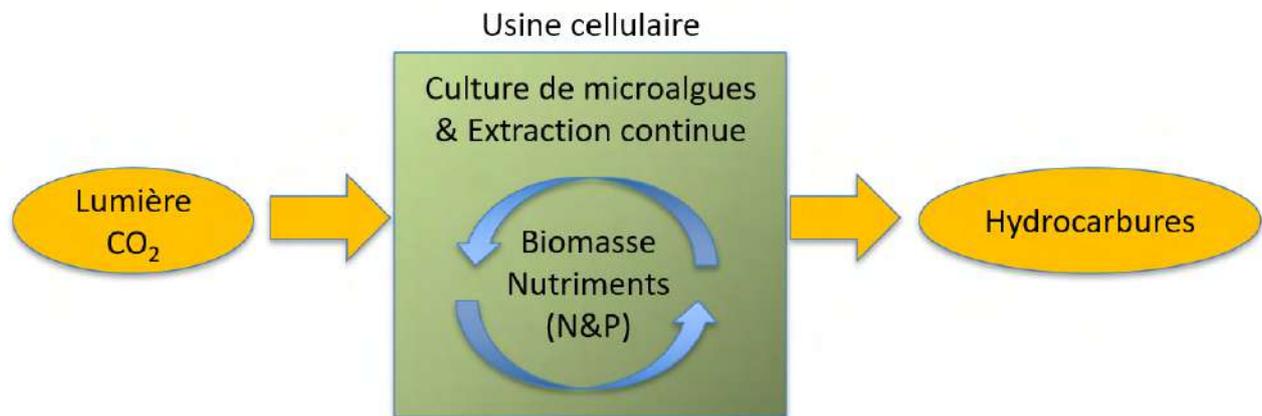


Fig. 1. Représentation schématique du concept d'usine cellulaire visé par le procédé couplé de culture et extraction d'hydrocarbures.

REFERENCES

ADEME, "ADEME Transitions 2050 : choisir maintenant - agir pour le climat," Angers, 2021.

Cabanelas ITD, Marques SSI, de Souza CO, Druzian JI, Nascimento IA. Botryococcus, what to do with it? Effect of nutrient concentration on biorefinery potential Algal Res 2015;11:43–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2015.05.009>.

Potentiel thermique et analyse environnementale du biocarbone afin de remplacer le combustible fossile utilisé dans un procédé industriel

Bénit BOUESSO¹, Ronan PELÉ¹, María GONZÁLEZ MARTÍNEZ¹ et Ange NZIHOU^{1,2,3}

¹Centre RAPSODEE, CNRS UMR 5302, Université de Toulouse, Mines Albi, France

²School of Engineering and Applied Science, Princeton University, USA

³Andlinger Center for Energy and the Environment, Princeton, Princeton University, USA

maria.gonzalez-martinez@mines-albi.fr

RESUME

La combustion des combustibles fossiles est responsable de 75% des émissions de CO₂, soit 67Gteq (GIEC 2023). Il est donc urgent de substituer à court terme le charbon fossile par un combustible biosourcé provenant d'une ressource disponible et renouvelable telle que la biomasse. Le biochar ou biocarbone obtenu par traitement thermochimique par voie sèche peut jouer un rôle dans cette transition car ses propriétés thermiques sont proches de celles du charbon (Yaashikaa et al. 2020). Ce travail se focalise sur le potentiel thermique et l'impact environnemental du biocarbone pour remplacer le combustible fossile utilisé dans un procédé industriel. Pour ceci, deux échantillons de biochar (BC1 et BC2) ont été étudiés par rapport à l'antracite, utilisée comme combustible fossile de référence. Ces biocarbone ont été produits par carbonisation puis dévolatilisés suivant un protocole industriel confidentiel à deux températures différentes ($T_2 > T_1$) afin d'obtenir deux échantillons à taux de matières volatiles différents.

Les échantillons ont été broyés et tamisés pour obtenir des particules de taille en dessous de 0,25mm. Ils ont été ensuite caractérisés en termes de composition chimique (CHNS, ICP-OES, IRTF) et comportement thermique (ATG-ATD, macro-TG, bombe calorimétrique). Le comportement thermique des combustibles a été caractérisé en ATG sous N₂ (10°C/min, 3L/min, 5mg, 800°C). Ensuite, leur comportement en combustion a été étudié en ATG sous air à différentes vitesses de chauffe (5, 10 et 20°C/min) afin de déterminer la température d'ignition (T_i) et de fin de combustion par la méthode de la tangente au profil ATD. À partir de ces données, le potentiel thermique a été évalué en utilisant trois critères de performances: le taux de combustibilité (S), la réactivité (R) et le taux d'ignition (D) (Yan et al. 2022). La méthode FWO (Flynn–Wall–Ozawa) a été utilisée comme modèle cinétique pour déterminer les énergies d'activation (E_a) des combustibles (Banerjee et al. 2021). Les émissions en combustion ont été déterminées par macro-TG (250g, 3L/h, 10°C/min, à 800°C) couplée à un système de quantification des gaz permanents (micro-GC) et un Tar protocol pour le piégeage puis quantification des espèces condensables (GC/MS), incluant l'eau (Karl-Fisher). A partir de ces résultats, les rendements massiques des espèces gazeuses ($\%_m/m_{\text{fuel}}$) et les facteurs d'émissions (EF) de CO₂ et CO ont été calculés (Li et al. 2023).

Le tableau 1 compare les résultats obtenus entre les biocarbone et l'antracite. Il faut noter que la température de dévolatilisation a un impact sur les performances de combustion. Les essais sous N₂ ont montré que BC2 a un comportement thermique similaire à celui de l'antracite. Ceci est en accord avec son faible taux de matières volatiles (8,21%_m). L'antracite est le combustible le plus stable au vu de sa température d'ignition, 481°C contre 305°C et 363°C pour BC1 et BC2, respectivement. Les biocarbone ont des taux de combustibilité quatre fois plus élevés que l'antracite. BC2 est le combustible le plus réactif car son énergie d'activation est la plus faible. Cependant, les tests d'émissions ont montré que BC2 a un plus grand taux de conversion en gaz que BC1 et l'antracite. Les gaz produits étaient composés principalement de CO₂ provenant de la dégradation des groupes carbonyles (C=O) et carboxyliques (COOH) des biocarbone. Le CO produit n'est pas représentatif dû au court temps de séjour des gaz dans le réacteur (<5min). Néanmoins, une forte température de carbonisation de BC2 a permis d'augmenter le rapport CO/CO₂ d'environ 40%. Seulement des traces des autres espèces gazeuses (H₂, CH₄) ont été quantifiés. Les taux de cendres obtenues à 800°C sont comparables entre les deux biocarbone et inférieurs au combustible de référence. Par comparaison à la norme EN 15403 (Ash_{550°C}), l'ATG assure une totale conversion du carbone des combustibles.

Tableau 1. Caractérisation et émissions (en base sèche) des combustibles (biocarbone et anthracite)

	Matière volatile (% _m)	Ash _{550°C} (% _m)	Ash _{800°C} ^{TGA} (% _m)	T _i (°C)	Ea (kJ/mol)	S *10 ⁻⁸ (% _m)	R *10 ⁻² (% _m)	D *10 ⁻³ (% _m)	Taux de conversion en gaz (% _m /m _{fuel})	EFCO ₂ (g/kg _{fuel})	Ratio CO ₂ /CO
BC1	14,1	8,0	7,5	305	127	24,6	9,82	5,53	59,5	2030	10,0
BC2	8,21	8,2	8,3	363	115	28,7	18,2	13,8	71,8	2650	15,9
Anthracite	5,65	32,0	18,2	481	123	6,95	10,6	16,9	47,6	2000	24,0

Enfin, les biocarbone ont montré de meilleures performances en combustion avec des émissions réduites par rapport à l'anthracite. Leur plus-value est la nature biogénique du CO₂ émis par le biocarbone. Les travaux en cours actuellement visent à évaluer la combustion du mélange anthracite/biocarbone pour répondre aux besoins énergétiques des procédés industriels fortement émetteurs de GES, ainsi qu'à quantifier les émissions des espèces minoritaires comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).

MOTS-CLES DU THEME

Biocarbone, biochar, potentiel thermique

MOTS-CLES LIBRES

Biocarbone, biochar, potentiel thermique, analyse environnementale, charbon

REFERENCES

Banerjee, Ayan, T. Vithusha, Bhavya B. Krishna, Jitendra Kumar, Thallada Bhaskar, et Debashish Ghosh. 2021. « Pyrolysis of de-oiled yeast biomass of *Rhodotorula mucilaginosa* IIP132: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis ». *Bioresource Technology* 340: 125534. doi:10.1016/j.biortech.2021.125534.

GIEC. 2023. « Report 2023 of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ».

Li, Gang, Ruichen Hu, Yuhang Hao, Tenglu Yang, Lianliang Li, Zhihan Luo, Longjiao Xie, et al. 2023. « CO₂ and Air Pollutant Emissions from Bio-Coal Briquettes ». *Environmental Technology & Innovation* 29: 102975. doi:10.1016/j.eti.2022.102975.

Yaashikaa, P. R., P. Senthil Kumar, Sunita Varjani, et A. Saravanan. 2020. « A Critical Review on the Biochar Production Techniques, Characterization, Stability and Applications for Circular Bioeconomy ». *Biotechnology Reports* 28: e00570. doi:10.1016/j.btre.2020.e00570.

Yan, Jiqing, Mengxiang Fang, Tong Lv, Yao Zhu, Jianmeng Cen, Yiming Yu, Zhixiang Xia, et Zhongyang Luo. 2022. « Thermal and kinetic analysis of pressurized oxy-fuel combustion of pulverized coal: An interpretation of combustion mechanism ». *International Journal of Greenhouse Gas Control* 120: 103770. doi:10.1016/j.ijggc.2022.103770.

Comparaison des propriétés de combustions d'un panel de granulés de bois représentatif du marché français

Julien COTTINEAU¹, Gontrand LEYSSENS¹, Julie SCHOBING¹ et Guillaume GERANDI¹

¹Haut-Rhin, Université de Haute-Alsace (UHA), LGRE EA2334, France

julien.cottineau@uha.fr

RESUME

Quoi de mieux que de se réchauffer au coin du feu lors d'une froide soirée d'hiver ? La réponse est tout simplement : rien... à part peut-être de le faire sans mettre en péril sa santé et la planète. En France, 7 millions de ménages sont équipés d'appareils de chauffage au bois. L'utilisation de tels appareils est à privilégier car elle s'appuie sur une ressource durable : la biomasse. De plus, l'Etat vise à doubler la part des énergies renouvelables d'ici à 2030 (Beck, S et al en 2021) ce qui nécessite dès lors de se pencher sur le cas du bois-énergie. Cependant, le poêle à bois n'a pas que des avantages. En effet, brûler du bois rejette dans l'atmosphère des gaz et particules nocives pour l'Homme et l'environnement (Cohen et al en 2017). Les appareils de chauffage sont actuellement la première source émettrice en France de particules fines dans l'atmosphère comme en témoigne le rapport Secten 2023 de l'organisme Citepa. Ce mode de chauffage doit alors être associé à une utilisation raisonnée et contrôlée (utilisation d'un poêle labélisé Flamme Verte).

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est de comparer les caractéristiques et les propriétés de combustion d'un panel de granulés de bois d'origine française. Cette étude financée par l'agence de la transition écologique (ADEME) dans le cadre du projet AQACIA GRACE permet de mieux connaître le marché français et de questionner les normes existantes. Les expériences réalisées visent à reproduire les conditions d'un consommateur lambda. Cette étude a aussi pour but de définir les bonnes pratiques à avoir en tant qu'utilisateur de poêle à bois. Est-il conseillé d'utiliser plusieurs combustibles différents pour son poêle ? Ai-je la certitude d'utiliser exactement le même combustible lorsque j'achète dix sacs de granulés possédant le même packaging ? Et si oui, existe-t-il des différences marquantes observables dans le comportement en combustion de ces granulés ? C'est à ces questions que cette étude cherche à répondre.

Un même poêle à granulés (Hoben-H5) est utilisé pour l'ensemble des tests de combustion et possède un conduit instrumenté et relié à une batterie d'analyseurs. Afin de pouvoir comparer les comportements des différents lots de granulés, les tests de combustion ont été réalisés à un taux d'O₂ constant dans les fumées de 14,5±1 %. Pour ce faire, l'apport d'air au sein de la chambre de combustion peut être modifié. Au cours des tests, les émissions de particules en masse, par collection sur des filtres TSP, et en nombre, par utilisation d'un impacteur basse pression à détection électrique (ELPI), sont mesurées. En parallèle de ces mesures, les concentrations de gaz dans les fumées (O₂, CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂, Hydrocarbures) sont aussi analysées. Les résultats obtenus peuvent être corrélés aux caractéristiques des granulés. L'ensemble des résultats sont normalisés à un taux d'O₂ de 13 %. Des intervalles de résultats obtenus sur les phases stationnaires de combustion (après stabilisation de la température dans les fumées) sont présentés dans le Tableau 1.

Les premières conclusions sont les suivantes : l'ensemble des granulés passés en combustion présentent des résultats d'un même ordre de grandeur à la fois pour les émissions gazeuses mais aussi particulaires (Tableau 1). Ces résultats illustrent le fait qu'il s'agit d'un combustible relativement propre en comparaison avec la buche de bois par exemple. En effet, très peu de CO, de NO_x et même d'hydrocarbures sont émis lors de la combustion, avec des concentrations respectives inférieures à 0,03 %, 122 ppm et 22,5 ppm. Cependant, en se plaçant dans l'ordre de grandeur obtenus pour chacun des paramètres, il existe une disparité importante dans les résultats. De plus, les réglages du poêle ont dû être modifiés pour certains granulés afin d'atteindre la valeur cible d'O₂ dans les fumées. Un autre fait intéressant est visible sur la Fig. 1 qui montre un exemple de l'évolution des émissions en PM au cours du temps. En effet, ces résultats montrent le fait qu'à l'allumage du poêle à granulé une majorité de PM_{0,1} est formé alors que sur la phase stationnaire une prédominance de PM_{0,1-1} est observable. Cette remarque pose la question de s'il est plus judicieux de laisser allumer l'appareil de

chauffage au cours de la journée ou de l'éteindre après chaque utilisation. De plus, lors de cette phase de mise en régime la formation d'hydrocarbures est elle aussi beaucoup plus importante. Il est à noter que des granulés possédant le même packaging commercial mais provenant de producteurs différents ont montré des différences de comportement. Ainsi, le consommateur ne disposant pas des outils utilisés dans cette étude pour surveiller et optimiser la combustion dans son poêle, ne pourra pas assurer un niveau d'émissions polluantes faibles à chaque changement de granulés. L'étude des caractéristiques des granulés montre que ces derniers sont bien en accord avec leur certification (DINplus, ENplusA1 ou NF biocombustible).

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, nouvelles énergies, mixte énergétique : production locale, régionale et nationale

MOTS-CLES LIBRES

Combustion, Granulés de bois, Emissions gazeuses, Particules fines, Poêle à bois

TABLEAU

Tableau 1. Intervalles de valeurs obtenues sur la phase de température stabilisé lors des tests de combustions sur les granulés, *ramenée à 13% d'O₂

[O ₂] (%)	13,7 – 15,0	[CO ₂] (%)	5,1 - 6,3	T _{fumées} (°C)	171-218
[NO _x] (ppm)*	52-122	[HC _{TOTAL}] (ppm)*	0,7 – 22,5	[CO] (%)*	0,01 – 0,03
TSP (mg/Nm ³)*	24 - 58	[PM _{0,1}] (1/Ncm ³)*	(4,6 - 8,5).10 ⁷	[PM _{2,5}] (1/Ncm ³)*	(1,7 - 2,2).10 ⁸

FIGURE

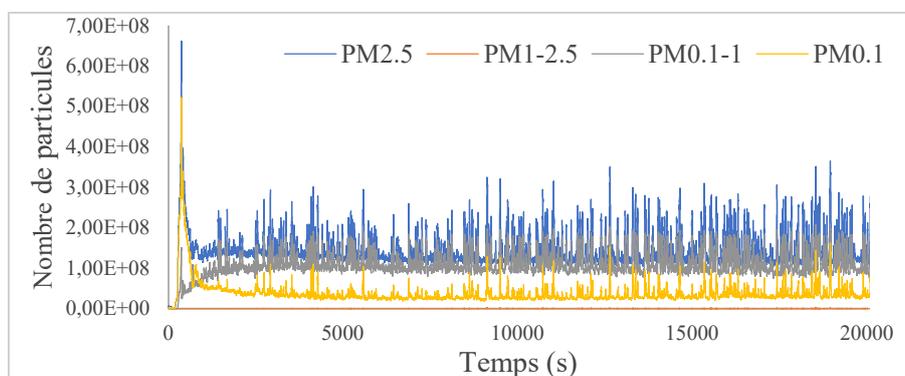


Fig. 1. Graphique de la répartition des particules pour un granulé et représentatif de l'allure globale des courbes obtenues à l'aide de l'ELPI

RÉFÉRENCES

Beck S, Ribon O, Riedinger N. Chiffres clés de l'énergie - Edition 2021 -. Service des Données et Etudes Statistiques (SDES), 2021. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/chiffres-cles-de-lenergie-edition-2021>

Cohen, A.J. et al., Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study, 2015 [http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6)

Citepa, rapport Secten ed 2023, Gaz à effet de serre et polluants atmosphériques. Bilan des émissions en France de 1990 à 2022, <https://www.citepa.org/fr/secten/>

Stockage d'hydrogène dans les LOHC : étude cinétique de l'hydrogénation des mélanges de dibenzyltoluène

Xiaolong Ji^{1,2}, Casimir MAUDET¹, Essyllt LOUARN², Valérie MEILLE² et Isabelle PITAUT¹

¹LAGEPP, Université Claude Bernard de Lyon, France

²IRCELYON, CNRS, France

isabelle.pitault@univ-lyon1.fr

RESUME

Le stockage et le transport de l'hydrogène font partie des principaux défis de la transition énergétique. Une solution possible est le stockage de l'hydrogène dans des LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers) par hydrogénation catalytique des composés LOHC, la restitution de l'hydrogène se faisant par déshydrogénation de leur forme riche en H₂. De par leur large gamme de températures sous forme liquide (-34 ~ 386 °C) et leur capacité de stockage d'H₂ élevée (6,2 %pds), les mélanges d'isomères du dibenzyltoluène (H0-DBT) et du benzylbenzyltoluène (H0-BBT), vendus comme caloporteurs sous les noms Jarytherm® ou Marlotherm®, sont des LOHC prometteurs, mais nécessitent encore des recherches pour optimiser les réacteurs. L'hydrogénation des dibenzyltoluènes et des benzylbenzyltoluènes est une réaction consécutive en trois étapes, produisant les H18 (avec 3 cycles hydrogénés) avec une préférence pour les réactions latérales et médianes (SSM) produisant les H6 (avec 1 cycle hydrogéné) et les H12 (avec 2 cycles hydrogénés) comme intermédiaires (Do, G en 2016). Cependant, dans la littérature, le comportement des isomères dans le mélange et leur cinétique de stockage de l'hydrogène ne sont pas différenciés, malgré des structures moléculaires différentes, ce qui est crucial pour la conception du réacteur et du procédé. Une part importante de cette étude a donc été l'identification des isomères des H6-DBT, H12-DBT et H18-DBT, l'identification des H0-DBT étant décrite dans Ji, X. en 2023. Elle a été réalisée à l'aide de 4 outils principaux : la GC/MS, les bilans matières, la discrimination de schémas réactionnels par l'étude cinétique et enfin la synthèse de certains H0-DBT, H6-DBT, H12-DBT et H18-DBT ciblés. La seconde part a été d'estimer les paramètres cinétiques d'hydrogénation pour les mélanges commerciaux (75% de H0-DBT + 25% de H0-BBT), pour les isomères majoritaires (2,3-DBT, 2,4-DBT, 2,5-DBT, 2,6-DBT, 3,4-DBT) et le mélange de benzylbenzyltoluènes. Des modèles dynamiques détaillés du montage et du réacteur ont été réalisés pour prendre en compte les limitations par transfert, la variation du volume de liquide et les prélèvements liquides.

Les expériences cinétiques ont été réalisées dans un réacteur discontinu en acier inoxydable de 300 mL équipé d'un réservoir d'hydrogène avec contrôle de la pression. Les avancements des réactions ont été suivies par analyse chromatographie gazeuse (GC) de la phase liquide sur 2 colonnes (HeavyWax et DB-35) (Ji, X. en 2023) et enregistrement de la pression dans le réservoir d'H₂ en amont du réacteur. Deux plages de granulométrie ont été utilisées pour les catalyseurs (diamètre de particules (d_p) < 50 μ m ; d_p > 50 μ m). Différents rapports molaires Pt/H0 (0,0075 - 0,03%) ont été testés entre 85 et 250°C (en mode isotherme ou avec des paliers de température), sous une pression de 20 à 50 bar de H₂ avec une vitesse d'agitation de 800 à 1200 rpm. Les bilans matière bouclent à 99,6% pour les charges totales et 90% pour les isomères. L'estimation des paramètres a été réalisée à l'aide de la routine Python d'optimisation *scipy.optimize.least_squares* minimisant la différence entre les concentrations des composés et la pression d'hydrogène simulées et expérimentales. Les équations différentielles (ODE) ont été résolues en utilisant la routine Python d'intégration *scipy.integrate.solve_ivp* avec la méthode *BDF*. Cette dernière a été préférée à la méthode *RK45*, à cause de la raideur du système, de la précision des calculs et du temps de calcul (5 min au lieu de 3 j).

L'identification des molécules a montré un ordre similaire de sortie de colonne aux H0-DBT pour les isomères des H6-DBT, H12-DBT et H18-DBT, sauf pour les 2,3- et 3,4-H12-DBT et les 2,3- et 3,4-H18-DBT qui sont inversés. De plus, les pics des isomères hydrogénés 2,5- et 2,6- étant souvent superposés et difficiles à identifier, l'estimation des paramètres cinétiques sur différentes possibilités de pics et de schémas réactionnels a permis de les discriminer. Il est apparu qu'il y avait un poison dans le mélange commercial avec une concentration de 0,005 %mol, en dessous des limites de détection GC, qui a réduit l'activité initiale des deux catalyseurs. Des changements de pente dans la courbe de stockage d'H₂ et les évolutions de concentrations, montrant des accélérations, ont été observés sur les deux catalyseurs conformément à

Jorschick, H. en 2017. Ces phénomènes ont pu être expliqués par un pseudo modèle de Langmuir-Hinshelwood avec inhibition des cycles aromatiques de bord et de centre des molécules. Le catalyseur Pt/C s'est aussi avéré sujet à une désactivation profonde après environ 60 minutes à des températures supérieures à 200°C. Celle-ci a été prise en compte dans le modèle par une fonction empirique de désactivation de forme identique à Pitault, I. en 1994. L'effet de la taille des particules a montré des limitations de transfert interne au début de la réaction à haute température et les estimations de paramètres de transfert entre les phases ont montré qu'il n'y a pas de limitations au transfert de l'hydrogène mais des limitations au transfert liquide-solide des molécules hydrocarbonées. Le modèle cinétique, établi pour chaque famille H0, H6, H12 et H18-Jary, isomères des DBT et des familles de BBT, s'est montré d'une grande fiabilité (fig. 1) avec des intervalles de confiance étroits. Les différences entre les paramètres estimés ont aussi montré l'effet de la position du méthyle sur les vitesses d'hydrogénation des isomères, montrant un frein si le méthyle est positionné en position méta d'un cycle aromatique. Tout ceci permet de fournir des orientations pour l'industrialisation de nouveaux mélanges LOHC, pour la synthèse de catalyseurs, mais aussi en génie des réacteurs pour la conception de réacteurs à température contrôlée et en Process System Engineering pour la gestion l'énergie thermique pour réduire le coût énergétique et économique des procédés de stockage d'H₂.

MOTS-CLES DU THEME

Stockage, transport, procédés de ruptures

MOTS-CLES LIBRES

Hydrogène, LOHC, hydrogénation catalytique, cinétique

FIGURES

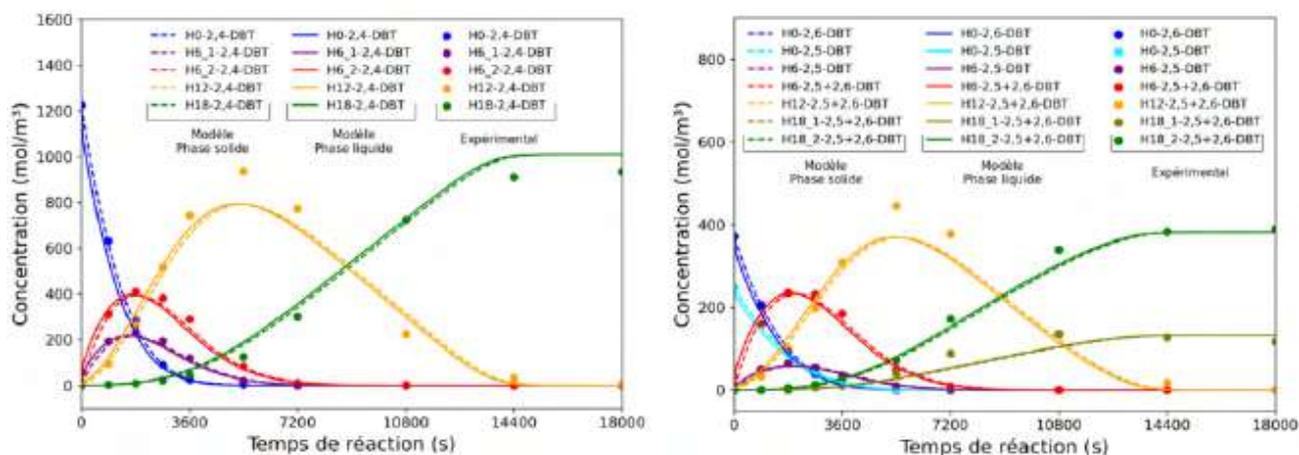


Fig. 1. Profils de concentration dans le liquide et sur le solide pour les isomères 2,4-DBT, 2,5-DBT et 2,6-DBT (H0) et leurs produits de réactions avec 1, 2 ou 3 cycles hydrogénés (H6, H12 et H18).

RÉFÉRENCES

- Do, G., Preuster, P., Aslam, R., Bösmann, A., Müller, K., Arlt, W., Wasserscheid, P., 2016, Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound dibenzyltoluene - reaction pathway determination by 1H NMR spectroscopy, *Reaction Chemistry & Engineering* 1:3:313-320, <https://doi.org/10.1039/C5RE00080G>
- Ji, X., Louarn, E., Fache, F., Vanoye, L., Bonhommé, A., Pitault, I. and Meille, V., 2023, Analysis of dibenzyltoluene mixtures, from fast analysis to deep characterization of the compounds, *Molecules* 28:9:3751, <https://doi.org/10.3390/molecules28093751>
- Jorschick, H., Preuster, P., Dürr, S., Seidel, A., Müller, K., Bösmann, A. and Wasserscheid, P., 2017, Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor, *Energy & Environmental Science* 10:7:1652-1659, <https://doi.org/10.1039/C7EE00476A>
- Pitault, I., Nevicato, D., Forissier, M. and Bernard, J.R., 1994, Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil, *Chemical Engineering Science* 49:24A:4249-4262, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(05\)80018-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(05)80018-1)

Etude des mécanismes de combustion des nuages de particules de biomasse et d'air

Mariam BATTIKH¹, Christophe PROUST^{2,3}, Jérôme DAUBECH³ et Rim BEN MOUSSA³

¹TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable), Université de Technologie de Compiègne, France

²IDE-EMEX, INERIS, France

mariam.battikh @utc.fr

RESUME

L'un des défis de la transition vers une économie durable est d'être capable de produire l'énergie nécessaire de façon renouvelable. De nombreuses pistes sont explorées dont celles consistant à exploiter des résidus agricoles dans un contexte contraint de disponibilité cette ressource. Il s'agit dès lors de trouver les meilleures façons de les exploiter. Le CIRAD (Stover et al., 2019) propose d'utiliser des biomasses sèches presque tel quel dans des moteurs à combustion interne ce qui permet de minimiser les traitements amont et permet théoriquement un rendement énergétique et exergetique optimal.

On sait depuis longtemps maintenant que les processus de propagation des flammes dans les nuages de poudres de biomasse et d'air sont très comparables à ceux dans les prémélanges gazeux (Proust, 2006a) ou dans les brouillards d'hydrocarbures ce qui permet effectivement d'envisager un tel usage si on parvient à pulvériser assez finement la biomasse. Ce verrou a été levé par le CIRAD ce qui a permis des tests sur banc moteur. Cependant, les essais ont révélé que le rendement global reste faible (presque 50% de ce qui est attendu) même si des poudres extrêmement fines (micrométriques) sont employées. Il nous semble que ce résultat est à rapprocher d'une observation précédente (Proust, 2006b) selon laquelle les températures mesurées (Fig. 1) dans les gaz de combustion des flammes laminaires de poussières sont bien en dessous des valeurs théoriques ce qui indique une combustion incomplète sans que l'on sache pour l'heure l'expliquer.

L'objectif de cette étude est d'expliquer cela dans l'espoir de pouvoir améliorer les processus de combustion des nuages de poussières de biomasse dans l'air en vue par exemple d'applications moteur. Pour cela, un logiciel de simulation est en cours de développement, sur la base d'une logique « éléments discrets » précédemment mise au point pour ce type de configuration (ben Moussa, 2017), c'est-à-dire qui simule en détail les échanges de matières et d'énergie entre chaque particule et son environnement à l'intérieur du nuage (approche « méso-macro »). On a mis au point la simulation de ces échanges « méso » sur la base de la combustion d'une goutte isolée de produits purs (Fig. 2 : droite) tandis que la simulation des échanges « macro » a été réalisée sur la base de la propagation de la flamme dans un prémélange gazeux (Fig. 2: gauche). Après la phase de mise au point, le code sera appliqué à la propagation des flammes dans des nuages de particules d'amidon dans l'air. Des essais sont prévus notamment pour obtenir des données sur la gazéification de la poudre et sur la combustion d'une particule isolée.

Les résultats de ces travaux seront présentés.

MOTS-CLES DU THEME

Procédés de rupture, optimisation énergétique

MOTS-CLES LIBRES

Combustion des poudres, simulation

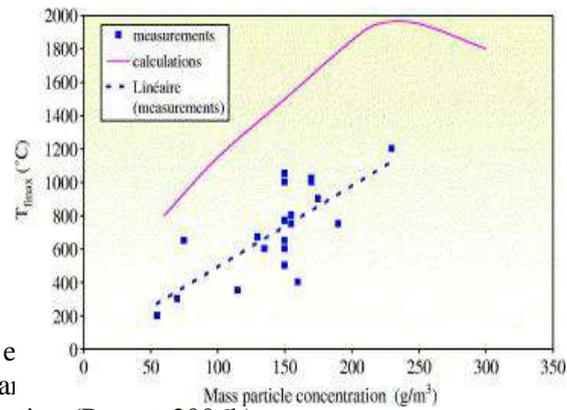


Fig. 1. Température théorique e laminaire dans un nuage de pai en fonction de la concentration (Proust, 2006b)

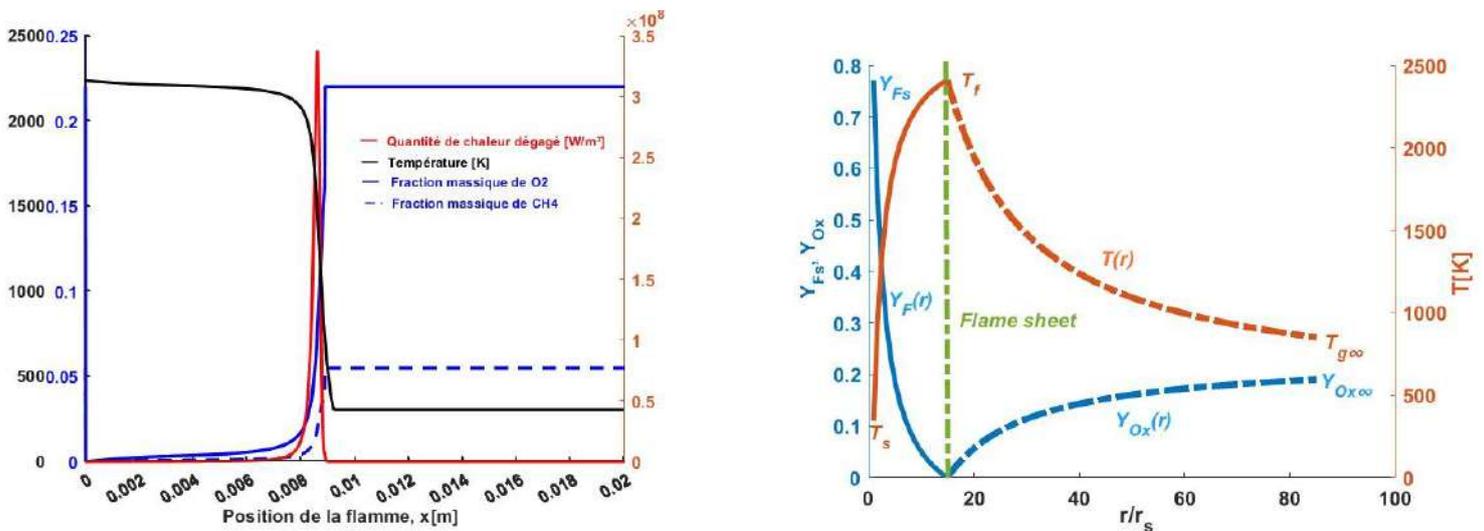


Fig. 2. Propagation d'une flamme de prémélange (méthane-air) dans l'air avec le code numérique développé dans ce travail (gauche), Simulation de la combustion d'une gouttelette de l'éthanol dans l'air (droite).

RÉFÉRENCES

Stover, L., Piriou, B., Caillol, C., Higelin, P., Proust, C., Rouau, X. and Vaïtilingon, G., 2019, Direct use of biomass powder in internal combustion engines. *Sustainable Energy and Fuels*, 3: 2763-2770

Proust, C., 2006a, A few fundamental aspects about ignition and flame propagation in dust cloud. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 19: 104-120

Proust, C., 2006b, Flame propagation and combustion in some dust air mixtures. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 19: 89-100

Ben Moussa R., *Etude de la contribution des échanges thermiques radiatifs aux processus de propagation des flammes de poussières : application aux explosions de poussières d'aluminium*, PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne-France, defended on 21st dec 2017

Rôle de la recherche académique dans le développement d'une filière industrielle : exemple du projet ENGIE GAYA

Maxime HERVY¹, Yilmaz KARA¹, Gabriel TEIXEIRA², Larissa BRITO¹, Mattis FRANCOIS¹, Lina Maria ROMERO MILAN¹, Loïc STOLLER¹ et Marion MAHEUT¹

¹Engie Lab CRIGEN, France

²Engie Solutions, PDE France

maxime.hervy@engie.com

RESUME

La transition énergétique et industrielle nécessite le développement et la mise à l'échelle de procédés innovants. Pour y parvenir, les partenariats et collaborations entre acteurs industriels et académiques jouent un rôle primordial. Cette présentation entend mettre en lumière le rôle déterminant joué par la recherche académique en Génie des Procédés dans le développement d'une filière industrielle portée par ENGIE : la production de biométhane par pyrogazéification de biomasses ou de déchets.

Le projet GAYA, lancé en 2010 par ENGIE (ex-GDF SUEZ), avait pour objectif d'industrialiser une nouvelle filière de production de biométhane par pyrogazéification de biomasse. Basé sur les meilleures technologies disponibles, et ayant identifié d'importants points d'amélioration par rapport à l'état de l'art, ce projet de 10 ans visait à étudier et éprouver à l'échelle démonstrateur des avancées majeures dans la chaîne procédé. Pour cela, de nombreux travaux de recherche ont été menés en collaboration avec plusieurs laboratoires et centres techniques Français sur l'ensemble de la chaîne procédé (Fig. 1) :

- CEA : Intégration des résultats, modélisation au format CAPE OPEN.
- CIRAD : Craquage et reformage des goudrons.
- CTP : Caractérisation en ligne de la biomasse, bioraffinerie.
- FCBA : Biomasses valorisables : potentiel et mapping.
- LGC de Toulouse : Montage d'un pilote de gazéification + étude hydrodynamique et réactive du gazéifieur FICFB + gazéification de CSR + Modèle (OD & 1D du FICFB).
- LRGP : Pyrolyse de biomasses dans les conditions du FICFB.
- RAPSODEE : Combustion & Gazéification du char.
- UCCS : Activité et désactivation du catalyseur de méthanation.

Ces travaux ont permis d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels simultanés à l'œuvre au sein du gazéifieur FICFB. Ces recherches se sont avérées indispensables pour développer des outils de modélisation du système, ainsi que pour optimiser les conditions opératoires du gazéifieur. Avec le retour d'expérience acquis par ENGIE au cours de l'opération de la plateforme GAYA, des modifications de design ont été apportées afin d'améliorer le fonctionnement du réacteur en favorisant les mécanismes primordiaux identifiés par les travaux de recherche précédents. Parallèlement, le réacteur de méthanation à lit fluidisé développé dans le cadre du projet GAYA a démontré d'excellentes performances, relevant tous les challenges techniques identifiés au départ du projet. Fort de plusieurs années de recherche et de démonstration, ENGIE a lancé en 2023 un projet d'industrialisation du procédé GAYA. Cette première unité industrielle, nommée Salamandre, sera localisée en Normandie et produira 20 MW de biométhane sur la base de la chaîne procédé déjà démontrée sur la plateforme GAYA.

Afin de diversifier les intrants valorisés, ENGIE s'est orienté depuis 2020 vers la gazéification de CSR et de bois B. Des premiers essais ont été réalisés sur la plateforme GAYA visant à identifier les améliorations à apporter à la chaîne procédé pour s'adapter à ces nouveaux intrants. Un nouveau cycle de recherche a été engagé, toujours en collaboration avec des laboratoires Français, afin de répondre aux principaux enjeux scientifiques soulevés par ces nouveaux gisements :

- M2P2 : amélioration la compréhension du comportement des composés inorganiques au sein d'un gazéifieur.
- RAPSODEE : optimisation de la chaine d'épuration du syngaz.

Ces nouvelles collaborations ont pour but de continuer à diminuer les coûts de production de la filière tout en diversifiant toujours plus les intrants valorisés. La complémentarité des travaux de recherche menés par les laboratoires académiques, et des tests de démonstration et d'optimisation réalisés par ENGIE ont déjà permis de lancer le développement d'une nouvelle filière de production de gaz renouvelables. Les nouveaux travaux de R&D engagés permettront de préparer le déploiement à plus large échelle de cette filière.

MOTS-CLES DU THEME

Nouvelles Energies, Carburants (gaz, liquide).

MOTS-CLES LIBRES

Gazéification, Méthanation, Biométhane, Industrialisation, R&D.

FIGURES

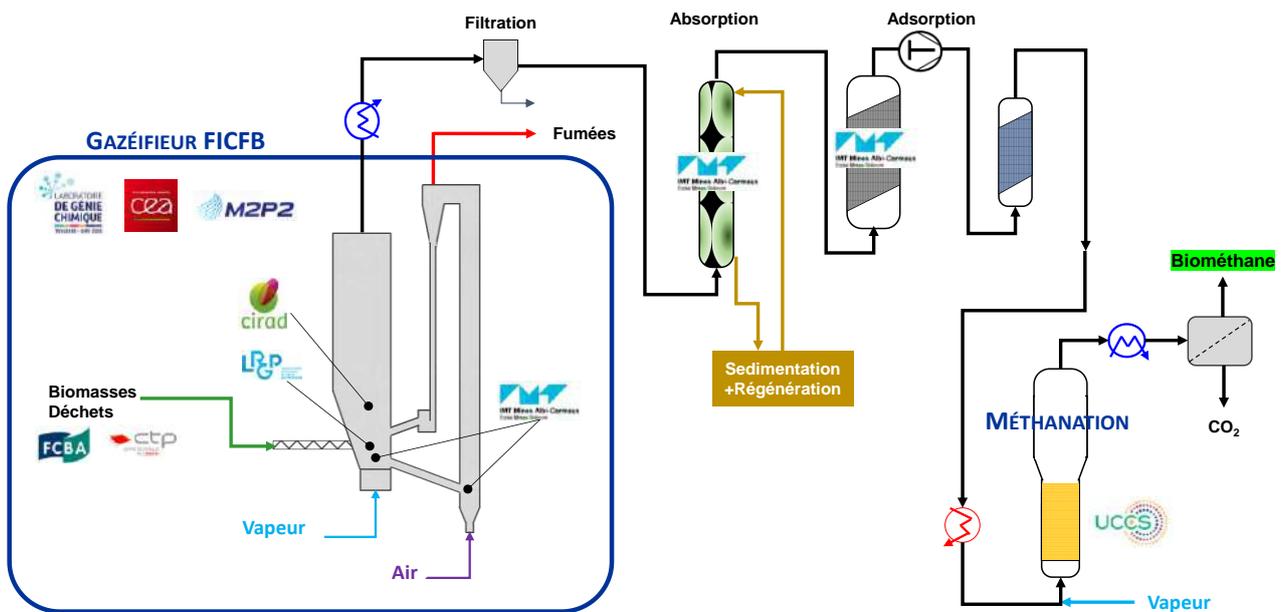


Fig. 1. Chaîne procédé GAYA – intervention des laboratoires et centres techniques partenaires

Vers l'optimisation de la production d'e-carburants : comparaison de l'efficacité énergétique de 3 voies de synthèse de l'e-méthanol et optimisation exergetique

Claire ENEAU^{1,2}, Raphaelae THERY HETREUX¹, Gilles HETREUX¹, Giacomo GRASSO³ et Hayato HAGI²

¹Laboratoire de Génie Chimique, CNRS, INP Toulouse, UT3 Paul Sabatier, France

²TotalEnergies OneTech Gonfreville, TotalEnergies, France

³TotalEnergies OneTech Belgium, TotalEnergies, Belgique

claire.eneau@toulouse-inp.fr

RESUME

Contexte

La COP28, tenue à la fin de l'année 2023, souligne la nécessité de réduire les émissions mondiales de gaz à effet de serre de 43 % d'ici 2030 selon le bilan mondial, avec l'objectif de développer des plans d'action climatique ambitieux d'ici 2025. Selon l'ADEME en 2023, les réglementations européennes récentes, telles que ReFuelEU pour l'aéronautique et FuelEU pour le secteur maritime, fixent des objectifs, notamment une incorporation minimale de 70 % de carburants durables d'ici 2050. Ces réglementations ouvrent la voie aux e-carburants, bien qu'ils ne soient pas encore approuvés par l'ASTM. Le terme "e-carburant" signifie que l'hydrogène utilisé provient de l'électrolyse de l'eau alimentée par l'électricité. Cependant, des validations supplémentaires sont nécessaires pour déterminer la source d'énergie et le CO₂ utilisé, avec une préférence pour les sources renouvelables et le CO₂ biogénique. Dans ce contexte, le travail effectué vise, dans un premier temps, à comparer l'efficacité énergétique de trois chemins clés pour la production de "e-carburant" : la production directe d'e-méthanol à partir de CO₂ avec deux technologies d'électrolyseur différentes (alcaline et SOEC) et une voie indirecte impliquant la co-électrolyse du CO₂ et de l'eau pour produire du gaz de synthèse (Fig. 1). Al-Kalbani et al. en 2016 ont également comparé deux de ces chemins en proposant des réseaux d'échangeurs optimisés, mettant en évidence l'intérêt de cette étape pour améliorer leur performance thermique et évaluer leur impact climatique. Cependant, leur analyse a été limitée à ces aspects, soulignant ainsi la nécessité d'approfondir l'étude. En effet, dans un second temps, basé sur une approche nommée COOPERE et développée par Gourmelon en 2015 et 2017, le travail a porté sur le diagnostic exergetique de ces trois chemins simulés et la proposition d'améliorations structurelles et paramétriques pour ces derniers.

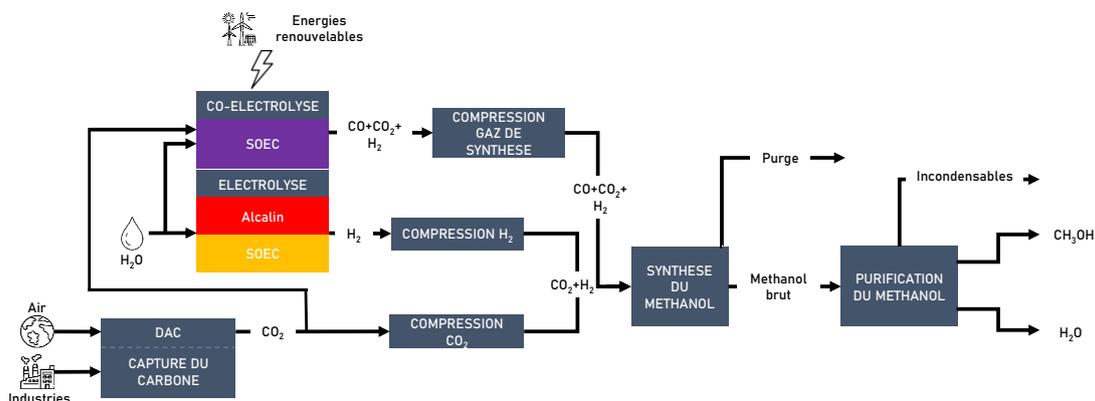


Fig. 1. Schéma des 3 voies de synthèse du méthanol étudiées

Analyse thermique et synthèse de réseaux d'échangeurs : intégration énergétique à structure fixée

La phase de diagnostic énergétique est essentielle pour déterminer l'objectif de récupération maximale d'énergie de chaque filière. Néanmoins, elle analyse et compare uniquement l'aspect thermique du processus, c'est-à-dire que seuls les courants chauds et froids sont pris en compte, sans aucune notion d'énergie électrique et se déroule à structure figée. Pour chaque cas, deux scénarios sont étudiés. Le premier scénario consiste à

permettre l'intégration de la chaleur entre n'importe quel flux chaud ou froid dans l'ensemble du procédé (*scénario d'intégration globale*). Le second scénario consiste à considérer des réseaux d'échangeurs de chaleur distincts pour chacune des sections représentées Fig. 1 (*scénario d'intégration limitée à chaque section du procédé*). Ces deux scénarios sont comparés au cas correspondant au besoin énergétique d'un processus non intégré, c'est-à-dire un processus qui utiliserait systématiquement des utilités externes et ferait donc état d'une consommation maximale en utilités chaudes et froides (*scénario sans intégration*). La comparaison des deux valeurs permet d'évaluer l'intérêt d'une intégration globale du procédé. La récupération maximale d'énergie est plus élevée pour le premier scénario mais conduit nécessairement à un réseau d'échangeurs de chaleur beaucoup plus complexe. Ensuite, pour chaque filière, des réseaux d'échangeurs de chaleur optimisés sont générés (Fig. 2), conduisant à des agencements pratiques avec différents niveaux de complexité et d'investissements associés. Pour réaliser cette étude, le logiciel RREFlex, développé par Payet en 2018, dédié à l'analyse du pincement et à la synthèse et au retrofit des HEN est utilisé.

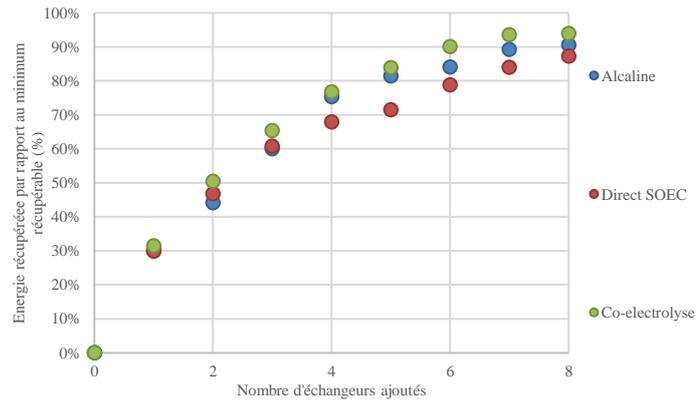


Fig. 2. Impact du nombre d'échangeurs d'intégration sur la récupération d'énergie pour chaque voie

Optimisation exergetique : optimisation structurelle et paramétrique du procédé

La phase d'optimisation exergetique vise à apporter des modifications structurelles et paramétriques au système en se basant sur une méthode plus appropriée qui s'intéresse à toutes les formes d'énergie (mécanique, thermique et chimique). Tout d'abord, un diagnostic exergetique du procédé cartographiant les irréversibilités thermodynamiques du système est réalisé et représenté sous la forme d'un ternaire exergetique. Ainsi, reposant sur cette analyse, une série de propositions d'amélioration structurelles et paramétriques du procédé sont représentées à l'aide du logiciel ProSimPlus sous la forme d'une superstructure. Enfin, une optimisation visant à minimiser la consommation en électricité et à maximiser l'énergie récupérable conduit ainsi à la proposition de procédés plus efficaces.

MOTS-CLES DU THEME

Carburants, simulation procédés, optimisation énergétique

MOTS-CLES LIBRES

Simulation, optimisation, énergie, exergetie

RÉFÉRENCES

- ADEME, Electro-carburants en 2050 : Quels besoins en électricité et CO₂ ?, *Expertises*, 2023.
- Al-Kalbani, H., Xuan, J., García, S., Wang, H., 2016, Comparative energetic assessment of methanol production from CO₂: Chemical versus electrochemical process. *Applied Energy* 165, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.027>
- Gourmelon, S., *Méthodologie d'analyse et de rétro-conception pour l'amélioration énergétique des procédés industriels* (These de doctorat), Toulouse, INPT, 2015.
- Gourmelon, S., They Hetreux, R., Floquet, P., 2017, A systematic approach: Combining process optimisation exergy analysis and energy recovery for a better efficiency of industrial processes. *International Journal of Exergy* 23, 298. <https://doi.org/10.1504/IJEX.2017.086169>
- Payet, L., *Remodelage de réseaux d'échangeurs de chaleur : collecte de données avancée, diagnostic énergétique et flexibilité*. (These de doctorat), Toulouse, INPT, 2018.

Pyrolyse et combustion de granulés sous fortes rampes de température et émissions de gaz et de particules associées

Guillaume GERANDI¹, Alain BRILLARD¹, Gwenaëlle TROUVE¹ et Valérie TSCHAMBER¹

¹Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement, Université de Haute-Alsace, France

guillaume.gerandi@uha.fr

RESUME

Dans le but de comprendre le comportement d'un granulé dans un foyer domestique ou industriel, des expériences de pyrolyse et de combustion ont été réalisées sur des granulés de bois dans un four à chute préalablement chauffé à des températures comprises entre 400 et 900 °C. La masse du granulé est mesurée en continu, ainsi que les émissions de gaz (CO, CO₂, O₂, NO_x) et de particules. L'objectif de cette étude est d'analyser le comportement du granulé sous fortes rampes de température et de comprendre les mécanismes de dégradation thermique grâce aux différentes mesures effectuées. Ainsi, cette étude met en évidence que les différentes phases de la dégradation thermique d'un granulé se déroulent quasi simultanément permettant de modéliser son comportement par un mécanisme réactionnel en une étape.

MATERIEL ET METHODES

Des expériences de pyrolyse et de combustion ont été réalisées sur des granulés de pin corse dans un four à chute. Pour chaque expérience, un unique granulé est injecté depuis la partie supérieure du four et entraîné par un flux de gaz (azote pur ou mélange azote-oxygène 80-20) jusqu'à tomber dans un creuset soudé sur une canne, l'ensemble étant placé sur une balance de précision. Le four à chute, et notamment sa zone réactionnelle, est préalablement chauffé à une température comprise entre 400 et 900 °C. La masse du granulé est mesurée en continu, dès lors que le granulé est en contact avec le creuset. Les gaz et les particules émis lors de la dégradation thermique du granulé sont collectés en partie basse du four à chute et analysés en continu.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les courbes de masse et de vitesse de perte de masse d'un granulé soumis à pyrolyse ou combustion et à des températures isothermes comprises entre 500 et 900 °C sont présentées dans la Fig. 1, en fonction du temps. Pour comparer les résultats, les masses initiales des granulés sont normalisées à 100%.

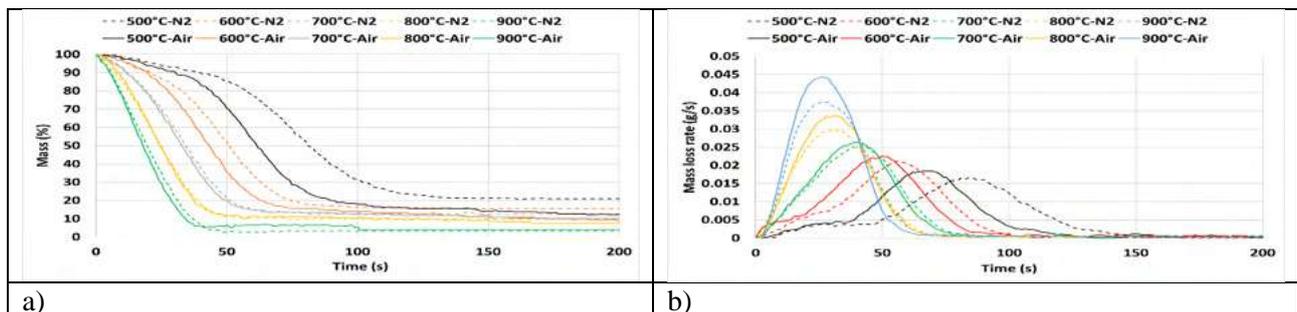


Fig. 1. Courbes de perte de masse a) et de vitesse de perte de masse b) pour les expériences de pyrolyse ou de combustion des granulés, sous températures isothermes entre 500 et 900 °C.

Les courbes de masse présentent deux parties, Fig. 1 a). Une première décroissance rapide se produit entre 0 et au plus 100 s. Plus la température isotherme est élevée, plus la décroissance est rapide et se produit tôt. Cette phase de décroissance rapide est suivie par une phase durant laquelle la masse ne varie quasiment plus. La masse finale dépend de la température appliquée (entre 24 et 15%). Pour chaque température isotherme, la perte de masse se produit légèrement plus tôt sous air que sous azote, la différence étant plus marquée pour les faibles températures isothermes. Ce résultat est cohérent avec celui observé à faibles vitesses de chauffe (Gerandi et al., 2019). Les courbes de vitesse de perte de masse présentent un unique pic, avec des épaulements

marqués de part et d'autre du pic pour les faibles températures isothermes, Fig. 1 b). Plus la température isotherme augmente, plus le pic se produit à des temps moindres et plus sa hauteur est élevée. Les courbes des émissions de CO sont présentées dans la Fig. 2 a) pour des températures isothermes de 500 et 800 °C, représentatives des autres conditions étudiées. Les courbes du nombre total de particules émises par cm³ sont présentées dans la Fig. 2 b), pour la température isotherme de 500 °C. Ces courbes d'émissions de gaz ou de particules sont superposées avec les courbes de vitesse de perte de masse.

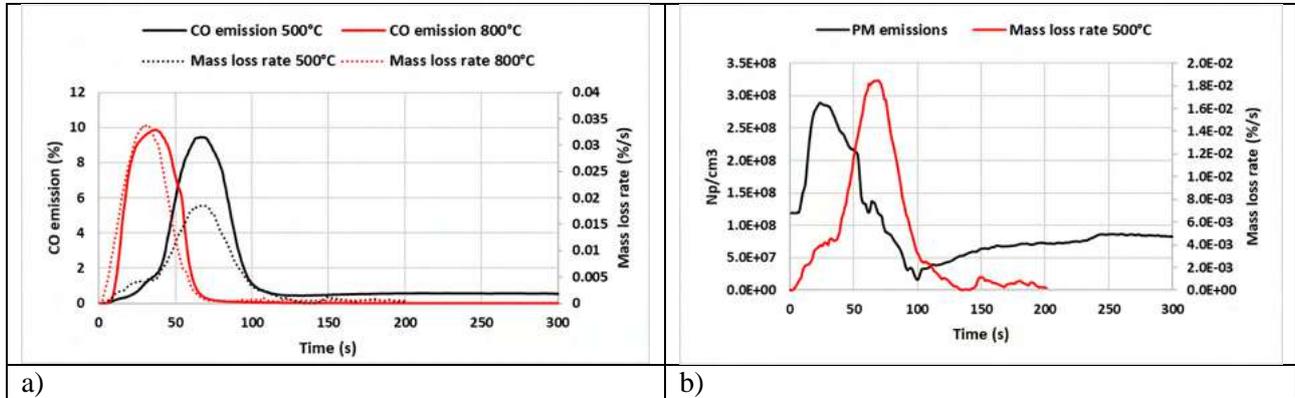


Fig. 2. Courbes des émissions de CO a), pour la combustion des granulés sous températures isothermes de 500 et 800 °C. Nombre total de particules par cm³ b), pour la pyrolyse des granulés sous la température isotherme de 500 °C.

Les émissions de CO présentent un unique pic superposable à la courbe de vitesse de perte de masse, Fig. 2 a). Durant la combustion du bois, CO est majoritairement produit lors de l'oxydation du résidu carboné (Tihay-Felicelli et al., 2016). Les résultats observés dans cette étude soulignent le fait qu'à fortes vitesses de chauffe, les réactions liées à la dégradation thermique du bois se produisent très rapidement et quasi simultanément. La courbe du nombre total de particules émises par cm³ présente un unique pic qui se produit en amont de celui de la vitesse de perte de masse Fig. 2 b), pouvant s'identifier à l'épaule de la courbe de vitesse de perte de masse, Fig. 1 b). Ceci est lié à l'émission de molécules légères lors du début de la combustion du granulé.

CONCLUSION

Les dégradations thermiques sous atmosphère inerte ou sous air d'un granulé soumis à fort gradients de température ont été étudiées grâce à l'analyse de l'évolution de la masse, des émissions de gaz et de particules. Les résultats obtenus pour des vitesses de chauffe comprises entre 400 et 900 °C/s montrent un unique pic de dégradation, quelle que soit l'atmosphère appliquée. Ainsi, les réactions de pyrolyse et de combustion se produisent quasi-simultanément ce qui permet d'envisager la modélisation de la combustion et de la pyrolyse d'un granulé de bois avec une seule réaction. Les émissions de gaz se superposent bien avec la vitesse de perte de masse, celles de particules apparaissent à des temps un peu inférieurs.

MOTS-CLES DU THEME

Granulé, Combustion, Four à chute, Emissions.

REFERENCES

- Gerandi, G., Tihay-Felicelli, V., Santoni, P.-A., Leroy-Cancellieri, V., Cancellieri, D., 2019. Multi-scale modeling of the degradation of thermally thin wood plates. *Fire Safety Journal* 108, 102823. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2019.102823>
- Tihay-Felicelli, V., Santoni, P.-A., Barboni, T., Leonelli, L., 2016. Autoignition of Dead Shrub Twigs: Influence of Diameter on Ignition. *Fire Technol* 52, 897–929. <https://doi.org/10.1007/s10694-015-0514-x>

Optimisation de l'hydrogénation du CO₂ en Di-Méthyl-Ether par la conduite optimale de température du réacteur

Laura DURAN MARTINEZ¹, Isabelle PITAULT² et Isabelle POLAERT^{1*}

¹ INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, LSPC UR 4704, F-76000 Rouen, France.

² Université Claude Bernard de Lyon, CNRS, LAGEPP UMR5007, F-69100 Villeurbanne, France

*isabelle.polaert@insa-rouen.fr

RESUME

L'exploitation des énergies renouvelables pour produire de l'hydrogène vert capable de convertir le CO₂ en carburants et en produits chimiques, avec la possibilité de remplacer les matières premières fossiles dans l'industrie chimique, est une alternative remarquable pour atténuer les émissions de gaz à effet de serre et réduire la dépendance à l'égard des combustibles fossiles. L'hydrogénation catalytique du CO₂ désigne le processus de conversion du dioxyde de carbone en molécules à valeur ajoutée à l'aide d'hydrogène (H₂). L'hydrogénation par catalyse thermique reste la meilleure option en raison de son efficacité et de sa facilité d'industrialisation, malgré sa consommation d'énergie élevée et la nécessité de régénérer le catalyseur. Parmi les produits pouvant être obtenus figurent le méthanol et l'éther di-méthylque (DME), deux produits ayant un large éventail d'applications dans les domaines de la chimie et de l'énergie.

L'hydrogénation du CO₂ en méthanol (CTM) est un processus combiné de trois réactions, Eqs. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.-Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, et lors de l'hydrogénation directe du CO₂ en DME, le méthanol est formé comme intermédiaire et est successivement déshydraté dans un seul réacteur contenant des catalyseurs bifonctionnels (Eq. (1.4)). L'occurrence relative de ces réactions parallèles ou consécutives est difficile à quantifier dans les conditions d'exploitation. Elle est généralement fonction des conditions thermodynamiques du procédé et de la nature chimique du catalyseur.

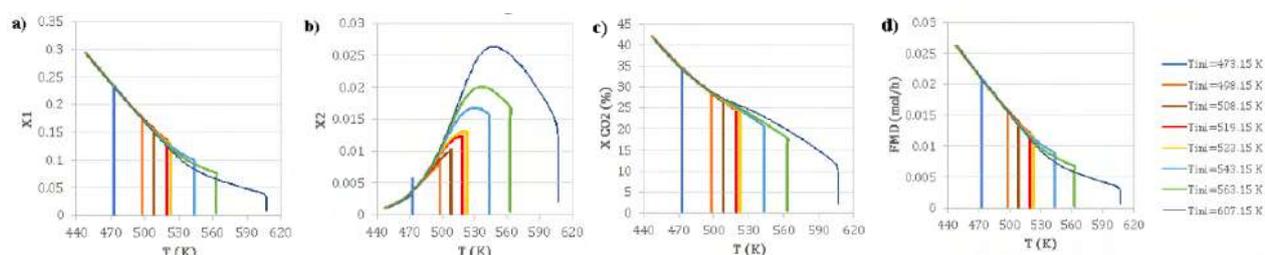


Toutes les réactions sont, *a priori*, équilibrées et les limitations thermodynamiques conduisent à de faibles conversions et sélectivités dans des conditions de vitesses acceptables. Dans un réacteur de type lit fixe, lorsque des réactions exothermiques réversibles se produisent, la loi d'Arrhenius suggère de commencer à une température élevée pour obtenir des vitesses et une conversion élevées (limitation cinétique), mais en raison des limitations thermodynamiques, il est nécessaire de diminuer la température pour maximiser la conversion. Il existe donc un profil de température optimal à identifier pour atteindre une conversion maximale avec un volume minimal en modifiant la température en fonction de la conversion d'un réactif donné (X_j). L'objet de cette étude a donc été de travailler sur la conduite d'un réacteur catalytique afin d'améliorer la conversion par passe d'un réacteur à lit fixe, en examinant sa possible conduite en température.

Ainsi, une étude thermodynamique des équilibres des réactions puis une étude cinétique expérimentale en lit fixe isotherme a été réalisée afin de déterminer les cinétiques chimiques des quatre réactions, sur un mélange de deux catalyseurs commerciaux (Cu/Zn/Al₂O₃ mélangé à H-ZSM5), entre 10 et 36 bar de pression et 450 à 550K. L'étude cinétique a tout d'abord démontré la non-réversibilité de la réaction (1.4) ce qui permet de dépasser l'équilibre thermodynamique dans certaines conditions. Le modèle de type Langmuir-Hinshelwood décrit par Quezada [1] et les paramètres cinétiques ont ensuite été introduits dans un modèle de réacteur de type lit fixe piston afin de prédire les conversions de CO₂ et sélectivités des produits le long et en sortie du

réacteur. Un modèle optimisant la température le long du réacteur a été incorporé et des simulations réalisées pour différentes configurations, à l'échelle laboratoire mais aussi industrielle.

La figure 1 montre que l'optimisation des profils de température dans le réacteur permet une forte augmentation de la conversion du CO₂ en méthanol et en DME (de 10 à 40% sur la Fig. 1.c), tout en minimisant la production de CO. Alors que sans optimisation, c'est-à-dire dans des conditions isothermes, la conversion du CO₂ en sortie est égale à la conversion à l'équilibre thermodynamique à la température d'entrée, les conversions continuent d'augmenter lorsque l'on diminue la température le long du lit. Le choix des critères cibles a conduit à différents profils de température optimisés et l'optimisation de X1 (proportionnelle à la FMD) a conduit à une meilleure conversion du CO₂ et à une meilleure production de méthanol et de DME. Notre série d'optimisations a démontré que si des temps de séjour longs sont choisis (faibles débits ou/et masses élevées de catalyseurs), travailler à basse température donne les meilleurs résultats, mais pour une production plus importante en minimisant les quantités de catalyseurs, le mieux est de travailler avec des temps de séjour faibles, d'entrer dans le réacteur à haute température et de suivre le



profil optimisé de décroissance de la température.

Figure 1. Effet de la température d'entrée sur les avancements de réaction X1 et X2, la conversion de CO₂ et la production de méthanol et DME en maximisant X1. P=31.1 bar, H₂/CO₂=2.8, N₂=10%. Residence time 6 s.

L'outil ainsi développé permet le dimensionnement d'un réacteur d'hydrogénation du CO₂ en DME et méthanol considérablement plus performant qu'un simple lit fixe isotherme. La conversion du CO₂ et/ou la production de méthanol et de DME peut être multipliée par 3 ou 4 en optimisant le temps de séjour et la progression de température à suivre. Cet outil est à améliorer par la prise en compte d'éventuelles limitations par le transfert interne dans les grains de catalyseur. Par ailleurs, nous avons supposé dans notre méthode que l'élimination parfaite de la chaleur produite par les réactions exothermiques peut être réalisée, ce qui pourrait être irréaliste. Par conséquent, la conception d'un réacteur échangeur de chaleur à partir de nos modèles cinétiques est notre prochain objectif.

MOTS-CLES DU THEME

Carburant liquide – optimisation énergétique – stockage, transport et valorisation du CO₂

MOTS-CLES LIBRES

Di-Méthyl-Ether - Progression Optimale de Température – Modèle cinétique

RÉFÉRENCES

[1] M. J. Quezada, PhD of Normandie Université (2020) HAL NNT : 2020NORMIR12. tel-03215410.

Production de dihydrogène vert par électrolyse d'urée sur des électrodes de nickel modifiées : bilan massique et de charge pendant le processus à long-terme

Gabriel ACOSTA¹, Emmanuel CADEL², Alain LEDOUX¹, Lionel ESTEL¹ et Patrick COGNET³

¹INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Université, LSPC UR4704, 76801 Saint Etienne du Rouvray, France

²Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, Normandie Université, CNRS, GPM, 76801 Saint Etienne du Rouvray, Rouen, France

³Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

gabriel.acosta@insa-rouen.fr

RESUME

Le dihydrogène est considéré comme le vecteur énergétique le plus prometteur pour une transition énergétique vers une solution durable et respectueuse de l'environnement. Parmi les procédés de production de dihydrogène, le procédé électrochimique présente l'empreinte carbone la plus faible lorsque l'on utilise une source d'énergie renouvelable. En outre, la réaction d'électro-oxydation de l'urée a attiré une attention considérable, étant donné que l'urée est le principal composé de l'urine et que le surpotentiel d'électro-oxydation de l'urée sur les électrodes à base de métaux de transition (par exemple, Zn@Ni-MOF 1,31 V vs. Zn@Ni-MOF 1,31 V vs RHE @10mA/cm² [1]) est inférieur à celui des électrodes à base de métaux nobles (par exemple IrOx ou RuOx 1,53 V vs RHE @10mA/cm² [2]) pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER). Dans cette étude, les systèmes bimétallique $Ni_{0.8}M_{0.2}$ (M=Co, Cu, Rh, Mo) sont étudiés pour l'électrolyse dans un réacteur à compartiments non séparés et à compartiments séparés par une membrane échangeuse de protons ce que permet de révéler l'effet de l'évolution de la concentration des ions OH⁻ pendant la réaction d'électro-oxydation.

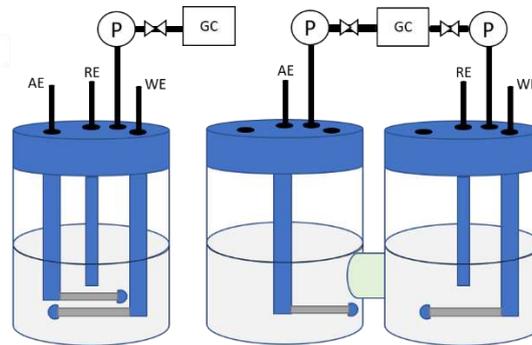


Fig. 1. Représentation des cellules utilisées dans ce travail

L'électrolyse a été réalisée dans des cellules à trois électrodes (fig. 1). Pour toutes les expériences, la solution de départ était composée de KOH 1 M et d'urée 0,5 M. La concentration de la phase gazeuse a été suivie par chromatographie et la phase liquide a été suivie par FTIR-ATR. Le taux de production de gaz a été mesuré indirectement en utilisant le taux de variation des pressions partielles dans le réacteur et les équations (1) et (2). Le taux théorique de production de gaz a été calculé par l'équation 3.

$$r_{H_2} = \frac{1}{RT} \frac{dP_{H_2}}{dt} \quad \text{Équation 1}$$

$$r_{N_2} = \frac{1}{RT} \frac{dP_{N_2}}{dt} \quad \text{Équation 2}$$

$$r^{th} = \frac{1}{V} \frac{dQ/dt}{zF} = \frac{1}{V} \frac{i}{zF} \quad \text{Équation 3}$$

Tabla 1. Taux de production de gaz et rendements faradiques à 1,5 h et 8 h d'électrolyse dans la cellule à compartiments non séparés.

t(h)	Courant (mA)	$r_{H_2}^{th}$ (mmol/L.s)	r_{H_2} (mmol/L.s)	Rendement (%)	$r_{N_2}^{th}$ (mmol/L.s)	r_{N_2} (mmol/L.s)	Rendement (%)
1,5	47.0000	0.0106	0.0073	68%	0.0035	0.0014	41%
8,0	42.0000	0.0095	0.0073	77%	0.0032	0.0010	33%

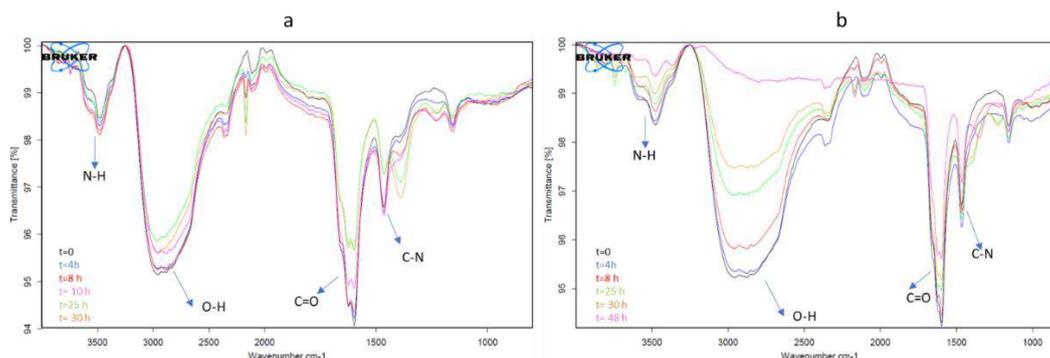


Fig. 2. Spectres FTIR à différents temps de réaction pour a) les compartiments non séparés et b) les compartiments séparés par une membrane échangeuse de protons.

Sur la figure 2, les spectres infrarouges à transformée de Fourier fournissent une représentation visuelle du milieu réactionnel à différents moments de l'électrolyse à 1500 mV par rapport au RHE. En général, les spectres montrent un changement notable dans la composition chimique. Pour les compartiments non séparés de la figure 2a, une réduction O-H inattendue est observée, probablement due à la formation de $Ni(OH)_2$ à la cathode ce qu'a un effet aussi sur les rendement faradique (tableau 1). Deux nouveaux pics ont été observés, à 2200 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} . Pour les expériences sur les compartiments séparés par échange de protons, une réduction rapide du pic lié à la présence d' OH^- est observée en raison de la formation de $NiOOH$ à l'anode avant la réaction d'oxydation de l'urée en CO_2 et N_2 . Après 48 heures de réaction, le pic OH^- n'était plus détecté dans le spectre FTIR, et le courant n'était plus mesuré par le potentiostat, ce qui indique l'arrêt de la réaction d'électro-oxydation de l'urée en raison de l'absence d'espèces OH^- dans le milieu.



Fig. 3. Test de mouillabilité de l'électrode de nickel et l'électrode de nickel modifiée avec $Ni(OH)_2$

Tableau 2. Catalyseurs synthétisés.

Support	Nps	Cdl (μFg^{-1})
Nickel	Ni	32.0
	$Ni_{0.8}Co_{0.2}$	44.0
	$Ni_{0.8}Cu_{0.2}$	42.5
	$Ni_{0.8}Mo_{0.2}$	23.0
	$Ni_{0.8}Rh_{0.2}$	175.5

Dans le tableau 2 nous montrons les différentes électrodes synthétisées et la valeur de la double couche électrochimique. Parmi ces électrodes, on a observé une faible mouillabilité de l'électrode de nickel (Fig. 3) laquelle est améliorée par la caractéristique hydrophilie des nanoparticules déposées à la surface.

REFERENCES

- [1] Nabeen K. Shrestha, Supriya A. Patil, Amol S. Salunke, Akbar I. Inamdar, and Hyunsik Im. Unprecedented urea oxidation on $zn@ni$ -mof with an ultra-high current density: understanding the competition between uor and oer, catalytic activity limitation and reaction selectivity. *J. Mater. Chem. A*, 11:14870–14877, 2023.
- [2] Qirong Shi, Chengzhou Zhu, Dan Du, and Yuehe Lin. Robust noble metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Chem. Soc. Rev.*, 48:3181–3192, 2019.

MOTS-CLES DU THEME

Transition énergétique, bioressource. .

MOTS-CLES LIBRES

Hydrogène vert, électro-oxydation d'urée, électro catalyse, rendement.

Intensification du procédé de conversion du CO₂ en méthanol via adsorption de l'eau in situ

Enrico ANTONUCCIO¹, David EDOUARD¹ et Pascal FONGARLAND¹

¹CP2M, Université Claude-Bernard Lyon 1, CNRS, CPE-Lyon, France
enrico.antonuccio@univ-lyon1.fr

ETAT DE L'ART

Le méthanol est généralement obtenu à partir de la conversion de gaz de synthèse, mélange de CO₂ (et/ou CO) et H₂ dans un réacteur à lit fixe à pressions et température élevées (40-80 bar et 200-300 °C).

Le rendement de ce procédé est limité d'un côté par l'équilibre thermodynamique de la réaction exothermique (1) et de l'autre côté par une réaction secondaire, le RWGS (2), qui consomme du réactif pour donner un sous-produit (CO) en baissant la sélectivité. Finalement, la présence d'eau (1,2) peut entraîner un problème de stabilité du catalyseur et de pureté du méthanol produit nécessitant a mise en place d'une opération de séparation couteuse en énergie.



OBJECTIFS

Une stratégie pour intensifier ce procédé réside dans l'emploi d'un adsorbant (zéolites ou MOF) en présence de la synthèse du méthanol. L'objectif est d'adsorber l'eau de façon sélective, en permettant de déplacer favorablement l'équilibre, ainsi d'obtenir un rendement plus élevé en méthanol. Cette technologie est appelée par Terreni, J en 2021, 'SERP' (*Sorption Enhanced Reaction Process*).

Puisque l'adsorbant atteint rapidement la saturation (typiquement entre la minute et l'heure selon les conditions), il est nécessaire de le régénérer périodiquement. Cela est techniquement possible grâce à des cycles production/désorption modulés par une variation soit de la pression 'PSA' (*Pressure Swing Adsorption*) soit de la température 'TSA' (*Temperature Swing Adsorption*).

L'objectif de notre projet est de mieux comprendre l'interaction entre les différentes contributions (transfert matière, chaleur, réaction catalytique et sorption) afin de pouvoir optimiser le procédé (temps et nature des cycles, composition du mélange des particules catalytiques et adsorbant, intégration des opérations, scale-up...) par l'expérience et la simulation.

RESULTATS ET DISCUSSION

Un premier travail a consisté à simuler ce procédé en régime dynamique à partir de l'état de l'art (Guffanti, S en 2021). Les équations de conservation de matière, énergie et quantité de mouvement couplées, sur lesquelles le modèle s'appuie, sont discrétisées et intégrées via Matlab. Des analyses de sensibilité ont servi à estimer l'impact sur le procédé des paramètres opératoires comme la température, pression, ainsi que la fraction d'adsorbant/catalyseur et la durée des diverses phases d'un cycle. Ensuite, des indicateurs plus fins de performances, tels que le rendement et la productivité en méthanol, ont été évalués pour comparer les scénarii.

La Fig. 1 montre la simulation de courbe de percée du méthanol en sortie du réacteur. On peut ainsi mettre en évidence l'apport et les limitations du couplage adsorption-réaction catalytique : le temps de rétention qui augmente avec la masse d'adsorbant introduit (ici des zéolites 3A), le dépassement de l'équilibre caractérisé par le pic de concentration, d'autant plus haut si une quantité plus abondante d'adsorbant est présente, et enfin l'aplanissement sur le régime stationnaire. Ce travail de modélisation/simulation a permis de définir de nouveaux indicateurs de performances de procédés pour l'optimisation du rendement en méthanol.

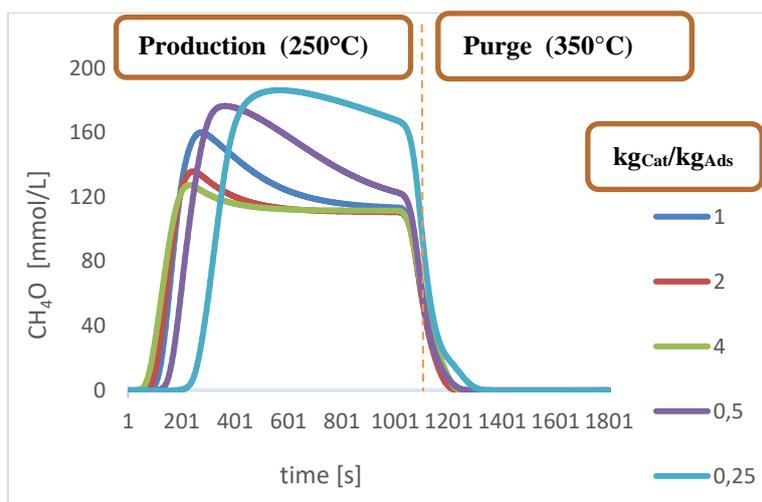


Fig. 1 Courbe de percée du méthanol pour divers ratio massique Catalyseur/Adsorbant

Un dispositif expérimental a été mis au point comportant un lit fixe de diamètre centimétrique étant capable de mettre en œuvre la synthèse du méthanol à partir d'un syngas CO_2/H_2 pour des températures entre 200 et 300 °C et une pression totale jusqu'à 30 bars. Le pilote permet de faire des cycles en pression et composition (purge) ; et à terme avec la température en utilisant la technologie de chauffage ohmique grâce à l'effet Joule d'un courant électrique passant par des éléments métalliques internes structurés. Le catalyseur utilisé est un catalyseur classique commercial pour la synthèse du méthanol ($\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ supporté) et l'adsorbant est une zéolithe 13X synthétisée par notre partenaire ICPEES. Les résultats obtenus vont servir à valider la modélisation présentée précédemment et d'évaluer expérimentalement les stratégies optimisées identifiées.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'analyse des résultats de modélisation avec les données de la littérature montre l'impact important de la répartition de l'adsorbant par rapport au catalyseur ; et que la cinétique de désorption de l'eau est plus impactante que la capacité d'adsorption des matériaux qui restent de toute façon assez limitée pour les plages de température usuelles (225-250 °C). L'analyse de sensibilité a montré qu'il était indispensable de recalibrer les paramètres du modèle avec les données expérimentales qui sont obtenues dans le projet.

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide), optimisation énergétique.

MOTS-CLES LIBRES

Power-to-liquid, Valorisation du CO_2 , Méthanol, Zéolites, intensification des procédés

REFERENCES

Terreni, J.; Trottmann, M.; Franken, T; Heel, A; Borgschulte, A. 2019, Sorption-Enhanced Methanol Synthesis. *Energy Technology* 2019, 7 (4). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00521>

Guffanti, S.; Visconti, C. G.; Groppi, G. Model Analysis of the Role of Kinetics, Adsorption Capacity, and Heat and Mass Transfer Effects in Sorption Enhanced Dimethyl Ether Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021, 60 (18), 6767–6783. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00521>.

Conversion des microalgues en biocarburant par voie hydrothermale

Florian DELRUE¹, Anne ROUBAUD², Dorothée LAURENTI³, Doris BROCKMANN⁴, Laura Adriana RAMIREZ ROMERO¹, Bruno DA COSTA MAGALHAES³, Lucie MATRICON², Jean-François SASSI¹, Christophe GEANTET³

1 CEA, CEA Tech Région Sud, 13108 Saint Paul lez Durance, France

2 CEA LITEN, Université Grenoble Alpes, 38 000 Grenoble, France

3 Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256, CNRS- Université Claude Bernard Lyon1, 2 av. Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, cedex, France.

4 INRAE, Univ Montpellier, LBE, 102 Avenue des Etangs, 11100 Narbonne, France and ELSA Research Group, Montpellier, France.

florian.delrue@cea.fr

RESUME

Les microalgues constituent une biomasse prometteuse pour la production de biocarburants grâce notamment à leur rendement de production surfacique plus élevé que les plantes terrestres et parce qu'elles n'entrent pas en concurrence avec l'alimentation (culture sur terres non arables). Cependant, leur coût de production élevé ne permet pas d'aller au-delà de l'échelle pilote (Peng, L en 2019).

La liquéfaction hydrothermale (HTL) est un procédé thermochimique qui convertit la biomasse humide en biobrut à une température comprise entre 250 et 350°C et une pression de 50 à 100 bars. L'HTL présente l'avantage de traiter des matières premières humides (aucun séchage énergivore n'est requis) et elle permet l'obtention de meilleurs rendements énergétiques et massiques que la voie classique d'extraction des lipides. Le projet RafBioAlg (ANR 18-CE43-0009) avait pour ambition d'améliorer la filière HTL dans tous les aspects économiques, énergétiques et environnementaux, de la culture de microalgues à la valorisation des biocarburants.

Deux souches différentes ont été testées, une souche de microalgue riche en glucides, *Chlorella sorokiniana* NIES 2173 et une souche de microalgue riche en lipides, *Chlorella vulgaris* NIES 227. 13 lots de biomasse de ces deux souches (pour plus de 30 kg au total) ont été obtenus en photobioréacteurs de taille pilote (180 et 300 L) avec un taux en lipides allant jusqu'à 53 % pour *Chlorella vulgaris* NIES 227. Le profil lipidique de cette souche, sa faible teneur en hétéroatomes et en cendres se sont révélés compatibles avec la production de biodiesel (Ramirez Romero, A en 2022).

Ensuite, les conditions opératoires du procédé HTL ont été optimisées en procédé batch et en procédé continu afin de maximiser la production de biobrut. Des relations ont été mises à jour entre les propriétés de la biomasse et les caractéristiques des produits de l'HTL, conduisant à des recommandations dans le choix de la matière première (Matricon, L en 2023). La phase aqueuse produite lors de l'HTL a été recyclée vers la culture de microalgues. Celle-ci contient de fortes concentrations de nutriments résiduels (ammonium, phosphates, sulfates...) ainsi que de nombreuses autres molécules ayant divers impacts sur la croissance des microalgues. Dans les premières expériences, *Chlorella vulgaris* NIES 227 n'était pas capable de se développer sur une phase aqueuse diluée (dilution basée sur un bilan massique du procédé). Grâce à la méthode d'Adaptation Evolutive au Laboratoire (ALE), cette souche a pu s'adapter à la phase aqueuse. Ainsi, le taux de croissance de la souche adaptée en phase aqueuse diluée est désormais similaire à celui de la souche non adaptée en milieu synthétique.

Les biobruts HTL de *Chlorella sorokiniana* NIES 2173 et de *Chlorella vulgaris* NIES 227 ont été hydrotraités avec succès à l'aide d'un catalyseur NiWS/ γ -Al₂O₃ présulfuré commercial. Cette dernière biomasse s'est avérée plus facile à valoriser et a abouti à une huile hydrotraitée avec une teneur en

hétéroatomes beaucoup plus faible (0,6 % en poids d'azote contre 1,5 % en poids ; et 0,7 % en poids d'oxygène contre 1,3 % en poids).

Une analyse du cycle de vie de l'ensemble du processus a été réalisée et la culture de microalgues s'est avérée être l'étape la plus impactante. Des scénarios prospectifs avec des rendements améliorés (mais techniquement réalisables) ont montré que la limite requise pour le transport par la législation RED II (32,9 éq. CO₂/MJ) pourrait être atteinte.

MOTS-CLES DU THEME

Bioraffinerie : biocarburant, Ingénierie circulaire (recyclage ACV) et développement durable, nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES

Microalgues, biocarburants, liquéfaction hydrothermale, ACV.

REFERENCES

da Costa Magalhães, B., Matricon, L., Ramirez Romero, A., Checa, R., Lorentz, C., Chambonniere, P., Delrue, F., Roubaud, A., Afanasiev, P., Laurenti, D. and Geantet, C., 2023, Catalytic hydrotreatment of bio-oil from continuous HTL of *Chlorella sorokiniana* and *Chlorella vulgaris* microalgae for biofuel production, *Biomass and Bioenergy* 173:106798, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106798>

Matricon, L., Roubaud, A., Haarlemmer, G. and Geantet, C., 2023, The challenge of nitrogen compounds in hydrothermal liquefaction of algae, *The Journal of Supercritical Fluids* 196:105867, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105867>

Peng, L., Fu, D., Chu, H., Wang, Z. and Qi, H., 2019, Biofuel production from microalgae: a review, *Environmental Chemistry Letters* 18:285-297, <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00939-0>

Ramirez Romero, A., da Costa Magalhães, B., Dimitriades-Lemaire, A., Sassi, J-F., Delrue, F. and Steyer, J-P., 2022, *Chlorellaceae* Feedstock Selection under Balanced Nutrient Limitation, *Fermentation* 8:554, <https://doi.org/10.3390/fermentation8100554>

Ramirez Romero, A., Martin, M., Boyer, A., Bolzoni, R., Matricon, L., Sassi, J-F., Steyer, J-P. and Delrue, F., 2023, Microalgae adaptation as a strategy to recycle the aqueous phase from hydrothermal liquefaction, *Bioresource Technology* 371:128631, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128631>

Application de la programmation linéaire en variables mixtes pour l'exploration de scénarios et l'estimation de trajectoires industrielles optimales de décarbonation sous contrainte CO₂ Scope 1, 2 & 3

Victoria FREITAS¹, Blandine TORTEL^{1,3}, Adrien TASSAN-MAZZOCCO^{1,4}, Naï SLAMOUNI^{1,5}, Thomas MARQUES² et Edouard REBMANN¹

¹Département Chimie et Procédés - European Lab for Innovation, Science & Expertise, Adisseo, France

²Département Ingénierie de Procédés - European Lab for Innovation, Science & Expertise, Adisseo, France

³Elève ingénieure en génie des procédés, CPE Lyon, 2022

⁴Elève ingénieur généraliste, Ecole Centrale de Lyon, 2022

⁵Elève ingénieure en génie des procédés, INP-ENSIACET, 2024

edouard.rebmann@adisseo.com

RESUME

Adisseo est un des leaders mondiaux dans la production et la commercialisation d'additifs (acides aminés, enzymes, vitamines) pour la nutrition animale avec un chiffre d'affaires d'environ 2 milliard d'euros et une présence de ses usines de production en Europe et en Asie. Deux tiers environ de l'activité d'Adisseo consiste en la production du Rhodimet[®] c'est-à-dire de la méthionine sous forme d'une poudre cristalline (NP99, Nitrogen Powder 99%) et de son hydroxy-analogue (HMTBA) sous forme liquide avec de l'eau (AT88, Analogue Technologique à 88%). Ces productions engendrent une émission d'environ 0.7 millions de tonnes de CO₂ par an (Scope 1&2), soit 88 % des émissions globales de GES directes d'Adisseo (scope 1&2). Le complément dans le scope 3 est supérieur au million de tonnes par an et est principalement issu des fournitures en ammoniac, propylène et autres matières aujourd'hui très largement fossiles.

Adisseo a pour but d'atteindre la neutralité carbone à l'horizon 2050 en Europe. C'est pourquoi, des changements majeurs dans les technologies, les procédés, les matières premières et énergies utilisés lors de la production de la méthionine doivent être opérés.

Afin d'explorer différents scénarios de décarbonation sur la base de résolutions rigoureuses, une approche mathématique de programmation linéaire en variables mixtes (continues et discrètes) multi-période a été sélectionnée et mise en œuvre avec le logiciel PrincepsLP[®]. Ce logiciel, initialement développé et utilisé pour la planification des opérations et des investissements dans l'industrie pétrolière et plus spécifiquement pour les activités de l'aval (transport, raffinage, distribution) a été utilisé de façon détournée pour représenter le problème d'une transition industrielle sous contrainte environnementale notamment.

Cette approche par programmation linéaire en variables mixtes se base sur la définition d'un graphe d'unité reliées entre elles par des relations établies (bilans massiques) et sur des contraintes liées à l'exploitation des unités/sites de production (prix, émissions, spécifications techniques produit, objectifs de production, disponibilité des matières, empreintes carbonées des matières en entrée et/ou en sortie). Ces données d'entrée dressent le champ des possibles techniquement. La composition technologiques sites existants est donnée en conditions initiales. Les sites futurs ou l'évolution des sites existants peuvent garder une large latitude sur leurs compositions technologiques.

Aussi, l'approche sélectionnée traite le problème en multi-période ce qui permet notamment de tenir compte de l'évolution des sites industriels. Par exemple, il est notamment permis dans la résolution le déclenchement d'une décision investissement (variable discrète) dans des nouvelles unités (remplacement, complément de capacité et/ou nouvelles technologies) à une certaine capacité et à un prix associé pour un site donné à une

période donnée. Aussi, un site donné (ou un ensemble) peut ajuster son approvisionnement d'une période à une autre dans une matière première donnée plus ou moins fossile et plus ou moins chère.

L'application d'un taux d'actualisation sur les différentes périodes permet également de prendre en compte le coût de l'argent et d'apporter un éclairage financier dans la fonction de gain et son optimisation.

Par ailleurs, il a été choisi d'utiliser des groupes de contraintes pour représenter par exemple :

- des contraintes environnementales s'appliquant au plusieurs sites de façon groupée (somme des contributions de chaque site)
- des contraintes définies pour une date donnée (point de passage des émissions annuelles en 2030 et 2050 par exemple)
- Des contraintes définies pour un ensemble de périodes (budget maximum de CO₂ à émettre de 2024 à 2030, ou bien une quantité maximale de capital disponible pour de nouveaux investissements dans des nouvelles technologies par exemple)
- Mix des trois points précédents

Le caractère dynamique apporté par cette approche multi-période, l'application de budget (d'émission par exemple) et l'application d'un taux d'actualisation en font une méthode de choix notamment pour avoir une vision holistique de la gestion de la trajectoire avec mobilisation des leviers des matière premières, de l'échelonnement des investissements et des choix technologiques associés. Cela permet notamment d'atteindre des trajectoires qu'il serait difficile d'atteindre et de maintenir avec des outils usuels tels qu'Excel®.

Le logiciel PrincepsLP® assure la formulation mathématique du système à résoudre avec la définition une fonction objectif. Cette fonction représente le gain pour l'entreprise en faisant la somme de toute les dépenses et revenus des différents sites et des différentes périodes dans le respect des contraintes. Le solveur Gurobi 11.0 assure la résolution numérique du système. Typiquement, de l'ordre de 100 000 variables sont traitées. Pour une période donnée, la description d'une usine chimique et de son réseau d'utilité est d'un ordre de grandeur moins complexe qu'une raffinerie, mais l'utilisation importante du nombre de périodes (environ 15) et des possibilités discrètes d'investissement associées rendent la taille du système à résoudre comparable à ceux des pétroliers.

Cette approche produit déjà en interne d'Adisseo des aperçus exhaustifs sur différents scénarios avec éclairage sur différentes facettes associées à la gestion industrielle d'une trajectoire carbone (sélection technologique, ordonnancement des décisions, contraintes d'investissement, préparation/anticipation/façonnage de l'écosystème industriel pour les énergies/matières premières, chaînes logistiques et d'intensité du changement). Cette communication donnera un aperçu de l'environnement technique de cette programmation linéaire en variables mixtes et partagera certains aspects organisationnels (agrégation des données pertinentes, cheminement du projet et élément sur l'impact des résultats dans l'entreprise).

MOTS-CLES DU THEME

Transition énergétique & industrielle : Nouvelles énergies

MOTS-CLES LIBRES

Programmation linéaire en variables mixtes, Décision d'investissement, Optimisation sous contraintes, Contraintes d'émission de carbone, Planification

RÉFÉRENCES

PrincepsLP refinery planning solution. <http://www.princeps.com/refinery-planning-solution/>

Ressources nécessaires au captage de CO₂ : état des lieux et analyse dans le secteur électrique

Serena DELGADO¹, Olivier AUTHIER¹ et Franchine NI¹

¹EDF R&D, France

serena.delgado@edf.fr

CONTEXTE

La transition énergétique vers des systèmes moins carbonés est un impératif mondial pour atteindre les objectifs climatiques. La réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) d'origine humaine nécessite une approche multidimensionnelle, qui englobe la gestion durable des ressources naturelles, comme les métaux critiques (Wales et al., 2021). Le captage et le stockage du CO₂ (CCS) se distingue comme l'une des solutions soutenues par la politique industrielle européenne de gestion du carbone. Néanmoins, la consommation de ressources pour le déploiement de cette filière est une question cruciale pour sa viabilité.

Dans cette optique, le présent travail analyse la littérature scientifique existante concernant les ressources nécessaires au déploiement du CCS (matériaux de construction, chaleur, eau de refroidissement, produits chimiques). L'analyse se concentre sur les données disponibles, relatives aux centrales thermiques avec ou sans système de captage de CO₂. Ce secteur critique pour la décarbonation représente 40% des émissions de GES mondiales, dont 35% issues de la combustion du charbon et 23% du gaz naturel (IEA, 2021).

CONSOMMATION DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION

Le béton et l'acier dit de construction sont les matériaux structurels des centrales thermiques avec ou sans captage de CO₂. D'autres nuances d'acier plus allié et résistant à la corrosion sont nécessaires dans des équipements particuliers, du fait de la température et/ou de l'humidité des procédés concernés (par exemple, l'absorbant et le strippeur du procédé de captage de CO₂ par absorption chimique). Une répartition fine des nuances d'acier sur une unité de captage de CO₂ n'a pas été entreprise dans la littérature. L'aluminium et le cuivre sont également utilisés en quantités importantes, ainsi que d'autres métaux, par exemple en tant qu'électrodes de filtre électrostatique, ou encore pour les catalyseurs des unités de dépollution des fumées.

Les données collectées permettent de vérifier que l'intensité capacitaire de béton et d'acier d'une centrale thermique sans captage de CO₂ suit deux tendances : elle diminue avec la capacité de la centrale, ainsi qu'avec la qualité (le pouvoir calorifique) du combustible employé. La Fig. 1 montre l'intensité capacitaire des quatre matériaux de construction principaux pour des centrales thermiques sans et avec captage de CO₂.

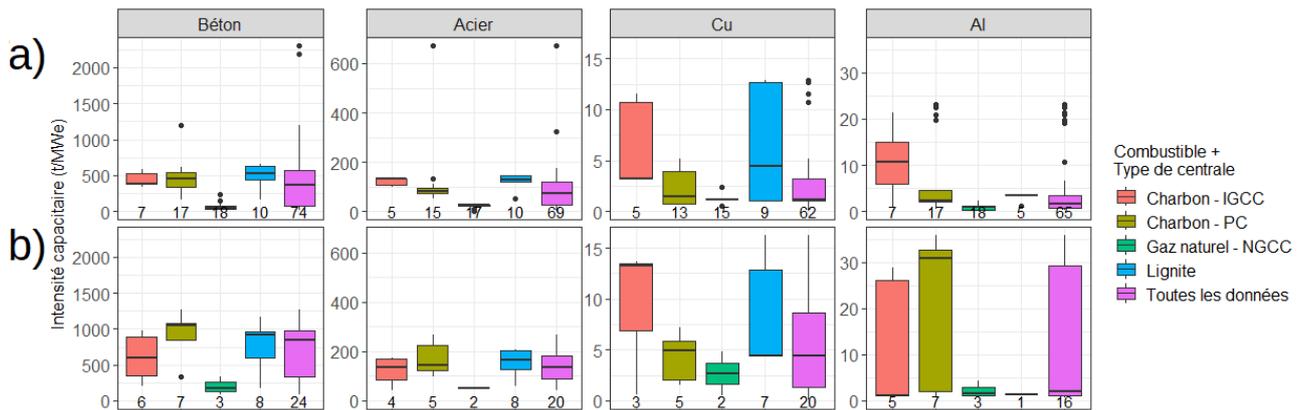


Fig. 1. Synthèse des données capacitaires de béton, acier, cuivre et aluminium par type de centrale, sans (a) et avec (b) captage (IG/NGCC : *integrated gasification/natural gas combined cycle*, PC : *pulverised coal*)

Malgré la dispersion importante des données, on constate une augmentation générale de la consommation de matériaux avec captage de CO₂. Les intensités capacitaires des cycles combinés à gaz (NGCC) équipés de captage de CO₂ restent inférieures à celles des autres centrales du fait du meilleur pouvoir calorifique du gaz naturel et du meilleur rendement de ce type de centrales. De plus, les intensités capacitaires de béton et d'acier des centrales à charbon de type cycle combiné à gazéification intégrée (IGCC) sont inférieures à celles des centrales de type charbon pulvérisé (PC). Cela peut être dû à la différence de teneur en CO₂ dans les fumées : 40% vol (IGCC) vs. 12-15% vol (PC), facilitant ainsi la séparation du CO₂ des fumées d'IGCC.

En considérant les consommations moyennes d'acier des centrales avec captage de CO₂, 2 centrales typiques de 500 MWe nécessitent 75 kt_{acier} (PC-charbon) et 25 kt_{acier} (NGCC). Or, un pipeline de CO₂ de diamètre 300 mm contient à peu près 69 t_{acier}/km (Fimbres Weihs et al., 2022). La consommation d'acier pour le transport de CO₂ peut ainsi dépasser celle de la centrale à partir de quelques centaines de kilomètres. La Commission européenne prévoit le déploiement massif du captage de CO₂ avec notamment la construction d'un réseau de 19 000 km de pipeline et de routes maritimes d'ici 2050 (European Commission, 2024), ce qui correspondrait à 1,3 Mt_{acier} environ, faisant du transport de CO₂ un poste important de consommation d'acier.

CONSOMMATION D'EAU DE REFROIDISSEMENT

La quantité d'eau de refroidissement consommée par une centrale thermique équipée de captage de CO₂ est plus élevée que celle de la centrale seule. Elle dépend en premier lieu du type de refroidissement mis en œuvre (voir la Fig. 2). Le cycle ouvert est la configuration la moins consommatrice d'eau de refroidissement, mais elle est accompagnée d'un prélèvement plus important (jusqu'à 150 t/MWhe) compatible avec un site côtier. Les données disponibles pour le captage indiquent que la technologie membranaire a tendance à être la moins consommatrice d'eau de refroidissement. En effet, ce procédé nécessite principalement un apport d'électricité pour les opérations de compression, et peu de chaleur ou de froid.

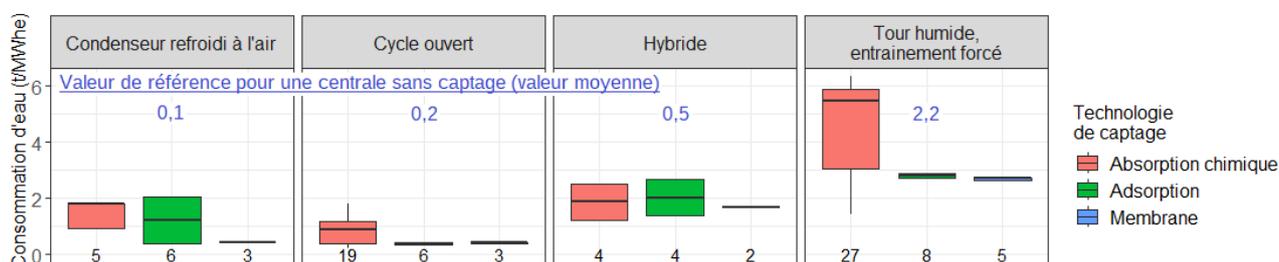


Fig. 2. Consommation totale d'eau de refroidissement pour les centrales avec captage de CO₂ en post-combustion (configuration hybride : condenseur combinant le refroidissement à l'air et par tour humide)

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le présent travail fait le bilan des publications scientifiques sur la consommation de ressources associée aux centrales thermiques, avec ou sans captage de CO₂. Les données disponibles sont très dispersées par manque d'un référentiel et d'une approche commune, mais permettent de dégager des tendances liées à la technologie de captage et au type de combustible notamment. Des points de référence plus précis nécessiteraient l'accès aux données d'équipementiers, de même que l'évaluation de ces consommations en fonction de l'utilisation (base, semi-base, pointe) du moyen de production.

Ces premiers résultats pourraient être complétés par une vision plus globale de la filière de captage, incluant les étapes de transport et de stockage. Les pipelines par exemple, sont associés à une consommation significative d'acier pouvant dépasser la consommation de la centrale elle-même à partir de quelques centaines de kilomètres. Il serait également intéressant de réaliser une étude similaire pour le captage direct dans l'air, autre technologie fortement mise en avant dans la vision « Net Zero » de l'IEA (IEA, 2021).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient M. J.-M. Trochet (analyste, EDF MPRE) pour nos échanges au cours de ce travail.

MOTS-CLES

Captage de CO₂, CCS, Consommation de ressources naturelles.

REFERENCES

- European Commission, 2024. Towards an ambitious Industrial Carbon Management for the EU
- Fimbres Weihs, G., Jones, J., Ho, M., Malik, R., Abbas, A., Meka, W., Fennell, P. and Wiley, D., 2022, LCA of co-firing coal & wood waste for bioenergy with CCS New South Wales study. *En. Conv. & Man.*, 273, 116406, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116406>
- IEA, 2021. Net zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector
- Wales, M., Thiollier, P.-L., and Concordel, A., 2021, Énergies bas carbone: l'empreinte matière compare, *Rev. Gén. Nuc.*, 4:26-29, <https://doi.org/10.1051/rgn/20214026>

Gérer le stockage d'électricité des systèmes d'Autoconsommation via l'Apprentissage par Renforcement

Damien BERNARDE¹, Mathieu MILHE¹ et Jean-Louis DIRION¹

¹Université de Toulouse, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, F-81013 Albi Cedex 09, France

damien.bernarde@mines-albi.fr

RESUME

Les énergies renouvelables occupent une place de plus en plus prépondérante dans le mix électrique mondial, d'une part car elles permettent de se rapprocher des objectifs climatiques en offrant une électricité bas carbone, mais aussi car la demande en électricité est vouée à significativement croître (IEA, 2023). Leur intermittence complique cependant leur utilisation : production et disponibilité dépendantes des aléas météorologiques, consommation pas toujours alignée avec les périodes de production, surdimensionnement et déséquilibres réseaux. Pour pallier ces inconvénients, recourir à des systèmes de stockage de l'électricité est inévitable. La gestion énergétique est assurée par un E.M.S. (Energy Management System) dont les actions sont régies par un arbre décisionnel prédéfini que l'on peut qualifier de règles. La multiplicité des systèmes de production et de stockage complexifie les décisions pouvant être prises et il n'est plus si évident que la stratégie employée soit la meilleure pour l'objectif visé : financier, ou d'indépendance du réseau, entre autres. On s'intéresse alors ici au potentiel de l'apprentissage par renforcement comme alternative aux approches basées sur des règles.

Nous avons modélisé une opération d'autoconsommation avec une puissance photovoltaïque installée de 517 kWc et un unique système de stockage par batterie électrochimique 0.5C de 200 kWh, et simulé différentes stratégies de pilotage par des règles. Ces dernières servent de point de comparaison pour qualifier les modèles de pilotage par apprentissage par renforcement (RL) développés ensuite. Conformément au pas de temps de comptage d'Enedis, nous avons choisi un pas de temps de 30 minutes (ENEDIS, 2023).

Ces stratégies de pilotage par des règles sont les suivantes :

- **BE1 - Temps réel** : la batterie est chargée en priorité s'il y a de l'excédent et de l'espace de stockage libre. Le reste, s'il existe, est injecté sur le réseau. En cas de consommation plus importante que la production, la batterie est d'abord déchargée, puis le réseau complète si nécessaire.
- **BE2 - Avec prévision, et charge photovoltaïque uniquement** : un signal tarifaire est introduit. En période d'heure creuse, les besoins en heures pleines des 24 prochaines heures sont déterminés et l'état de charge optimal de la batterie pour les satisfaire est calculé. Le choix du réseau ou de la batterie est alors déterminé. Ici, la recharge de la batterie ne peut se faire qu'en cas d'excédent de production photovoltaïque, en aucun cas la batterie ne peut être chargée depuis le réseau.
- **BE3 - Avec prévision, et charge depuis le réseau autorisée** : similaire à la stratégie précédente, à l'exception qu'on autorise la charge de la batterie depuis le réseau.

Les modèles d'IA par Apprentissage par Renforcement réalisés sont les suivants :

- **RL1 - Temps réel** : Le modèle détermine la puissance à appliquer à la batterie en observant 2 variables : l'état de charge de la batterie et l'excédent de production, i.e. la production moins la consommation. Son objectif est de limiter les quantités d'énergie soutirées du réseau.
- **RL2 - Avec prévision** : Le modèle observe non seulement l'état de charge actuel, mais aussi l'excédent de production prévisionnel des prochaines 24 heures, et les signaux tarifaires associés. Son objectif est alors de limiter les coûts de l'énergie soutirée au réseau.

Ces modèles d'IA sont entraînés avec 11 ans de données, et évalués sur une autre année. Tous deux sont fondés sur l'algorithme d'apprentissage par renforcement Twin Delayed Deep Deterministic Policy Gradient, dit TD3 (par Fujimoto, S. en 2018). Nous avons ici défini une taille d'épisode d'entraînement de 20 000 pas de temps dont le point de départ est choisi aléatoirement parmi les 11 ans de données. Une évaluation est réalisée tous les 40 000 pas de temps, et on limite l'entraînement total à 1 600 000 pas de temps. Dans tous nos modèles, la prévision est considérée parfaite.

Le comportement des différents modèles sur une journée type est le suivant :

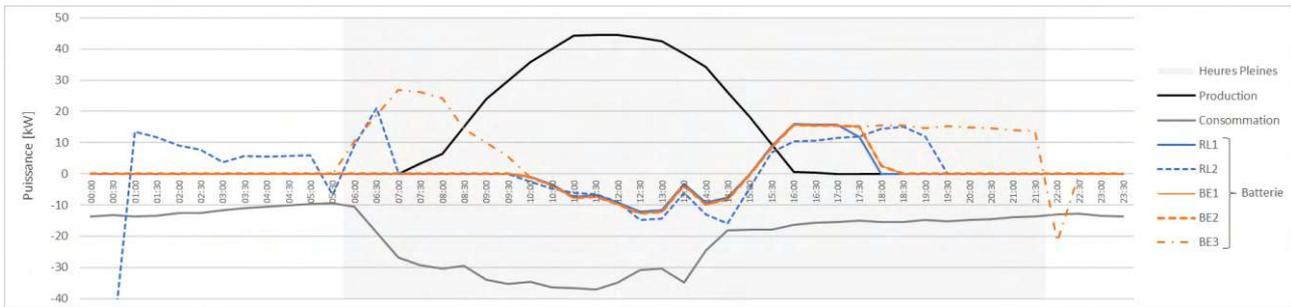


Fig. 1. Comportement des différents modèles sur une journée type.

Les modèles tenant compte d'une prévision, (RL2, BE2 et BE3) conservent une capacité de charge dans la batterie en heure creuse, qui peut être utilisée en heures pleines, alors que la batterie est vidée en priorité pour les modèles dits « temps réel ». Le modèle BE3 recharge la batterie dès son arrivée en heures creuses pour anticiper de futurs besoins en heures pleines. Pour une année complète, les différents modèles conduisent aux résultats suivants :

Tableau 1. Résultats obtenus pour les différents modèles évalués sur une même année.

		Basé sur des Règles				RL		
		Sans ESS	BE1	BE2	BE3	RL1	RL2	
Energie [MWh]	Produite						279.32	
	Consommée						137.57	
	Soutirée	64.24	16.21	16.21	16.49	16.64	18.57	
	Injectée	205.98	155.53	155.53	155.53	155.74	156.68	
	Stockée	0.00	50.45	50.45	56.03	52.17	72.92	
	Déstockée	0.00	48.03	48.03	53.33	49.53	69.29	
Taux [%]	Autoconsommation	26.26	43.45	43.45	43.35	43.30	42.61	
	Autoproduction	53.31	88.22	88.22	88.01	87.90	86.50	
Coûts de soutirage [€]		15 174	3 774	3 704	3 415	3 883	4 369	

Ces résultats sont à mettre en regard de l'objectif fixé : pour limiter les quantités d'énergie soutirées sur le réseau, on observe de meilleures performances avec les modèles BE1 et RL1. Si on introduit la notion financière, le modèle BE3 est plus intéressant, et BE2 offre une solution financière plus intéressante que BE1 pour les mêmes quantités d'énergie transitant par le réseau. Les résultats peuvent être comparés selon d'autres critères, comme le nombre de cycles de charge de la batterie, et les gains de vente de surplus sur le réseau entre autres. Dans notre configuration, les modèles basés sur le RL, en particulier RL2, performant moins bien que leur équivalent avec des règles. L'introduction d'une unité de stockage supplémentaire est en cours de réalisation afin d'étudier les performances du RL sur des systèmes énergétiques plus complexes.

MOTS-CLES DU THEME

optimisation énergétique, nouvelles énergies, stockage et transport.

MOTS-CLES LIBRES

apprentissage par renforcement, autoconsommation, batterie, EMS.

REFERENCES

IEA, 2023, World Energy Outlook 2023, Chapter 3. Pathways for the energy mix, 3.4 Electricity, pages 123:129, <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>

ENEDIS, 2023, Enedis-OPE-CF_07E Modalités de mise en œuvre d'une opération d'autoconsommation collective, Version 6.0, <https://www.enedis.fr/media/2070/download>

Fujimoto, S., van Hoof, H., Meger D., 2018, Addressing Function Approximation Error in Actor-Critic Methods, <https://doi.org/10.48550/arXiv.1802.09477>

Méthodologie d'aide à la décision multi-acteur et multi-échelles pour les systèmes Water-Food-Energy

Amaya SAINT-BOIS¹, Marianne BOIX¹, Ludovic MONTASTRUC¹ et Olivier THEROND²

¹ PSI, Laboratoire de Génie Chimique, France

² Université de Lorraine, INRAE, LAE, France

amaya.saintbois@toulouse-inp.fr

RESUME

L'eau, l'énergie et l'alimentation sont des ressources essentielles pour l'être humain mais leur sécurité globale reste fragile de par la croissance démographique, l'urbanisation et le changement climatique. Les besoins en ressources augmentent alors qu'environ 2 milliards de personnes n'ont pas d'accès sécurisé à de l'eau potable (UNICEF, 2023), 1 milliard ne mangent pas à leur faim (United Nations, 2023b) et 0,8 milliards vivent sans électricité (UNDP, 2021). Ces ressources présentent de multiples interactions le long de leur chaîne logistique et de nombreux décideurs impactent leur gestion à des échelles décisionnelles et spatiales variées. Une approche systémique multi-échelles et multi-acteur pour la gestion de ces ressources est nécessaire pour parvenir à un mode de vie plus durable et réussir les transitions nécessaires pour respecter les objectifs de développement durable et de limitation du réchauffement climatique fixé lors de la COP 21 à Paris. L'approche Nexus a émergé depuis le congrès international tenu à Bonn, Allemagne, en 2011 et consiste à prendre en compte les dimensions inter et transdisciplinaire des systèmes eau-énergie-alimentation. L'interdisciplinarité considère les interactions, synergies et antagonismes entre ressources. La transdisciplinarité considère les différents décideurs des niveaux décisionnels opérationnels, tactiques et stratégiques. L'approche Nexus appliquée aux systèmes eau-énergie-alimentation est connue sous l'appellation Water-Energy-Food Nexus (WEFN) en anglais. L'objectif de l'étude présentée ici a été de concevoir une méthodologie d'aide à la décision multi-acteur et multi-échelles pour les systèmes nexus eau-énergie-alimentation, applicable à l'échelle des territoires (bassin versant, région...). La figure 1 ci-dessous illustre cette méthodologie.

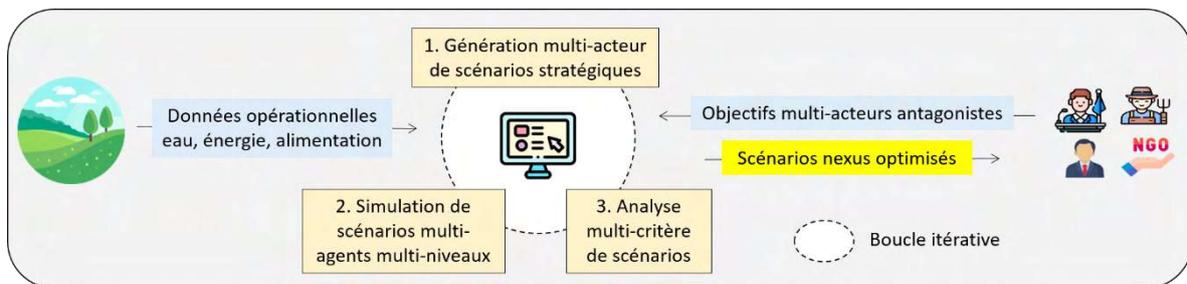


Fig 1: Outil d'aide à la décision multi-acteurs et multi-niveaux

Notre méthodologie est alimentée par des données opérationnelles sur l'état du système eau-énergie-alimentation considéré et par les objectifs multi-acteurs des décideurs intervenant dans la gestion des systèmes. En sortie, elle produit des scénarios optimisés de gestion des ressources des systèmes nexus eau-énergie-alimentation. Elle se base sur trois méthodes : un algorithme de génération de scénarios stratégiques multi-acteur d'allocations des ressources naturelles, une plateforme multi-agent spatialisée qui permet la simulation dynamique de scénarios multi-acteurs multi-niveaux et une méthode d'analyse multicritère des scénarios (différentes alternatives d'Analytic Hierarchy Process (AHP)). La revue des méthodologies multi-acteurs intégrées de Saint-Bois et al. (2024) a montré que jusqu'à présent, seul les modèles multi-agents permettent de simuler les systèmes nexus eau-énergie-alimentation à l'échelle opérationnelle de façon intégrée. Dans notre méthodologie nous utilisons la plateforme multi-agent spatialisée MAELIA (Therond, et al. 2014) conçue pour la modélisation et l'évaluation intégrées, multi-acteur et multi-échelles, des systèmes socio-agro-écologiques. MAELIA intègre des modèles dynamiques de processus biophysiques et de décision-action d'acteurs (ex. agent agriculteur, gestionnaire de barrage, police de l'eau). La plateforme permet de simuler les dynamiques et interactions entre activités agricoles, hydrologiques, et de gestion des

ressources en eau. Cette étude a amplifié MAELIA en rendant possible la modélisation de l'installation de panneaux photovoltaïques (PV) et éoliennes en terre agricole. Ainsi, les liens de dépendance entre les ressources eau-énergie et agriculture-énergie sont représentés et simulés.

La méthodologie a été appliquée sur un territoire agricole d'environ 800 km² située sur la partie aval du bassin versant de l'Aveyron. Le graphe radar (Fig 2) caractérise trois scénarios de référence : un scénario purement agricole (100_Agro), un scénario d'agrivoltaïsme (Agrivolt) et un scénario fictif où toutes les surfaces éligibles sont recouvertes de PVs (100_PV). La Fig 2 montre en rouge, pour une version d'AHP, la valeur des indicateurs obtenus pour un scénario optimal produit avec la méthodologie développée. On voit que le scénario optimal d'un point de vue des indicateurs nexus choisis se rapproche du scénario d'agrivoltaïsme.

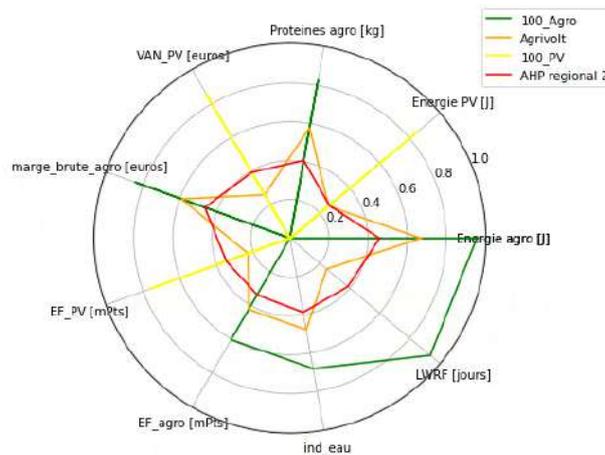


Fig 2: Graphe radar des scénarios de référence et de la solution optimale

La méthodologie développée est générique et peut-être appliquée à tout système agricole local et régional. Elle peut être reprise pour concevoir des outils de gestion des ressources d'autres systèmes nexus eau-énergie-alimentation comme par exemple les chaînes logistiques alimentaires.

MOTS-CLES DU THEME

Nouvelles énergies, Mix énergétique : production locale, régionale et nationale, Optimisation énergétique

MOTS-CLES LIBRES

WEFN, multi-acteur, multi-niveaux, simulation multi-agent, aide à la décision multicritère

REFERENCES

Bois, A.S., Boix, M., Montastruc, L., 2024. Multi-actor integrated modeling approaches in the context of Water-Energy-Food Nexus systems, Review, *Computers and Chemical Engineering*, 182, 108559. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108559>

Thérond, O., Sibertin-Blanc, C., Lardy, R., Gaudou, B., Balestrat, M., Hong, Y., Louail, T., Nguyen, V.B., Panzoli, D., Sanchez-Perez, J.-M., Sauvage, S., Taillandier, P., Vavasseur, M., Mazzega, P., 2014, Integrated modelling of social-ecological systems: The MAELIA high-resolution multi-agent platform to deal with water scarcity problems, 7. *International Environmental Modelling and Software Society (IEMSS 2014), Proceedings of IEMSS 2014.*, p.1 p

UNDP, 2021, Access to electricity, <https://www.undp.org/energy/our-work-areas/energy-access/access-electricity>

UNICEF, 2023, Access to drinking water, <https://data.unicef.org/topic/water-and-sanitation/drinking-water/>

United Nations, 2023b, Food, <https://www.un.org/en/global-issues/food>

United Nations, 2023a, Population, <https://www.un.org/en/global-issues/population>

Les leviers de décarbonation de l'industrie agroalimentaire

Lucille PAYET¹, Ilyas GAIN-NACHI¹, Marie-Pierre LABAU², Nicolas BELAUBRE², Nicolas LEHEBEL², Vincent MORET², Yvan DELOCHE³ et Frédéric STREIFF⁴

¹ALLICE, France

²CTCPA, France

³CRITT Agro-Alimentaire Sud, France

⁴CEREN, France

lucille.payet@alliance-alice.com

RESUME

L'industrie agro-alimentaire (IAA) française, premier secteur industriel du pays en termes d'emplois et de chiffre d'affaires, est confrontée à un défi majeur : réduire ses émissions de gaz à effet de serre (GES) pour lutter contre le changement climatique. En effet, le système alimentaire mondial est responsable de 21% à 37% des émissions mondiales de GES, ce qui souligne l'importance de décarboner les procédés de transformation dans ce secteur.

Pour répondre à cette exigence, la loi 2021-1104 du 22 août 2021 impose aux secteurs industriels de développer des feuilles de route de décarbonation. Dans ce contexte, ALLICE s'est associé au CTCPA pour réaliser une étude technique en soutien aux feuilles de routes des différents secteurs de l'IAA.

L'étude a été menée en croisant des données de la littérature et des cas d'études menés par des experts de la filière sur les technologies les plus pertinentes transférables aux différents sous-secteurs de l'agro-alimentaire. Elle se concentre principalement sur les activités de transformation des codes NCE 12 (industrie laitière) et NCE 14 (autres industries agro-alimentaires), en excluant l'activité amidon et le sucre qui sont déjà engagés dans leurs feuilles de routes. Elle vise également à comprendre les méthodes de calcul des émissions de GES, en mettant en évidence les scopes 1 et 2.

Une analyse approfondie des enjeux de décarbonation révèle que le secteur agroalimentaire est principalement confronté à des émissions indirectes de GES, liées notamment à la production agricole des matières premières (scope 3).

Pour la part des émissions liée aux procédés de production, trois leviers de décarbonation sont identifiés : l'efficacité énergétique, la substitution de combustibles par électrification et la substitution de combustibles par des énergies renouvelables (EnR). Ces leviers offrent des opportunités significatives de réduction des émissions de CO₂, notamment grâce à des mesures telles que l'optimisation des processus industriels, l'électrification des équipements et l'utilisation de sources d'énergie renouvelables comme le solaire thermique.

Des recommandations sont formulées pour promouvoir et généraliser les systèmes de mesure et de surveillance des consommations énergétiques, ainsi que pour accompagner l'électrification et l'utilisation d'EnR par des investissements dans les infrastructures électriques. Des travaux supplémentaires sont également nécessaires pour évaluer et déployer des solutions telles que la gazéification de la biomasse et la géothermie profonde.

En conclusion, après un bilan complet sur les enjeux énergétiques de l'IAA, l'étude met en évidence l'importance cruciale de la décarbonation des procédés de transformation dans les industries agro-alimentaires pour réduire les émissions de GES et contribuer à la lutte contre le changement climatique. Elle identifie plusieurs pistes d'action concrètes et formule des recommandations pour orienter les efforts d'une transition vers des pratiques plus durables et respectueuses de l'environnement dans ce secteur clé de l'économie française.

MOTS-CLES DU THEME

La transition énergétique et industrielle

MOTS-CLES LIBRES

Industrie Agro-alimentaire, Décarbonation, Efficacité énergétique, Électrification, ENR, Feuille de route

FIGURE

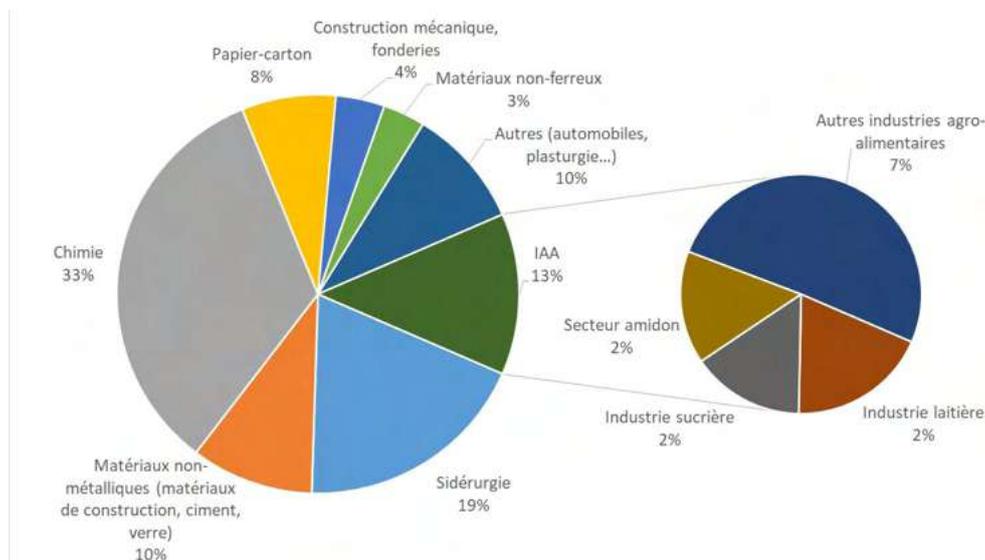


Fig. 1. Répartition des consommations énergétiques par secteur industriel en France (source CEREN 2020)

TABLEAU

Tableau 1 : segmentation des IAA selon les codes APE et les type d'activités

Nom et identification des codes APE correspondant			
1	Industrie laitière : 1051(A-B-C-D)-1052Z	11	Pain, pâtisserie, biscuiterie : 1071(A-B-C-D)-1072Z
2	Industrie des viandes : 101(1Z-2Z)	12	Chocolaterie, confiserie : 1082Z
3	Préparation à base de viandes, charcuterie : 1013(A-B)-1085Z	13	Transformation du thé et du café :1083Z
4	Industrie du poisson : 1020Z	14	Autres industries alimentaires : 108(4Z-6Z-9Z)
5	Industrie des fruits et des légumes : 1031Z-1039(A-B)	15	Prod. de boissons alcooliques distillées : 1101Z
6	Industrie des corps gras : 1041(A-B)-1042Z	16	Spiritueux, champagne, vermouths, vinification : 1102(A-B)-1104Z
7	Meunerie : 1061A	17	Malterie : 1106Z
8	Autres activités de travail des grains : 1061B	18	Cidrierie, eau de table, jus de fruits, boissons rafraîchissantes : 1032Z-1103Z-1107(A-B)
9	Aliments pour animaux : 109(1Z-2Z)	19	Brasserie : 1105Z
10	Fabrication de pâtes alimentaires : 1073Z		

RÉFÉRENCES

«Best Available Techniques Reference Document for the Food, Drink and Milk Industries,» 2019. [En ligne]. https://aida.ineris.fr/sites/aida/files/documents-bref/JRC118627_FDM_Bref_2019_published.pdf.

Ceren, « Première analyse du potentiel technique d'électrification des procédés industriels thermiques par des technologies matures,» 2018.

Solubilité du tétrahydrothiophène dans le méthane liquide : application à la production de biométhane carburant par liquéfaction sur le réseau de gaz naturel

Salem HOCEINI¹, Laurent BENOIT², Marco CAMPESTRINI¹ et Paolo STRINGARI¹

¹ Mines Paris, Université PSL, Centre Energétique Environnement Procédés (CEEP), 77300 Fontainebleau, France

² ENGIE Lab CRIGEN, 4 Rue Joséphine Baker, 93240 Stains, France

Salem.hoceini@minesparis.psl.eu

RESUME

Grâce à sa forte densité à l'état liquide (423.11 kg/m^3 à -162 °C et 1 bar) comparée à celle à l'état gazeux (0.65 kg/m^3 à 1 bar, et 157 kg/m^3 et 200 bar à 25 °C , par Setzmann, U. and Wagner, W., en 1991); la liquéfaction du méthane, d'origine renouvelable (biométhane) ou fossile (gaz naturel), permet d'une part de faciliter son stockage et son transport et d'autre part de diversifier ses débouchés. Le Gaz Naturel Liquéfié (GNL) constitue, en effet, un des candidats les plus sérieux comme carburant de substitution au fuel actuel du transport terrestre par camion et transport maritime, permettant, ainsi, de réduire l'impact environnemental de ces filières. Pour maximiser le gain écologique, la production de GNL à partir de gaz vert constitue désormais un axe de développement majeur avec un potentiel de production d'au moins 5 TWh/an d'ici 2030 en France. La liquéfaction du biogaz peut se faire soit : *i*) sur le site de production du biogaz directement à partir de gaz vert, vraisemblablement loin du réseau ; cette option est la plus directe mais requiert des procédés de traitement et de liquéfaction relativement petits en comparaison avec les systèmes actuels ; *ii*) à partir du gaz circulant dans le réseau de transport, le gaz vert épuré (ou biométhane) étant injecté en amont ; cette option requiert le rachat des certificats verts ou garanties d'origines associés au gaz vert mais permet de centraliser la liquéfaction de plusieurs productions de biométhane.

Une étape importante dans le procédé de liquéfaction est représentée par l'épuration du gaz, afin d'éviter notamment tout risque de cristallisation de composants durant son refroidissement. Dans le cas de production du GNL à partir du gaz du réseau, une attention particulière est adressée à la solubilité du tétrahydrothiophène (THT), dans le méthane. En effet, le gaz circulant dans le réseau de transport et de distribution français contient entre 15 et 40 mg/Nm^3 , soit de 4 à 11 ppm de THT, par GRDF, en 2017. L'objectif de ce travail est d'évaluer si cette teneur de THT est compatible avec la limite de solubilité du THT dans le méthane aux températures typiques du procédé de liquéfaction et potentiellement réduire le besoin de purification en amont de la liquéfaction.

Ce travail présente des mesures originales des limites de solubilité du THT dans le méthane liquide à 30 et 60 bar (cf. Fig. 1). Les mesures ont été obtenues en utilisant une méthode statique-analytique et un appareillage cryogénique pouvant travailler entre température ambiante et -180 °C . L'appareillage est composé d'une cellule d'équilibre, entourée d'une résistance chauffante, qui est plongée dans un cryo-conservateur partiellement rempli d'azote liquide. La régulation de température de la cellule est effectuée en équilibrant l'excès de froid provenant du ciel d'azote liquide se générant dans le cryo-conservateur et la chaleur apportée par la résistance chauffante. La cellule est équipée de deux échantillonneurs (ROLSI[®]) permettant de prélever des microéchantillons de la phase liquide en équilibre avec la phase solide. Les échantillons sont, ensuite, analysés grâce à un chromatographe en phase gazeuse afin de déterminer la composition de la phase liquide à l'équilibre. Les résultats expérimentaux ont été comparés à des valeurs calculées à partir d'un modèle thermodynamique couplant l'équation d'état de Peng Robinson (nécessaire à représenter les phases fluides) par Peng et Robinson, en 1976, et l'approche classique (nécessaire à représenter la fugacité du THT solide) par Prausnitz et al., en 1985.

Comme indiqué dans la Fig. 1, les données obtenues dans ce travail montrent que la limite de solubilité du THT à la température normale d'ébullition du méthane ($-161,48 \text{ °C}$, par Setzmann, U. and Wagner, W., en 1991) est comprise entre 2 et 3 ppm. Ces valeurs sont plus faibles que la teneur de THT dans le gaz qui circule dans les pipelines (4-11 ppm). Autrement dit, d'un point de vue thermodynamique et en simplifiant le gaz

naturel qui circule dans le gazoduc à un mélange binaire THT+méthane, le THT solidifiera lors de la liquéfaction.

Grâce aux données expérimentales et le travail de modélisation (les paramètres du modèle sont régressés sur les données obtenues dans ce travail), nous avons pu déterminer le comportement thermodynamique du système THT+méthane. Un exemple d'enveloppe de phase d'un mélange binaire méthane + THT contenant 7 ppm de THT (composition moyenne du THT dans le gaz du réseau) est présenté dans la Fig.2. Un tel diagramme permet de définir les températures et pressions limites du procédé pour éviter de cristalliser le THT. Ceci reste un résultat représentatif du mélange binaire Methane+THT. Pour mieux adresser la problématique du risque de cristallisation du THT, il est nécessaire de considérer des fluides de compositions représentatives de celle du gaz circulant dans le réseau et ainsi voir l'influence de la présence d'autres composés et la fluctuation de leurs compositions.

FIGURES

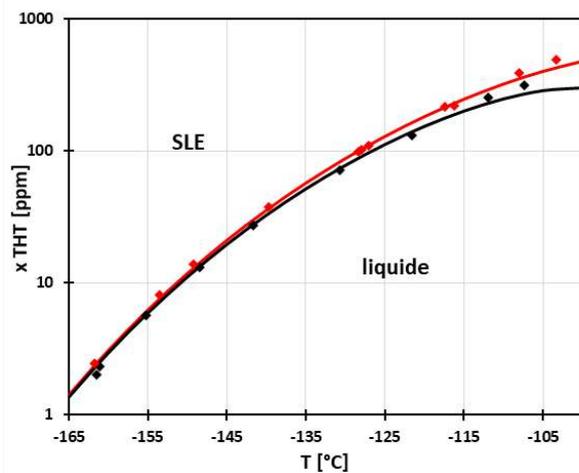


Fig. 1. Variation de la solubilité du THT dans le méthane liquide

Mesures expérimentales : 30 bar (◆), 60 bar (◆)
Modélisation : 30 bar (—), 60 bar (—)

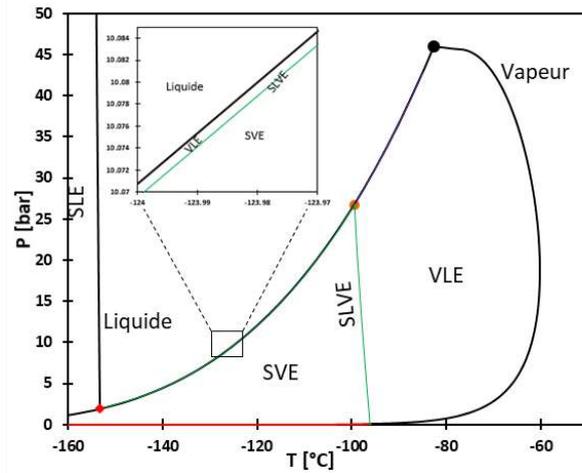


Fig. 2. Diagramme pression-température du mélange méthane+THT (teneur en THT = 7 ppm)

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide) ; stockage et transport

MOTS-CLES LIBRES

LNG, Méthane, équilibre solide-liquide, THT, Biogaz

REFERENCES

GRDF, 2017, Prescriptions techniques du distributeur GRDF

Setzmann, U. and Wagner, W., 1991, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Data, 20(6):1061-1151.

Peng, D. Y., & Robinson, D. B., 1976, A new two-constant equation of state. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15(1), 59-64.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. et de Azevedo, E. G., 1999, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2nd edition. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall PTR, 1985.

EDF CO₂ Lab : un nouveau laboratoire d'étude du captage de CO₂ dans les fumées industrielles et dans l'air

Serena DELGADO¹, Nicolas JOURDAN¹, Antony VANHEGHE¹, Franchine NI¹ et Laurent GRANDJEAN²

¹EDF R&D, France

²EDF CI2T, France

serena.delgado@edf.fr

CONTEXTE

La production d'électricité et l'industrie sont deux contributrices majeures aux émissions mondiales de CO₂, représentant respectivement environ 40% et 24% des émissions globales (IEA, 2021). Cela inclut les émissions associées à la combustion de charbon et de gaz naturel, ainsi que les émissions provenant des processus industriels. La nécessaire décarbonation de ces secteurs pour atteindre les ambitions de neutralité carbone en 2050 peut être obtenue par plusieurs leviers, dont l'optimisation de l'efficacité énergétique des procédés, l'électrification des usages, et le captage et stockage ou utilisation du CO₂ pour les émissions inévitables. Elle nécessite d'identifier les technologies pertinentes, d'optimiser leurs performances techniques, économiques et environnementales et d'accompagner leur mise en œuvre à l'échelle industrielle. Le travail de modélisation permettant cette analyse doit être validé par des essais.

Dans cette optique, EDF R&D développe une expertise depuis plus de 20 ans sur le captage de CO₂. L'absorption chimique a été étudiée par un pilote industriel de captage de 1 t_{CO2}/h à la centrale à charbon du Havre (2010-2014) complété par le moyen d'essais de laboratoire LEMEDES sur la dégradation des solvants d'absorption (2015-2018). Ces mesures ont alimenté les modèles technico-économiques développés pour adapter et évaluer la faisabilité du captage de CO₂ sur les fumées des centrales thermiques, ainsi que sur les fumées industrielles et dans l'air (*Direct Air Capture*). EDF R&D explore notamment la sensibilité des procédés de captage à la nature des fumées, l'optimisation des conditions opératoires et l'intégration des unités de captage de CO₂ aux moyens de production existants en respectant les contraintes des sites.

LE CO₂ LAB

Un nouveau laboratoire dédié à l'étude du captage de CO₂ sur un intervalle de concentrations de CO₂ dans les fumées de 0,04-30 vol% a été construit à EDF R&D sur le site de Chatou. Il est composé de trois modules de technologies de captage différentes d'échelle laboratoire (cf. Fig. 1), de conception flexible et représentatifs d'une large gamme de conditions industrielles (composition et vitesse d'écoulement des fumées, présence d'humidité, d'O₂, de SO_x et de NO_x, conditions opératoires), avec des solvants d'absorption/matériaux d'adsorption/membranes de niveaux de maturité technologique variables (TRL 3-5). De plus, ils ont été conçus pour pouvoir être transportés sur site industriel pour des campagnes expérimentales sur fumées réelles.

Des moyens analytiques permettent de suivre la composition des flux gazeux et liquide au cours des essais et d'évaluer les performances des modules grâce à des bilans de matière : un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR*) pour analyser en ligne la composition des flux gazeux, un TOC-mètre (*Total Organic Carbon*) pour mesurer le taux de charge de CO₂ en solution, un titreur Karl Fischer et un titreur pH-métrique pour suivre la composition d'eau et d'amines dans le solvant, respectivement. De plus, les consommations d'électricité et d'eau de refroidissement sont également monitorées pour l'évaluation des performances énergétiques et de l'impact environnemental des modules.

3 modules expérimentaux : 3 technologies testées, associés à des techniques analytiques

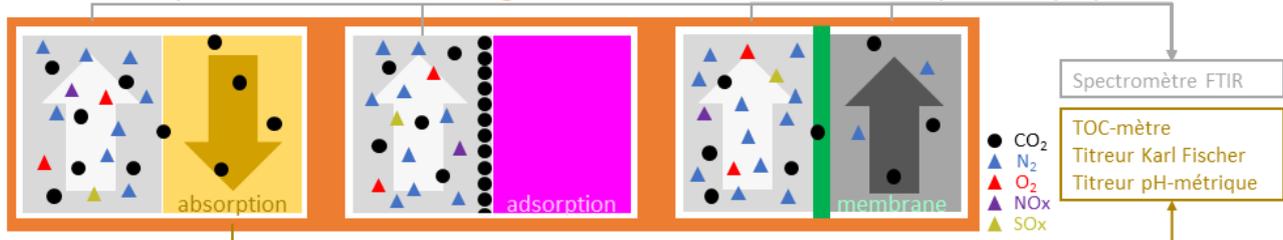


Fig. 1. Schéma des trois technologies testées au CO₂ Lab et des techniques analytiques associées

Le CO₂ Lab vise principalement à étudier les performances, améliorer et adapter les procédés existants, et fournir des mesures représentatives à échelle laboratoire pour consolider les évaluations technico-économiques des procédés industriels et contribuer à leur changement d'échelle.

Le premier module opérationnel du laboratoire est le module d'absorption chimique.

LE MODULE D'ABSORPTION CHIMIQUE

Le module d'absorption chimique reproduit une boucle complète d'absorption-régénération (cf. Fig. 2). Les débits de solvant (10-80 kg/h) et de fumées (1-4 Nm³/h), la température et la pression de régénération du solvant (2-3 bar et 120-135°C) et la température en tête d'absorbeur peuvent être ajustées en fonction de la nature des fumées et du solvant testés. Les solvant étudiés sont des solutions aqueuses d'amines à 40wt% environ. La première campagne expérimentale sera focalisée sur le captage de CO₂ sur des fumées d'un cycle combiné à gaz naturel (de l'ordre de 4 vol% de CO₂, présence d'O₂, de NO_x et SO_x). Les résultats expérimentaux seront utilisés pour construire un jumeau numérique du pilote sur le logiciel de simulation de procédés Aspen Plus – actuellement en développement. Un point de référence sera ainsi disponible sur une gamme d'applications d'intérêt du captage de CO₂ par absorption chimique pour le passage à l'échelle industrielle de la modélisation.



Fig. 2. Vues du module d'absorption chimique du CO₂ Lab installé à EDF R&D Chatou

Le module permettra d'évaluer des configurations innovantes ayant le potentiel de réduire la consommation d'énergie et les coûts d'exploitation, ainsi que de faciliter l'intégration du procédé sur des sites industriels. L'adaptation de plusieurs technologies de régénération de solvants sera notamment à l'étude.

CONCLUSION

Le CO₂ Lab est un laboratoire avancé d'étude de la décarbonation par le captage de CO₂, tant dans l'air que sur des fumées des moyens de production d'EDF et des moyens de production de ses clients industriels. Les techniques d'absorption chimique, d'adsorption et de séparation membranaire y sont étudiées dans des modules représentatifs des procédés industriels. Les fumées synthétiques générées au laboratoire représentent des fumées de teneurs en CO₂ et en impuretés variables contrôlées pour évaluer l'efficacité des techniques de captage sous diverses conditions. Les données de fonctionnement des modules fournissent des points de référence robustes aux modèles technico-économiques du captage de CO₂ à l'échelle industrielle.

MOTS-CLES

Captage de CO₂, Absorption chimique, Adsorption, Membranes, Direct Air Capture.

REFERENCES

IEA, 2021. Net zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector

Cuccia L., Bekhti N., Dugay J., Bontemps D., Louis-Louisy M., Morand T., Bellosta V. and Vial J., 2018, Monitoring of the blend 1-MPZ/PZ/water for PCCC. Part 1: Identification and quantification of degradation products, *Int. J. of GHG Control*, 76:215-224, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.06.012>

Delgado S., Valentin B., Bontemps D. and Authier O., 2018, Degradation of amine solvents in a CO₂ capture plant at lab-scale: experiments and modeling, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 57(18):6057-6067, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05225>

Conception d'une machine de cogénération électricité-chaleur : méthodologies combinées de synthèse du cycle et de recherche du fluide de travail optimal

Andrés PINA-MARTINEZ¹, Romain PRIVAT¹, Jean-François PORTHA¹ et Jean-Marc COMMENGE¹

¹ Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, France

andres-david.pina-martinez@univ-lorraine.fr

RESUME

L'une des stratégies de l'union Européenne pour atteindre l'objectif de 32 % de consommation énergétique provenant de sources renouvelables en 2030 consiste à accroître l'utilisation des systèmes énergétiques décentralisés (SED) qui peuvent être adaptés aux sources d'énergies disponibles localement et qui, de plus, permettent de réduire les pertes d'électricité en ligne. La production décentralisée peut desservir une structure unique, comme une maison ou une entreprise, ou faire partie d'un micro-réseau (un réseau plus petit qui est également relié au système de distribution d'électricité, plus large), comme dans une grande installation industrielle, une base militaire ou un grand campus universitaire (par la Directive (EU) 2018/2001 en 2018).

La promotion des SED a (r)ouvert la voie à différentes technologies telles que la production combinée de chaleur et d'électricité (*Combined Heat and Power*, CHP) ou la production conjointe de froid, de chaleur et d'électricité (*Combined Cooling, Heating and Power*, CCHP). Dans le cas de la production conjointe d'électricité et de chaleur, le *cycle de Rankine organique* (ORC) constitue l'une des technologies les plus répandues pour la fourniture de petites puissances thermiques et électriques (5 à 10 MWth soit 1 à 2 MWe) à partir de sources chaudes à basse température (entre 100 et 250 °C) (par Quoilin et al. en 2013). **Les étapes-clés de conception de ces systèmes sont d'une part, le choix du schéma de procédé le plus efficace et d'autre part, la sélection du fluide de travail optimal à faire circuler dans le procédé.**

L'objectif de ce travail est de concevoir intégralement un cycle CHP - incluant la sélection du fluide de travail du cycle - en mettant en œuvre simultanément des approches de synthèse de produits (*product design*) et de procédés (*process design*) :

- Tout d'abord, des molécules qui pourraient être utilisées comme fluide de travail (c'est-à-dire qui répondent à un cahier des charges bien précis en matière de propriétés thermodynamiques attendues, toxicité, valeur maximale du potentiel de réchauffement global, etc.) sont recherchées parmi un ensemble d'environ 2500 composés couvrant l'ensemble des familles chimiques. Cette étape permet de ne faire ressortir que les molécules qui réunissent toutes les propriétés attendues pour le fluide de travail du CHP. Notons qu'une approche similaire a récemment été mise en œuvre pour identifier le fluide optimal dans un CCHP (par Piña-Martinez et al. en 2021).
- Dans un deuxième temps, une procédure d'optimisation reposant sur la construction d'une superstructure est appliquée pour identifier simultanément le schéma optimal du procédé et le fluide de travail correspondant.

Une superstructure est une structure de procédé incluant plusieurs configurations possibles du procédé recherché. Pour passer d'un procédé à un autre, des interrupteurs (ou commutateurs) de type *tout ou rien* permettent d'orienter le fluide dans l'une ou l'autre des branches de la superstructure (pour une description complète, voir Quintero-Masselski et al. en 2022). La Figure 1 illustre la notion de superstructure sur un procédé de compression de gaz : selon leurs positions, les interrupteurs (représentés en bleu et en orange) orienteront le fluide dans une branche contenant soit une (branche supérieure), soit deux (branche du milieu), soit trois (branche inférieure) étapes de refroidissement.

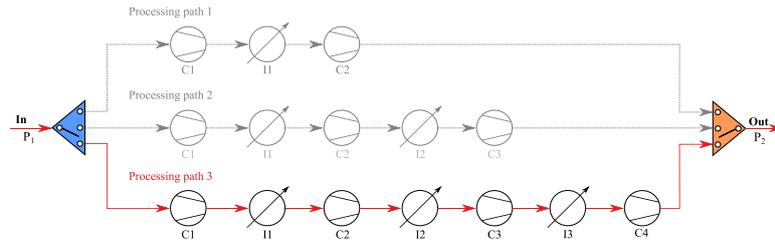


Fig. 1. Illustration du fonctionnement d'un interrupteur dans une superstructure.

La superstructure que nous avons imaginée pour le CHP contient 256 structures de procédé incluant des adaptations originales du cycle de Rankine ainsi que de nombreuses stratégies d'intégration énergétique (régénération, soutirages de fluide aux turbines en cycle ouvert, en cycle fermé, resurchauffe, etc.). L'optimisation de la superstructure consiste à rechercher simultanément la configuration optimale du cycle (c'est-à-dire les positions optimales des interrupteurs), les paramètres du procédé non fixés par le cahier des charges (débits du fluide \dot{m} , températures T , pressions P) et le choix du fluide de travail parmi les quelques candidats ayant passé les filtres de la première étape.

Les objectifs de l'optimisation ont été la maximisation d'un critère d'**efficacité énergétique du cycle** (taux d'économie d'énergie primaire, PESR) et la minimisation d'un critère de **coût global du procédé** (le coût actualisé de l'énergie, LCOE). Ce problème multi-objectif - de type MINLP (*mixed integer non-linear programming*) car il mêle des variables réelles (\dot{m} , T , P) et entières (positions des interrupteurs, sélection du fluide de travail) - a été résolu à partir de l'algorithme MIDACO qui repose sur l'utilisation d'un solveur évolutionnaire de type *colonie de fourmis* (ACO). Cette démarche a été mise en œuvre dans le logiciel de simulation de procédés en régime permanent *ProSimPlus*.

La conception du cycle de cogénération est destinée à répondre aux besoins en chauffage et en électricité d'un utilisateur final résidentiel (besoins en chauffage et en électricité de 40 kW et 30 kW respectivement, source de chaleur à basse température de 160°C obtenue par forage géothermique, fourniture de chaleur à 90°C et environnement à 30°C). Nous présentons les résultats de la conception globale du CHP (structure du procédé et choix du fluide de travail) en mettant l'accent sur les structures originales que cette méthode a fait émerger. Une comparaison avec les systèmes existants est incluse et met en exergue l'intérêt de notre approche.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, production locale, régionale et nationale.

MOTS-CLES LIBRES

Modélisation, simulation de procédés.

RÉFÉRENCES

- Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the Promotion of the Use of Energy from Renewable Sources (Text with EEA Relevance.), 32018L2001, EP, CONSIL, OJ L 328 (2018). <http://data.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj/eng>.
- Pina-Martinez, A., Lasala, S., Privat, R., Falk, V., and Jaubert, J.-N., 2021. Design of promising working fluids for emergent combined cooling, heating, and power (CCHP) systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, 11807–11824. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03362>.
- Quintero-Masselski, C., Portha, J.-F., and Falk, L., 2022. Conception and optimization of an ammonia synthesis superstructure for energy storage. *Chemical Engineering Research and Design*, 177, 826–842. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.039>.
- Quoilin, S., Broek, M. V. D., Declaye, S., Dewallef, P., and Lemort, V. 2013. Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 168–186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.028>.

Modélisation thermodynamique de l'absorption de CO₂ dans la solution aqueuse MDEA-PZ à l'aide des modèles ELECNRTL et ENRTL-RK.

Abdelhadi SMAHI¹, Olivier AUTHIER², Mohamed KANNICHE² et Chakib BOUALLOU¹

¹ MINES Paris -PSL, CEEP - Centre Énergie, Environnement et Procédés, France

² Département MFEE, EDF Lab Chatou, France

mohamed.kanniche@edf.fr

RESUME

La décarbonation de l'alimentation en énergie des secteurs industriels et l'amélioration de l'efficacité des procédés de captage de CO₂ sont devenues des nécessités face au phénomène de l'effet de serre. A cet effet, l'absorption chimique de CO₂ dans la solution amine MDEA (Méthyl-diéthanolamine) – PZ (Pipérazine) présente un fort intérêt compte tenu de la faible énergie de régénération de MDEA et la forte réactivité de PZ. Dans cet article, on se propose d'étudier à l'aide du logiciel de simulation Aspen Plus V12.1 les modèles d'excès ELECNRTL et ENRTL-RK et d'améliorer leur précision pour la représentation de l'équilibre liquide-vapeur (ELV) du mélange quaternaire CO₂-PZ-MDEA-H₂O. Une base de données ELV incluant des taux de charge compris entre 0 et 1 et des températures allant de 40°C à 120°C (gamme d'intérêt industriel) a été considérée et triée selon plusieurs critères pour éliminer les données jugées non fiables. Avec 521 données retenues, la régression des deux modèles thermodynamiques est réalisée à l'aide de l'outil DRS sous Aspen Plus V12.1 en manipulant les paramètres d'interactions binaires molécule-molécule et molécule-pair d'ions. Les résultats de la régression pour ELECNRTL et ENRTL-RK sont illustrés dans les Figures 1 et 2, respectivement. On peut remarquer que pour les isothermes considérés (50°C et 70°C), la régression permet aux modèles de mieux reproduire les données expérimentales de Derks, P.W.J et al. en 2010, Liu, H.N et al. en 1999 et Vahidi, M et al. en 2009 alors que les modèles par défaut sous-estiment la pression partielle de CO₂ à faibles taux de charge. L'amélioration du modèle ELECNRTL est de 34% par rapport au modèle standard non-régressé alors que celle de ENRTL-RK est à hauteur de 68%. Ainsi un modèle cinétique adéquat associé à une bonne représentation des propriétés physiques et des propriétés de transport conduit à des modèles régressés qui peuvent alors être utilisés pour améliorer la précision des simulations Rate-Based des procédés de captage de CO₂.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, électrification des procédés, nouvelles énergies.

MOTS-CLES LIBRES

Absorption, équilibre liquide-vapeur, régression, ELECNRTL, ENRTL-RK.

FIGURES

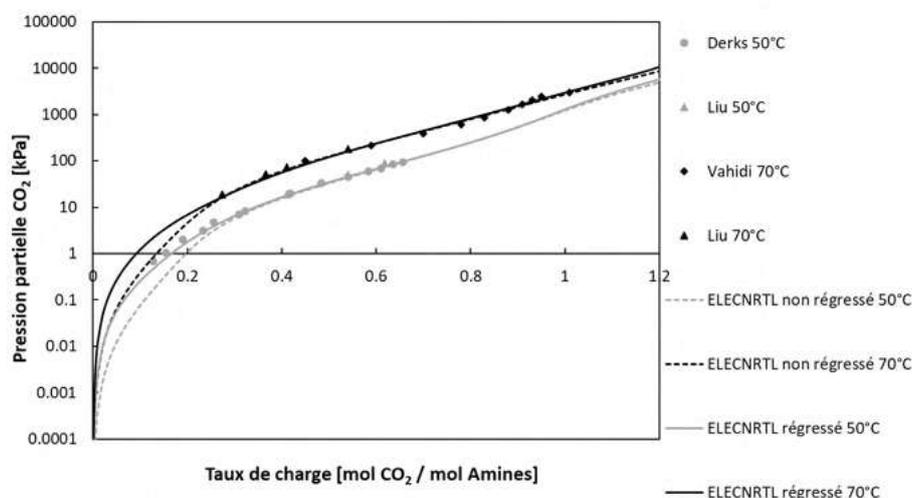


Fig. 1. Résultats de la régression du modèle ELECRTL pour l'absorption de CO₂ dans une solution aqueuse à 33% MDEA et 6% PZ (massique).

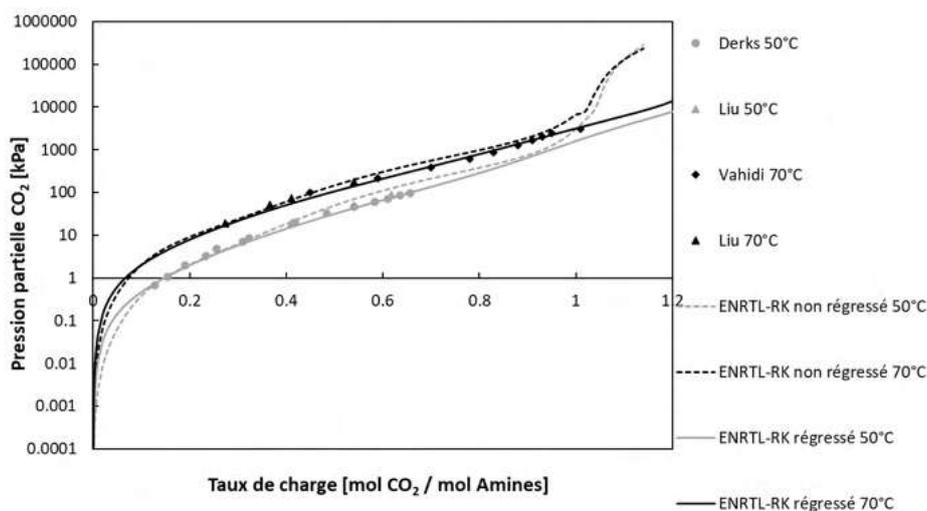


Fig. 2. Résultats de la régression du modèle ENRTL-RK pour l'absorption de CO₂ dans une solution aqueuse à 33% MDEA et 6% PZ (massique).

RÉFÉRENCES

- Derks, P.W.J, Hogendoorn, J.A. and Versteeg, G.F., 2010, Experimental and theoretical study of the solubility of carbon dioxide in aqueous blends of piperazine and N-methyl diethanolamine, J. Chem. Thermodynamics 151-163, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.07.025>
- Liu, H.N., Zhang, C.F. and Xu G.W., 1999, A Study on Equilibrium Solubility for Carbon Dioxide in Methyl diethanolamine-Piperazine-Water Solution, Ind. Eng. Chem. 4032-4036, <https://doi.org/10.1021/ie990113v>
- Vahidi, M., Matin, N.S., Goharrokhi, M., Jenab, M.H., Abdi, M.A. and Najibi, S.H., 2009, Correlation of CO₂ solubility in N-Methyl diethanolamine + piperazine aqueous solutions using extended Debye-Huckel model, J. Chem. Thermodynamics 1272-1278, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.05.017>

Revue de reclassification dynamique et fonctionnelle des stratégies d'atténuation des émissions CO₂.

Ghida MAWASSI¹, Alessandro DI PRETORO¹ et Ludovic MONTASTRUC¹

¹ Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS/INP/UPS, France

ghida.mawassi@toulouse-inp.fr

RESUME

Le monde est confronté à une crise environnementale critique alimentée par l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre à l'échelle mondiale. Les augmentations significatives des émissions de pays comme le Canada et les États-Unis, signalent une tendance préoccupante. Ces émissions entraînent des conséquences graves telles que des événements météorologiques extrêmes, des perturbations des écosystèmes et la pénurie alimentaire. Divers secteurs, notamment la consommation d'énergie et les transports, contribuent de manière significative à cette crise. Dans ce contexte, de nombreux efforts sont activement déployés pour réduire ce défi en atténuant les émissions de dioxyde de carbone (CO₂). Ces initiatives englobent un large éventail de stratégies, allant de simples réductions d'émissions à l'objectif ambitieux de parvenir à des émissions négatives. Plusieurs articles de revue ont été réalisés concernant la classification de ces stratégies sous différents angles. Bien que ces catégorisations offrent une excellente compréhension des stratégies, elles pourraient ne pas être suffisantes pour orienter les décideurs dans le choix de l'approche la plus appropriée.

Dans cette étude, nous proposons une analyse de la caractérisation élaborée pour les stratégies de réduction du CO₂ dans la littérature. La recherche a été menée à l'aide des bases de données Google Scholar et Scopus avec les termes suivants : "émissions négatives" et "réduction des émissions de CO₂", recherchés séparément pour les dernières 25 années. Au total, 51 articles de revue concernant les stratégies de réduction des émissions de CO₂ ont été examinés et caractérisés selon les critères de catégorisation des stratégies.

En ce qui concerne le type de catégorisation, six catégorisations différentes ont été identifiées parmi les 51 articles sélectionnés pour cette étude : les voies de capture du carbone par J. en 2019, l'utilisation du CO₂ par L. en 2022, les secteurs par R. en 2018, les aspects de gestion par M. en 2023, l'état actuel du développement de la capture et du stockage du carbone (CSC) par P. en 2023.

Bien que ces classifications offrent des aperçus précieux, il est essentiel de connaître leurs limitations. Les catégorisations manquent souvent de précision et se chevauchent, ce qui complique la sélection des stratégies. Par exemple, la classification des méthodes de capture du carbone montre des chevauchements entre l'augmentation de l'alcalinité des océans et la minéralisation des sols qui fonctionnent tous deux sur le même principe et doivent être placés en une seule catégorie. Il est aussi crucial de diversifier les approches pour réduire les émissions de CO₂. Les classifications alternatives, comme celles basées sur la gestion ou le développement du CSC, peuvent également manquer de clarté sur le calendrier de déploiement et l'impact spécifique des stratégies. En conclusion, des efforts continus sont nécessaires pour mieux comprendre et sélectionner efficacement les stratégies de réduction des émissions de CO₂, afin de développer un plan de référence solide.

Malgré les différences notables concernant les critères sélectionnés, une analyse plus précise des classifications mentionnées permet de clairement identifier un aspect pertinent qu'elles ont en commun : elles font toutes référence à la réduction de CO₂ en tant que valeur spécifique provenant de l'équilibre global des émissions du système. Cependant, le défi de la décarbonisation relève de la dynamique du système et la valeur d'équilibre à l'état stable fournit peu d'informations sur le potentiel réel de suppression du CO₂ à long terme Figure 1.

Afin d'évaluer attentivement les critères les plus spécifiques à utiliser pour une classification basée sur la dynamique du système, une meilleure caractérisation d'un point de vue mathématique a été réalisée.

L'équation obtenue représente une forme différentielle bien connue définie comme une réponse du premier ordre. Par conséquent, en se basant sur les résultats de cette analyse, la classification alternative proposée dans cette étude se référera à deux paramètres selon une approche basée sur la dynamique du système : les paramètres pouvant être ajustés au moyen de stratégies dédiées sont la fonction du CO₂ dans la stratégie de suppression nette du dioxyde de carbone et le retard de libération du CO₂ capturé.

Dans le premier axe lié à la fonction, les stratégies d'atténuation du dioxyde de carbone, une fois que le gaz à effet de serre a été capturé, peuvent être catégorisées en quatre sous-sections distinctes, chacune variant en efficacité et en avantages potentiels. Ces sous-sections vont de celles qui se concentrent principalement sur le stockage à celles qui ont la capacité de produire divers produits de valeur. Cette progression passe des stratégies qui impliquent principalement la séquestration du CO₂ à celles qui exploitent son potentiel en tant que matière

première, utilité et finalement, produits finis, élargissant ainsi le champ d'application au-delà de la simple focalisation directe sur le CO₂, mais en s'appuyant sur l'ensemble des étapes du processus.

En abordant l'axe dynamique, une fois qu'une stratégie liée à une étape spécifique du processus est mise en œuvre, le devenir du CO₂ devient une considération fondamentale. Il devient impératif de discerner les variations complexes des scénarios : ceux où les émissions de CO₂ subissent une réduction plutôt qu'un retrait complet, les cas où le CO₂ précédemment éliminé pourrait être réémis avec le temps, et, de manière distincte, les situations où des mesures proactives empêchent totalement les émissions de CO₂. L'aspect temporel de la réémission prend une place centrale, présentant des variations à travers les jours, les mois, les décennies, voire les siècles. La compréhension et la quantification de ces retards temporels sont cruciales, offrant des perspectives essentielles sur l'efficacité de la stratégie appliquée.

Enfin, un outil pratique aux industries pour prendre des décisions éclairées concernant leurs stratégies d'atténuation du CO₂ adaptées à leurs besoins spécifiques a été élaboré. Avec la capacité d'intégrer n'importe quelle nouvelle stratégie, il offre un cadre dynamique pour l'amélioration continue. Cette synthèse d'informations favorise une compréhension holistique de la gestion du CO₂, guidant les industries vers des pratiques plus durables et ouvrant la voie à un avenir plus vert et plus respectueux de l'environnement. Cette revue suggère que nos futures recherches s'orientent stratégiquement vers la réalisation d'émissions négatives de CO₂ en mettant l'accent sur deux piliers critiques : l'intégration de sources d'énergie renouvelables et la production de produits à longue durée de vie.

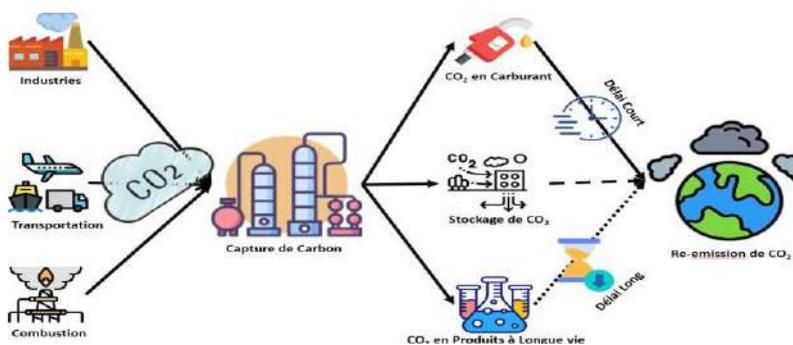


Figure 1 Le devenir des émissions du CO₂

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique-nouvelles énergies – procédés de ruptures : économie d'énergie.

MOTS-CLES LIBRES

Ablation du CO₂, Emissions nettes nulles, Systèmes dynamiques, Outils décisionnels.

REFERENCES

J. Pires, Negative emissions technologies : A complementary solution for climate change mitigation, *Science of The Total Environment* 672 (2019) 502–514.

L. Desport, S. Selosse, Perspectives of CO₂ utilization as a negative emission technology, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 53 (2022).

M. Mirparizi, F. Shakeriaski, F. Salehi, C. Zhang, Available challenges and recent progress in carbon dioxide capture, and reusing methods toward renewable energy, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* (2023).

P. H. Sabereh Rezaei, Andrew Liu, Emerging technologies in post-combustion carbon dioxide capture & removal, *Catalysis Today* (2023).

R. Vooradi, M.-O. Bertran, R. Frauzem, S. B. Anne, R. Gani, Sustainable chemical processing and energy-carbon dioxide management: Review of challenges and opportunities, *Chemical Engineering Research and Design* (2018).

Evaluation de solvants démixants pour le captage du CO₂ en post-combustion par absorption-régénération

Damien VERDONCK, Lionel DUBOIS, Guy DE WEIRELD et **Diane THOMAS**

*Services de Génie des Procédés Chimiques & Biochimiques et de Thermodynamique & Physique
Mathématique, Faculté Polytechnique, Université de Mons, Belgique*

diane.thomas@umons.ac.be

RESUMÉ

Les conséquences du réchauffement climatique devenant de plus en plus visibles et intenses, la réduction des émissions de gaz à effet de serre est devenue une priorité majeure au niveau mondial. Le gaz à effet de serre le plus émis reste de loin le dioxyde de carbone (CO₂) qui est principalement produit par la combustion de combustibles fossiles. De plus, certains procédés industriels tels que la production de chaux ou de ciment, conduisent à des émissions de CO₂ dites « inévitables », par exemple lors de la décarbonatation du carbonate de calcium. Dans ce cadre, l'implémentation de chaînes de captage, transport, utilisation ou stockage du CO₂ (CCUS) relève d'un caractère nécessaire et urgent. Plus particulièrement concernant l'étape de captage de CO₂, la technique la plus mature à l'heure actuelle est basée sur un procédé d'absorption-régénération appliqué en fin de chaîne (en post-combustion) mettant en œuvre des solvants aminés (par exemple monoéthanolamine (MEA) 30% en solution aqueuse, ou des mélanges tels que le 2-amino-2-propanol (AMP) 27 % activé par la pipérazine (PZ) 13 %, tous les pourcentages s'exprimant sur base massique). Toutefois, ce procédé nécessite encore à l'heure actuelle l'utilisation d'une grande quantité d'énergie thermique pour l'étape de régénération du solvant (par exemple pour la MEA 30% se régénérant à 120°C, de 3 à 4 GJ/t_{CO2} sont nécessaires selon Van der Spek, 2017). Afin de réduire cette consommation énergétique, la présente étude investigate l'utilisation de solvants particuliers appelés solvants démixants.

En effet, les solvants démixants (biphasiques liquide-liquide) ont le potentiel de réduire de manière significative (jusqu'à plus de 50% par rapport à une solution conventionnelle) la chaleur requise pour la régénération du solvant selon Wang et al., 2019. Comme illustré à la Fig. 1, avec ce type de solvant, une fois chargé de CO₂ en sortie de colonne d'absorption, moyennant un niveau de température adéquat, deux phases liquides sont formées : l'une très riche en CO₂ qui est envoyée au sein de la colonne de régénération, et l'une très pauvre en CO₂ qui peut être recirculée directement vers la colonne d'absorption. Par conséquent, la réduction de l'énergie nécessaire à la régénération du solvant est le résultat d'un débit de solvant plus faible apporté à la colonne de régénération, ainsi que d'une concentration plus élevée en CO₂ dans cette phase liquide par rapport à celle observée avec un solvant plus classique.

Différents mélanges démixants étant utilisables pour ce procédé, la première étape de la présente étude a consisté en le développement et l'application d'une méthodologie de sélection des solvants démixants les plus prometteurs pour une étude plus approfondie en vue d'une future application industrielle. Notons que certains types de solvants démixants n'ont pas été considérés dans le cadre de la présente recherche pour des raisons de coût, de disponibilité ou de difficulté d'implémentation tels que les solvants non aqueux ou les liquides ioniques. La grande majorité des solvants démixants retenus durant la revue bibliographique (trentaine de solvants) est composée de mélanges d'amines, d'alcanolamines et/ou d'alcools. Plusieurs d'entre eux contiennent également un agent de séparation de phase tel que le sulfolane ou l'AMP. La méthodologie mise au point pour classer ces solvants a comporté deux étapes successives : une évaluation technico-économique et une évaluation EHS (Environment, Health and Safety). La première étape s'est basée sur six indicateurs technico-économiques déterminés sur base de valeurs de la littérature, calculées ou estimées : l'énergie de régénération, la capacité d'absorption, les taux d'absorption, le rapport volumique de démixtion entre les phases riche et pauvre en CO₂, la volatilité des composés organiques et le coût du solvant. Des échelles de notation ont été conçues pour chaque indicateur. Les pondérations entre les six indicateurs ont été calculées à l'aide de la méthode AHP (Analytical Hierarchy Process) en donnant une importance relative à chaque paire d'indicateurs. La deuxième évaluation s'est basée sur les phrases de risque figurant dans les fiches de données de sécurité des différents composés chimiques. Cette étape a consisté à rejeter les mélanges contenant un composant présentant au moins un risque grave pour la santé humaine, l'environnement ou la sécurité des procédés. Au terme de la sélection méthodologique, trois solvants aqueux prometteurs ont été identifiés : la

triéthylènetétramine (TETA) 30% avec le 1-propanol (PROP) 50%, la diéthyléthanolamine (DEEA) 64% avec la méthylaminopropylamine (MAPA) 19% et la DEEA 50% avec la MEA 25%. Le mélange composé de MEA 30% et PROP 40% a également été sélectionné à des fins de comparaison comme solvant démixant de référence.

La seconde étape de la présente étude comporte des essais expérimentaux ainsi que des simulations du procédé de captage de CO₂. Le solvant démixant composé de DEEA et de MAPA a fait l'objet d'une étude spécifique réalisée par S. Mouhoubi en 2020. A travers diverses simulations, il a notamment été montré que ce mélange permet de réduire de 40% l'énergie de régénération par rapport à la MEA 30%. Pour ce qui est du mélange composé de MEA et de PROP, diverses mesures de densité et de viscosité ont été réalisées afin de s'assurer de la bonne applicabilité pratique, en particulier pour la phase riche en CO₂. Par ailleurs, en vue de pouvoir simuler le procédé de captage avec ce solvant démixant, une étude comparative de modèles thermodynamiques a été réalisée. Il a notamment été montré que le modèle e-NRTL combiné à l'équation d'état d'Helgeson permet le mieux de simuler l'apparition du phénomène de démixtion. Enfin, divers essais d'absorption à l'aide d'un contacteur gaz-liquide (contacteur à câbles torsadés verticalement) et d'une unité micro-pilote sont réalisés afin de déterminer des paramètres cinétiques permettant également la simulation du procédé. La prochaine étape de l'étude consistera en l'investigation du mélange composé de TETA et de PROP, suivant une méthodologie (expérimentation/simulation) identique.

MOTS-CLES DU THÈME

Optimisation énergétique, Procédés de ruptures : économie d'énergie.

MOTS-CLÉS LIBRES

Captage du CO₂, Post-combustion, Absorption-régénération, Solvants démixants.

FIGURES

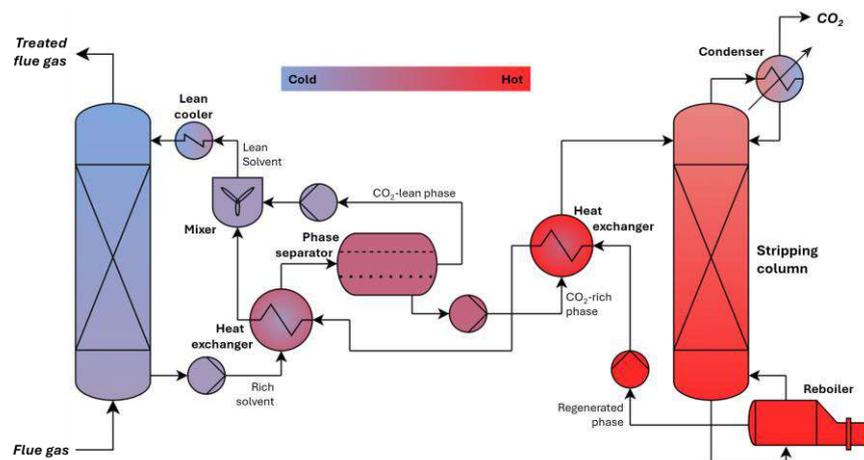


Fig. 1. Captage de CO₂ par absorption-régénération utilisant un solvant démixant (adapté de Liu et al., 2019)

RÉFÉRENCES

- Liu S, Ling H., Lv J., Gao H., Na Y., Liang Z., New Insights and Assessment of Primary Alkanolamine/Sulfolane Biphasic Solutions for Post-combustion CO₂ Capture: Absorption, Desorption, Phase Separation, and Technological Process. *Ind Eng Chem Res* 2019; 58:20461–71.
- Mouhoubi S., Development of a simulation model for CO₂ capture process by absorption-regeneration using DEEA+MAPA mixtures. Application to cement flue gases, PhD Thesis, UMONS, 2020.
- Van der Spek W., Methodological improvements to ex-ante techno-economic modelling and uncertainty analysis of emerging CO₂ capture technologies, PhD Thesis, Utrecht University, 2017.
- Wang L., Liu S., Wang R., Li Q., and S. Zhang, Regulating Phase Separation Behavior of a DEEA-TETA Biphasic Solvent Using Sulfolane for Energy-Saving CO₂ Capture, *Environ Sci Technol* 2019, vol. 53, no. 21, pp. 12873–12881.

Mise au point d'un nouveau solvant eutectique commutable facilement régénérable pour le captage du CO₂ post-combustion

Julian CASTANEDA CORZO, Jean-Michel ANDANSON, et Karine BALLERAT-BUSSEROLLES

Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, ICCF, F-63000 Clermont Ferrand, France

Karine.ballerat@uca.fr

RESUME

Les émissions de CO₂ anthropique sont maintenant admises comme un des principaux facteurs contribuant au réchauffement climatique. Pour réduire ces émissions, une des stratégies consiste à capter sélectivement le CO₂ des fumées industrielles post-combustion par absorption chimique, en utilisant des solvants à base d'amines. Le processus est réalisé en deux étapes : premièrement, la sorption sélective du CO₂ où le gaz chargé de CO₂ circule à travers le solvant à environ 40 °C, puis dans une deuxième étape dite de désorption où le solvant est chauffé à une température supérieure à 100°C, pendant laquelle le CO₂ désorbé, pour être ensuite compressé, transporté, puis stocké ou valorisé. Un schéma de principe classique est représenté dans la figure 1.

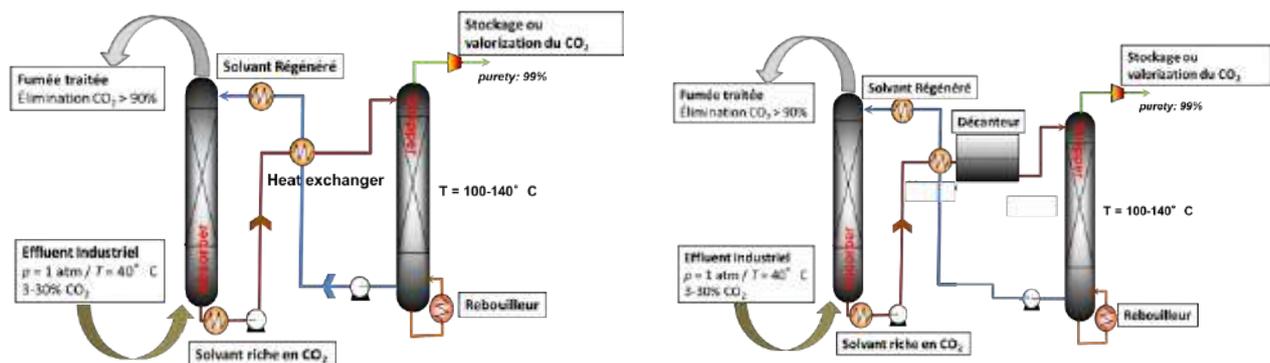


Figure 1 : gauche : schéma du procédé classique de lavage des fumées aux amines ; droite : schéma du procédé DMX® utilisant les amines démixantes.

Les absorbants les plus courants, les mieux documentés, et les plus matures de nos jours sont des solutions aqueuses contenant des alkanolamines, en particulier la monoéthanolamine (MEA). Cependant, l'utilisation de ce mélange est extrêmement énergivore, en particulier pour sa phase de régénération, et de nouveaux mélanges ont pu être récemment développés pour réduire le coût de régénération du procédé.

L'utilisation de solvants avec une température de solution critique inférieure (LCST) a alors été proposée comme alternative aux solutions aqueuses d'amines habituelles comme montré par Shen Y. en 2018. Ces solvants subissent une transition de phase liquide – liquide lors d'une augmentation de température. L'intérêt d'un tel comportement est de pouvoir réaliser l'absorption du CO₂ dans la solution aqueuse d'amine, puis de monter la température afin d'atteindre la température de séparation de phase. Quand les deux phases liquides sont séparées, on obtient une phase riche en amine et une seconde phase riche en eau et donc en CO₂. Seule cette dernière phase sera traitée pour régénérer le CO₂ comme le montre la figure 1 à droite, réduisant les volumes de solution à régénérer et donc le coût du traitement. Ces mélanges ont été proposés et brevetés par IFPEN dans un procédé appelé DMX® publié par Raynal L. en 2011. Dans ce cas le schéma de procédé est globalement similaire à celui décrit pour les amines classiques pour l'absorption et la désorption. Seul un décanteur est ajouté entre les deux colonnes afin de provoquer la séparation de phase et de n'envoyer dans le strippeur que la phase aqueuse chargée en CO₂.

Les solvants eutectiques profonds (DES) composés d'acide oléique (OA) et de lidocaine (LD) présentent une séparation de phase liquide-liquide de type LCST en solution aqueuse. Ils sont donc des candidats potentiels pour le procédé cité précédemment. Cependant, la solubilité du CO₂ dans de tels mélanges est très faible. Comme mentionné dans l'article de Longeras O. de 2021, nous avons alors ajouté dans ces mélanges une amine tertiaire, la n-méthyl piperidine (MPD) qui présente elle-même une LCST, afin d'améliorer la solubilité du gaz dans la phase aqueuse homogène. A cette étape, nous avons pu démontrer que la température de séparation de phase pouvait être ajustée en changeant la composition relative du mélange DES-MPD-eau. Cependant la conclusion de ce travail était que lors de la séparation de phase la phase organique contenait une quantité non négligeable d'eau et donc de CO₂.

Cette présentation s'attachera à présenter comment les investigations réalisées dans la suite de ce travail ont permis d'optimiser la qualité la séparation des deux phases afin de concentrer le CO₂ dans la phase aqueuse. Nous présenterons dans ce travail l'influence de la quantité d'eau initiale sur la composition des phases liquides après séparation.

Dans un deuxième temps nous nous intéresserons à la spéciation dans les différentes phases afin de pouvoir identifier les quantités de CO₂ absorbées dans chaque phase ainsi que la nature des espèces chimiques en présence. Pour cela une étude par spectroscopie IR sera présentée, permettant d'identifier et de quantifier la présence des ions carbonates dans les deux phases.

Enfin, une étude préliminaire de la désorption du CO₂ sera présentée. Pour cela, une étude de l'absorption à 40°C en fonction du temps a été réalisée, ainsi qu'une étude de la désorption à 90°C. pour cela, les spectres infrarouge de la solution ont été mesurés à différents temps, et la quantité de carbonate identifiée dans la solution nous donne une indication sur la vitesse à laquelle le CO₂ désorbe de la solution. Les premiers résultats obtenus montrent une désorption de plus de 90% du gaz absorbé après 40 minutes à une température de 90°C.

Ce travail est réalisé grâce soutien financier apporté par le programme CATALPA du PEPR SPLEEN pour la décarbonation de l'industrie (ANR-22-PESP-0007), et par l'Université Clermont-Auvergne (Financement Thèse UCA de J. Castaneda Corzo)

RÉFÉRENCES

O. Longeras, A. Gautier, K. Ballerat-Busserolles, J.-M. Andanson, Tuning critical solution temperature for CO₂ capture by aqueous solution of amine, *Journal of Molecular Liquids* 343 (2021) 117628. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117628>.

L. Raynal, P.-A. Bouillon, A. Gomez, P. Broutin, From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 742–752. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.008>.

Y. Shen, C. Jiang, S. Zhang, J. Chen, L. Wang, J. Chen, Biphasic solvent for CO₂ capture: Amine property-performance and heat duty relationship, *Applied Energy* 230 (2018) 726–733. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.005> (15)

MOTS-CLES DU THEME

procédés de ruptures ; économie d'énergie ;

MOTS-CLES LIBRES

Captage du CO₂ ; nouveaux solvants absorbants ; caractéristaion physicochimique ; spéciation

Mise en œuvre de matériaux adsorbants composites extrudés à base de MOF pour la séparation CO₂-CH₄

Tahriri ROZAINI^{1,2}, Denys GREKOV¹, Azmi BUSTAM² et Pascaline PRÉ¹

¹ Département Systèmes Énergétiques et Environnement, IMT Atlantique, GEPEA UMR CNRS 6144, France

² Centre of research in ionic liquids (CORIL), Universiti Teknologi Petronas, Malaisie

muhamad-tahriri.bin-rozaini@imt-atlantique.fr

RESUME

HKUST-1 est l'un des MOFs fréquemment étudiés comme adsorbant pour la séparation CO₂/CH₄ compte tenu de sa disponibilité commerciale et de grande capacité d'adsorption vis-à-vis du CO₂ (Ye, S *et al.* en 2013). Néanmoins, les voies de synthèse actuelles mises en œuvre à l'échelle industrielle conduisent à l'obtention de poudres cristallines auxquelles des post-traitements de mise en forme sont nécessaires. La mise en forme de HKUST-1 par extrusion en utilisant deux liants thermoplastiques : TPU, (thermoplastic polyurethane) et PLA (polylactic acid) au caractère hydrophobe a été vérifié, dans le but de fabriquer un adsorbant avec une bonne tenue mécanique et une stabilité à l'humidité améliorée en vue de sa mise en œuvre dans un procédé de séparation CO₂/CH₄.

HKUST-1 en poudre a été mélangé avec 10 % en masse de PLA ou TPU, suivi par l'extrusion du mélange pour produire des composites, désignés respectivement HKUST-1/PLA et HKUST-1/TPU (Fig. 1). La caractérisation par DRX, MEB et ATG a confirmé la préservation de la structure cristalline du MOF (Fig. 1), ainsi que l'absence de dégradation thermique des composites. Les mesures d'isothermes d'adsorption CO₂/CH₄ jusqu'à 10 bars à 298 K (Fig. 1) mettent en évidence une augmentation des capacités d'adsorption en CO₂ et CH₄ des deux composites, de l'ordre de 16-30% par rapport au HKUST-1. La prédiction par le modèle IAST des équilibres de co-adsorption pour un mélange équimolaire CO₂/CH₄ à 298 K a permis d'évaluer leur sélectivité dans une gamme de pression jusqu'à 10 bar, et de la comparer à celle de la zéolite de référence 13X (Cavenati, S *et al.* en 2004). La sélectivité des composites est légèrement dégradée par rapport à l'adsorbant HKUST-1 pur (Fig. 1). Elles restent cependant d'un ordre de grandeur en deçà de celles de la zéolite de référence 13X.

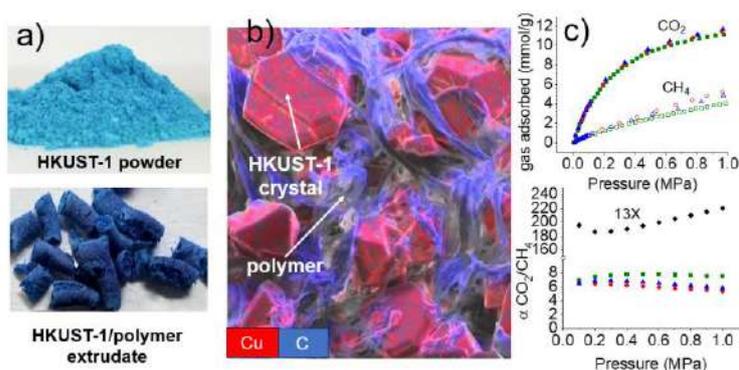


Fig. 1. (a) poudre de cristaux HKUST-1 et granulats composite obtenu après extrusion (b) Image MEB-EDX du composite HKUST-1-polymère (c) Sélectivité CO₂/CH₄ pour HKUST-1 (vert), HKUST-1/PLA (rouge) et HKUST-1/TPU (bleu) et zéolite 13X (noir)

HKUST-1 est connue pour sa sensibilité à l'humidité qui diminue sa capacité d'adsorption. L'étude de la stabilité des matériaux composites en conditions humides montre que l'adjonction du TPU confère au composite un caractère hydrophobe qui améliore sa résistance à sa dégradation en présence d'eau. Après un stockage prolongé des matériaux en conditions humides, HKUST-1/TPU et HKUST-1/PLA présentent respectivement des diminutions de 10% et 25% des capacités d'adsorption de CO₂, contre 54% pour le HKUST-1 pur.

Une simulation du procédé de séparation par adsorption modulée en pression (PSA) appliquée à un mélange équimolaire CO_2/CH_4 représentatif de la composition d'un biogaz, a été réalisée à l'aide du logiciel gPROMS, en prenant en compte les propriétés d'équilibre mesurées pour le matériau adsorbant composite. Le modèle a été développé à partir de la simulation du cycle de Skarstrom d'une unité de taille industrielle, comportant deux colonnes adiabatiques, contenant un volume d'adsorbant de 3.6 m^3 pour un débit d'alimentation $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ de 0.07 kg/s à 298 K . Les valeurs hautes et basses de pression appliquées ont été définies à partir de la capacité maximale de travail de l'adsorbant mesurée à l'équilibre. Celle-ci permet d'opérer la désorption à pression atmosphérique sans requérir au vide, énergétiquement coûteux. L'optimisation des paramètres du cycle amène la production d'un raffinat enrichi en CH_4 avec une pureté supérieure à 99%, mais associé à un taux de récupération très faible en méthane, inférieur à 2%. Afin d'améliorer les performances de l'unité PSA, une étape supplémentaire d'égalisation de pression a été introduite (cycle EP) dans le cycle. Pour maintenir une production continue, l'unité doit alors être opérée avec 4 colonnes (Fig. 2). Dans ces conditions, les taux de récupération en CH_4 peuvent alors être significativement améliorés, jusqu'à 35%, mais restent cependant insuffisants par rapport aux spécifications de performances attendues de l'unité. La limitation des performances de l'unité est expliquée par la faible sélectivité de l'adsorbant HKUST-1.

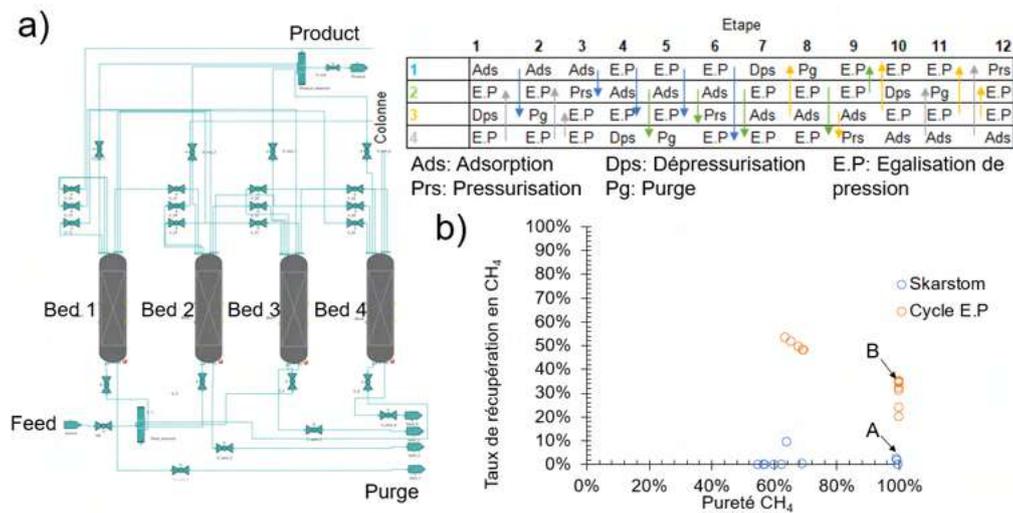


Fig. 2. (a) Schéma de l'unité à 4 colonnes simulée pour la séparation CO_2/CH_4 opérant un cycle EP (b) séquencement des étapes du cycle (c)

Pour conclure, cette étude montre qu'il est possible de formuler des adsorbants composites à base de MOF mis en forme de granulats grâce à l'extrusion de mélanges contenant de faible fraction en masse de polymère. Il est démontré que l'adjonction du liant polymère peut permettre de formuler des adsorbants moins dégradables en présence d'humidité. La simulation des performances du composite pour la séparation CO_2/CH_4 dans un procédé PSA montre qu'il est possible de produire du méthane enrichi avec une pureté de 99%, mais de faibles taux de récupération en CH_4 sont obtenus dus à la faible sélectivité de l'adsorbant. Afin de limiter les pertes en CH_4 , les travaux d'optimisation des conditions opératoires des cycles PSA sont poursuivis en considérant l'introduction d'étapes supplémentaires de recirculation des flux.

MOTS-CLES DU THEME

Carburant (gaz, liquide)

MOTS-CLES LIBRES

adsorption, matériaux composites, simulation, procédés PSA, biométhane

RÉFÉRENCES

Ye, S., Jiang, X., Ruan, L. W., Liu, B., Wang, Y. M., Zhu, J. F., & Qiu, L. G. (2013). Post-combustion CO_2 capture with the HKUST-1 and MIL-101 (Cr) metal-organic frameworks: Adsorption, separation and regeneration investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 191-197.

Cavenati, S., Grande, C. A., & Rodrigues, A. E. (2004). Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 1095-1101.

Captage du CO₂ de l'air ambiant par adsorption sur le matériau Lewatit VP OC 1065

Paul DE JOANNIS^{1,2}, Christophe CASTEL², Mohamed KANNICHE¹, Eric FAVRE², Guy DE WEIRELD³,
Nicolas HEYMANS³ et Olivier AUTHIER¹

¹EDF R&D, EDF, France

²LRGP-CNRS, Université de Lorraine, France

³Service de thermodynamique et physique mathématique, Université de Mons, Belgique

paul.de-joannis-de-verclos@edf.fr

RESUME

La transition énergétique vers des systèmes moins carbonés est un impératif mondial pour atteindre les objectifs climatiques en limitant le réchauffement planétaire à moins de 2°C. Pour cela, les technologies d'élimination du dioxyde de carbone (CDR : Carbon Dioxide Removal) sont identifiées comme des solutions indispensables pour atteindre la neutralité carbone à l'horizon 2050, en capturant le CO₂ pour un stockage permanent. Contrairement aux méthodes traditionnelles de captage en post-combustion, les CDR offrent la flexibilité nécessaire pour réduire les émissions de secteurs difficiles à décarboner, tels que l'aviation, l'agriculture et le transport maritime. Le captage direct du CO₂ dans l'air ambiant (DAC : Direct Air Capture) se profile comme une technologie émergente avec un potentiel estimé à 1 GtCO₂ par an d'ici 2050 dans le scénario Net-Zero de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA 2020). Actuellement, le DAC progresse grâce à des techniques d'absorption du CO₂ dans des solutions aqueuses avec régénération à haute température ainsi que d'adsorption sur un matériau solide, mais de nouvelles approches, telles que les procédés électrochimiques, les procédés membranaires et la cryogénie sont également développées.

Depuis environ une décennie, les technologies de captage direct de l'air (DAC) par adsorption connaissent un développement notable, initialement soutenues par les avancées de Climeworks en Suisse (Wurzbacher 2015; Gebald 2014) et de Global Thermostat aux États-Unis. Ces procédés offrent des avantages, tels que l'absence de solvants chimiques et d'émissions chimiques dans l'atmosphère. Ils permettent une régénération thermique des matériaux d'adsorption en Temperature Swing Adsorption (TSA) à une température relativement basse (< 100°C), qui peut être combinée à un vide primaire (Vacuum Swing Adsorption, VSA) typiquement autour de quelques centaines de mbar pour améliorer l'efficacité. Les innovations dans les matériaux d'adsorption, incluant les résines échangeuses d'ions ou les réseaux organométalliques (MOF), ainsi que dans leurs configurations (lits fixes, rotatifs, etc.), ouvrent des perspectives pour optimiser les performances et le contact gaz-solide. Néanmoins, ces procédés font face à des défis, notamment la sensibilité des matériaux d'adsorption aux substances présentes dans l'air, comme l'humidité, qui peut affecter leur efficacité. De plus, la pureté du CO₂ capté nécessite souvent un traitement supplémentaire via une unité de compression et de purification (CPU), en fonction de l'utilisation finale prévue pour le CO₂. Ces éléments soulignent l'importance de poursuivre les recherches pour améliorer la robustesse et l'efficacité des procédés DAC d'adsorption.

EDF R&D étudie les procédés d'adsorption DAC pour évaluer leurs performances et leurs besoins (matériaux et énergie) ainsi que les problématiques de montée en échelle. L'approche combine des études menées par la modélisation et la simulation dynamique via le logiciel Aspen Adsorption, ainsi que d'essais prévus au CO₂ Lab d'EDF au deuxième semestre 2024¹. L'objectif de cette étude est d'évaluer la mise à l'échelle, à l'aide d'Aspen Adsorption, d'un procédé DAC modulaire fonctionnant en VTSA et capable de capter 50 tCO₂/an, en mettant en œuvre une résine échangeuse d'ions commerciale (matériau Lewatit VP 1065 OC fourni par Lanxess) à l'état granulaire et disposée dans un lit fixe (Figure 1).

Les mesures d'isothermes d'adsorption et de désorption ont été réalisées dans une gamme de température entre 25 et 110°C et sous diverses pressions partielles pour le CO₂ et H₂O, seul et en mélange. Les modèles de Toth

¹ Se référer à l'abstract : S. Delgado et al. 2024. *EDF CO₂ Lab : un nouveau laboratoire d'étude du captage de CO₂ dans les fumées industrielles et dans l'air*

(CO₂) et de Guggenheim–Anderson–de-Boer (H₂O) sont appliqués pour représenter les isothermes. Ces mesures thermodynamiques sont complétées de courbes de percée, entre 10 et 40°C en atmosphère sèche et humide, pour comprendre la compétition entre les molécules de CO₂ et d'eau et évaluer la cinétique d'adsorption, en particulier le temps de cycle et la productivité (kgCO₂ captés par volume). Sur la base de ces résultats, les dimensions d'un module visant à capter 50 tCO₂/an sont estimées en simulant un cycle complet tenant compte des différentes phases d'adsorption, de chauffage, de purge, de désorption, de refroidissement et de repressurisation. Les bilans de matière et d'énergie réalisés permettent d'estimer la consommation énergétique du procédé, tant thermique (en GJ/tCO₂) qu'électrique (en MWh/tCO₂). Il ressort de l'étude que la consommation énergétique est significativement affectée par les pertes de charge dans le milieu granulaire, nécessitant une compensation par ventilation, ainsi que par la co-adsorption d'humidité et de CO₂, influençant grandement la consommation thermique. Finalement, des perspectives pour modifier la forme du matériau en vue de réduire les pertes de charge et d'intégrer le procédé pour réduire sa consommation thermique sont proposées.

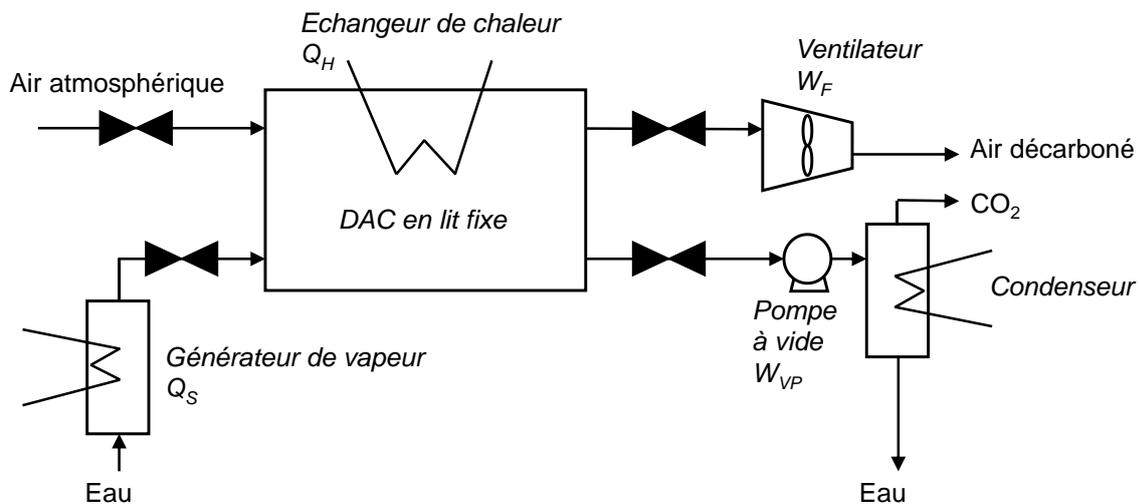


Fig. 1. Principe de l'adsorption DAC en lit fixe simulé dans le logiciel Aspen Adsorption

MOTS-CLES DU THEME

MOTS-CLES LIBRES

Direct Air Capture, Captage de CO₂, adsorption, perte de charge, Lewatit VP OC 1065

RÉFÉRENCES

- Gebald, Christoph. 2014. « Development of Amine-Functionalized Adsorbent for Carbon Dioxide Capture from Atmospheric Air ». Doctoral Thesis, ETH Zurich. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010171623>.
- IEA. 2020. « Net Zero Emissions by 2050 Scenario (NZE) – Global Energy and Climate Model – Analysis ». IEA. 2020. <https://www.iea.org/reports/global-energy-and-climate-model/net-zero-emissions-by-2050-scenario-nze>.
- Wurzbacher, Jan A. 2015. « Development of a Temperature-Vacuum Swing Process for CO₂ Capture from Ambient Air ». Doctoral Thesis, ETH Zurich. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010432423>.

Simulations et validation à l'échelle du laboratoire d'un pilote laboratoire VPSA de capture du CO₂ à l'aide d'un MOF à l'aluminium avec des gaz de combustion secs et humides

Arnaud HENROTIN¹, Nicolas HEYMANS¹, Jose CASABAN² et Guy DE WEIRELD¹

¹*Service de Thermodynamique et Physique Mathématiques, Université de Mons, Belgique*

²*MOF Technologies Ltd, United Kingdom*

Guy.DEWEIRELD@umons.ac.be

RÉSUMÉ

La production d'électricité et les industries à forte intensité en carbone sont aujourd'hui responsables d'une partie importante des émissions anthropiques de CO₂ (de l'ordre de 50 %) dans l'atmosphère, contribuant ainsi majoritairement au réchauffement climatique. La réduction de ces émissions de CO₂ est donc primordiale. La capture du CO₂ et sa séquestration ou son utilisation est, à côté des stratégies d'utilisation de ressources renouvelables, de l'électrification ou de l'augmentation de l'efficacité énergétique des procédés, une technologie clef pour réduire rapidement les émissions jusqu'à une émission zéro nette d'ici 2050, et ainsi, de diminuer voire supprimer l'empreinte carbone de secteurs industriels énergivores ainsi que des secteurs émetteurs de CO₂ de par leur procédé (cimenterie, acier, chimie, pétrochimie, ...). Le procédé d'absorption-régénération à base d'amines, qui est la technologie de référence et la seule mature, présente plusieurs inconvénients tels que des consommations énergétiques élevées, la dégradation et la toxicité des solvants utilisés, ... Parmi les différentes technologies de séparation, l'adsorption est l'une des plus prometteuses en raison de la réduction potentielle de l'énergie nécessaire à la capture du CO₂, du coût et de l'impact environnemental de cette technique par rapport à l'absorption dans un solvant à base d'amines. De nouveaux matériaux sont développés pour améliorer les performances de ce processus de séparation. Parmi ceux-ci, les « Metal Organic Frameworks » (MOFs) semblent très prometteurs pour la séparation et la purification des gaz. Cependant, les performances de ces matériaux hybrides dans les technologies de capture du CO₂ n'ont pas encore été complètement évaluées et d'importants développements sont encore nécessaires pour implémenter les processus d'adsorption à grande échelle dans des conditions industrielles réelles. En particulier, la présence d'eau dans les gaz de combustion est un problème dans les processus d'adsorption, en raison de la réduction drastique des performances de certains matériaux hydrophiles (zéolithe 13X, Mg-MOF-74, ...), nécessitant le développement de matériaux résistants à l'eau qui ne perdent pas leur capacité d'adsorption du CO₂ en conditions humides, et la prise en compte de la vapeur d'eau dans les simulations et les tests expérimentaux.

Le projet H2020-MOF4AIR (<https://www.mof4air.eu/>) vise à développer et promouvoir l'utilisation des MOFs pour la capture du CO₂ dans les secteurs de l'énergie et de l'industrie. Le projet a démarré en juillet 2019 ; 14 partenaires sont impliqués dans le projet, pour développer le processus de capture du CO₂ avec des MOFs depuis la synthèse du matériau jusqu'à une échelle pilote industrielle (capture 0.5 t_{CO2}/jour). Le projet se terminera en juin 2024 et a permis de développer avec succès de nouveaux matériaux pour la capture du CO₂ par adsorption, qui ont été testés sur un pilote VPSA à l'échelle du laboratoire, et sur trois pilotes industriels différents.

Plusieurs MOFs ont été étudiés pour être utilisés dans un procédé « Vacuum Pressure Swing Adsorption » (VPSA). Le MIL-160 (Al) (Cadiau, A. en 2015 et Damasceno, D. en 2017) a été sélectionné après évaluations à petite échelle prouvant sa capacité à conserver ses propriétés de capture du CO₂ dans des conditions réelles (présence d'impuretés telles que l'eau, les NO_x, le SO₂). La production de ce MOF a été portée à l'échelle de 50 kg et mise en forme en pellets de 2 mm par extrusion. Les performances d'adsorption ont été évaluées par des isothermes d'adsorption de CO₂ et de N₂ en corps purs et des mesures de courbes de percée avec le mélange CO₂/N₂ (15/85), ne présentant aucune perte de propriétés en raison de l'augmentation de l'échelle de production de l'échantillon. En outre, les isothermes d'adsorption et les courbes de percée

réalisées dans des conditions humides (jusqu'à 4 % d'humidité relative) montrent une perte limitée de la capacité de CO₂ (-6 %) et un temps de percée similaire.

Ce matériau a été testé dans un pilote VPSA à 3 colonnes à l'échelle laboratoire effectuant un cycle à 6 étapes (Khurana et Farooq en 2016) composé de (i) une étape d'adsorption, (ii) un rinçage avec du CO₂, (iii) une évacuation à co-courant, (iv) une évacuation à contre-courant, (v) une purge avec de l'azote, (vi) une pressurisation avec le gaz traité. Le pilote est composé de trois colonnes de 1,1 litre (rapport L/D de 4,3) et est conçu pour traiter un flux de 0,5 à 1,5 Nm³/h contenant un mélange sec ou humide de CO₂/N₂. Ce pilote VPSA est entièrement instrumenté, ce qui permet d'enregistrer la température, la pression, le débit, les concentrations de CO₂ et de H₂O dans les différentes sections de l'unité. Le pilote est également capable d'effectuer d'autres configurations de cycle telles que le cycle de Skarstrom.

Le MIL-160(AI) a d'abord été testé dans des conditions sèches sur le pilote VPSA avec un gaz de combustion synthétique contenant un mélange 15/85 de CO₂/N₂ à 1 Nm³/h. Cinq variables ont été testées au moyen d'un plan d'expériences : temps d'adsorption [100-230 s], temps de purge [40-150 s], temps d'évacuation à contre-courant [20-40 s] et pression [0,4-0,6 bar], et débit de purge [0,1-0,3 Nm³/h]. La pression d'adsorption a été fixée à 2 bars et la pression d'évacuation à contre-courant à 0,1 bar pour toutes les expériences. Dans ces conditions, une pureté expérimentale de 90,1 % et une récupération de 92,7 % ont été obtenues. Le pilote VPSA a été simulé avec le logiciel Aspen Adsorption® à l'aide d'un modèle d'écoulement piston à dispersion axiale, d'un modèle « Linear driving force » (LDF), de IAST pour la co-adsorption et d'un bilan thermique complet. Le modèle de simulation a été validé avec les résultats expérimentaux, montrant une erreur moyenne de 1,8 % pour la pureté et de 3,6 % pour la récupération. Le modèle de simulation a ensuite été utilisé pour trouver des conditions expérimentales donnant une pureté et une récupération supérieures à 95 %. D'autres concentrations de CO₂ à l'entrée ont également été étudiées avec le modèle pour évaluer l'efficacité de l'unité avec des concentrations plus faibles.

Les performances du MIL-160(AI) dans des conditions humides ont également été évaluées avec une méthodologie similaire. Des isothermes d'adsorption d'eau ont été réalisées sur le matériau en plus des courbes de percée avec le mélange CO₂/N₂/H₂O. La récupération et la pureté obtenues avec le procédé ont été déterminées avec le même plan d'expériences en utilisant un débit de 1 Nm³/h avec un mélange CO₂/N₂ 15/85 et une humidité relative de 0,1 à 4% à 20°C pour représenter la sortie d'une unité de déshydratation. Les résultats obtenus ont été comparés aux conditions sèches, montrant une diminution des performances due à la réduction de la capacité de travail de l'adsorbant. Le modèle de simulation a été adapté pour prendre en compte l'eau et a été validé avec les résultats expérimentaux. Comme pour les conditions sèches, le modèle a été utilisé pour explorer d'autres conditions afin d'optimiser l'unité.

MOTS-CLES DU THEME

modélisation, simulation procédés, environnement, procédés de ruptures : économie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES

Capture de CO₂; VPSA; MOF; Étude paramétrique; Unité pilote;

RÉFÉRENCES

- Cadiau et al., "Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 32, pp. 4775–4780, Aug. 2015.
- D. Damasceno Borges et al., "Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal–Organic Framework MIL-160," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 48, pp. 26822–26832, Dec. 2017.
- M. Khurana and S. Farooq, "Simulation and optimization of a 6-step dual-reflux VSA cycle for post-combustion CO₂ capture," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 152, pp. 507–515, 2016.

Captage du CO₂ par procédé TSA assisté par énergie solaire

Souraya OSMAN¹, Rémi GAUTIER¹, Ugo PELAY¹, Daniel BOUGEARD¹ et Mikel LETURIA²

¹CERI Energie Environnement, IMT Nord Europe, université de Lille, France

²Laboratoire TIMR, Université Technologique de Compiègne - ESCOM, France

souraya.osman@imt-nord-europe.fr

RESUME

Le dernier rapport scientifique du GIEC (Gulev S. K. et al., 2021) établit que la majorité de l'augmentation du forçage radiatif effectif sur Terre est due aux émissions de CO₂ d'origine humaine. La capture du CO₂ est une des solutions envisagées pour limiter son impact sur l'environnement mais les procédés mis en œuvre sont connus comme étant particulièrement énergivores. On distingue globalement deux approches pour capturer le CO₂ : l'une consistant directement à le capturer dans l'atmosphère à l'aide des technologies de type DAC (*Direct Air Capture*), la seconde concerne le captage « à la source », directement au niveau des émissions industrielles, pouvant être réalisée avant ou après l'étape de combustion. Dans le cas du traitement postcombustion, l'une des solutions existantes est l'utilisation du procédé « PSA » ou « TSA » qui va permettre le captage du CO₂ par adsorption

Notre étude se focalise sur les procédés de capture à cycles modulés en température (TSA, ou *Temperature-Swing Adsorption*), où des étapes d'adsorption et désorption alternent avec des étapes de refroidissement et chauffage. Les technologies existantes utilisent le plus souvent des échangeurs intégrés dans les colonnes de séparation et dont la puissance de fonctionnement constitue une part importante de la consommation énergétique de ces procédés. Différentes solutions peuvent être proposées pour réduire la consommation énergétique, comme optimiser une géométrie d'échangeur tel que proposer dans Chen X et al., 2023. L'objectif de cette étude est d'investiguer les capacités d'un système de chauffage provenant d'un capteur solaire pour favoriser l'étape de désorption des colonnes TSA. Le matériau d'intérêt est la zéolithe 13X-APG qui est abondamment référencée dans la littérature. Les propriétés thermo-physiques et de sorption du matériau utilisé dans cette étude sont tirées de Wang L. et al., 2012.

L'étude est menée à l'aide de simulations numériques CFD 3D (logiciel *Star-CCM+*) afin de pouvoir identifier les gradients de concentration et de température dans le milieu poreux. Le code de calcul est basé sur les développements de Gautier, R et al. 2018 a) et b), utilisant l'équation LDF (*Linear Driving Force*) pour la modélisation de la cinétique de transfert. Les modèles ont été validés à partir des courbes de percée obtenues par Wang L. et al. en 2012, voir la Fig. 2 a).

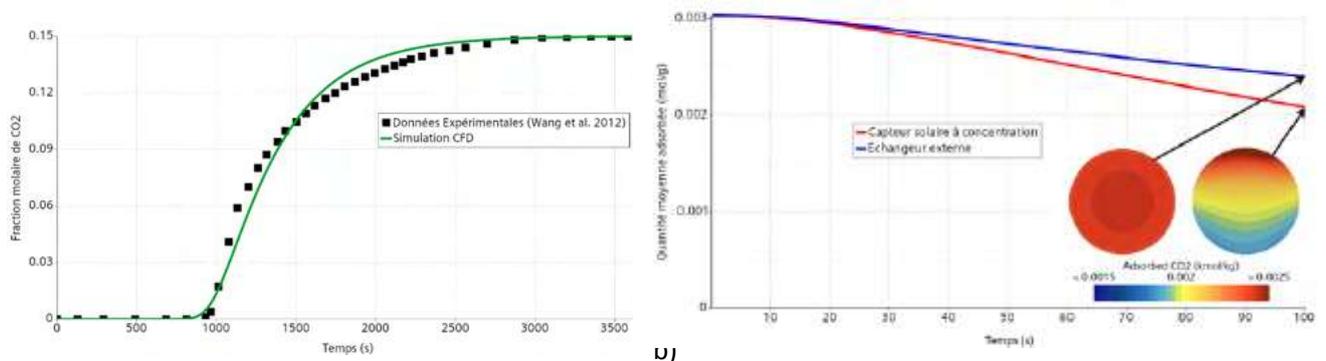


Fig. 2. a) Validation de la courbe de percée avec les données de Wang et al., 2012, et b) évolution temporelle de la quantité adsorbée en fonction du temps et plans de coupe à $t=100s$ au milieu de la colonne.

Dans ces simulations, la pression est maintenue constante ($p=p_{atm}$) en sortie de colonne tandis que l'entrée est modélisée par une paroi adiabatique. La condition initiale correspond à l'équilibre d'un mélange 15%/85% de CO₂/N₂ à pression atmosphérique. Le procédé intégrant le capteur solaire concentré est comparé à un échangeur de chaleur plus conventionnel, où de l'huile chauffée à 363°K s'écoule dans un espace annulaire

de 5mm autour de la colonne adsorbante. On observe que la cinétique globale de désorption est assez similaire durant les 30 premières secondes, Fig. 2 b). A partir de cet instant, on observe une cinétique plus élevée pour le procédé solaire avec environ 0.025 mmol/g.s contre 0.015 mmol/g.s pour le procédé à échangeur externe. Les plans de coupe effectués à 100s au milieu de la colonne montrent que la quantité adsorbée est plus homogène pour l'échangeur externe que pour le procédé utilisant le capteur solaire, où les zones de faible concentration correspondent à des zones associées à des flux thermiques élevés.

En conclusion, l'intégration d'un capteur solaire se trouve être plus efficace pour favoriser les étapes de désorption tout en réduisant la consommation énergétique. Des investigations supplémentaires doivent être menées pour déterminer l'impact sur l'ensemble du cycle TSA des gradients de concentration adsorbés observés dans l'étape de chauffage/désorption.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, nouvelles énergies, procédés de ruptures : économie d'énergie.

MOTS-CLES LIBRES

Capture de CO₂, Adsorption, Solaire Concentré, Computational Fluid Dynamics.

REFERENCES

Gulev, S. K., Thorne, P. W., Ahn, J., Dentener, F. J., Domingues, C. M., Gerland, S., ... & Hawkins, E. (2021). Changing state of the climate system.

Chen, X., Wang, J., Ren, T., Li, Z., Du, T., Lu, X., ... & Li, G. K. (2023). Novel exchanger type vacuum temperature swing adsorption for post-combustion CO₂ capture: Process design and plant demonstration. *Separation and Purification Technology*, 308, 122837.

Wang, L., Liu, Z., Li, P., Yu, J., & Rodrigues, A. E. (2012). Experimental and modeling investigation on post-combustion carbon dioxide capture using zeolite 13X-APG by hybrid VTSA process. *Chemical Engineering Journal*, 197, 151-161.

Gautier, R., Dbouk, T., Campesi, M. A., Hamon, L., Harion, J. L., & Pre, P. (2018). Pressure-swing-adsorption of gaseous mixture in isotropic porous medium: Transient 3D modeling and validation. *Chemical Engineering Journal*, 348, 1049-1062.

Gautier, R., Dbouk, T., Harion, J. L., Hamon, L., & Pre, P. (2018). Pressure-swing-adsorption of gaseous mixture in isotropic porous medium: Numerical sensitivity analysis in CFD. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 314-326.

Conception d'un réacteur de capture de CO₂ atmosphérique autour de matériaux innovants de type MOFs

Amandine CADIAU¹, Thomas HAUSSAIRE², Matthieu PROUST², Pascal MARTIN², Ibrahim ABATCHA² et Christophe PROUST^{2,3}

¹*Stathmos, France*

²*TIMR, Université de technologie de Compiègne, ESCOM, France*

³*INERIS, IDE-EMEX, France*

amandine.cadiou@stathmos.earth

RESUME

Afin d'atteindre la neutralité carbone en 2050 il sera nécessaire d'éliminer chaque année 10 milliards de tonnes de CO₂ de notre atmosphère. Pour cela le GIEC recense tout un panorama de solutions parmi lesquelles se trouve la capture du CO₂ atmosphérique associé au stockage (DAC+S pour Direct Air Capture+ Storage). Cette solution technologique de DAC est encore à un stade de développement peu avancé puisque le plus grand démonstrateur existant n'est capable de capturer que 4000TCO₂/an alors que l'objectif est de piéger 1 milliard de tonnes par cette voie en 2050. En effet, les difficultés sont multiples : la première concerne la concentration du CO₂ dans l'air qui est d'environ 430ppm : il est donc indispensable que les matériaux utilisés soient extrêmement sélectifs, la seconde est relative à la quantité d'énergie nécessaire : il est impératif qu'elle soit très faible et d'origine renouvelable pour l'électricité et/ou issue de chaleur fatale pour l'énergie thermique, enfin la troisième concerne le déploiement qui doit être rapide ce qui implique une industrialisation simple à mettre en œuvre avec des produits robustes .

Afin de répondre à l'ensemble de ces problématiques, nous avons choisi d'utiliser des matériaux innovants qui sont des MOF (metal-organic-framework) ultramicroporeux (Fig. 1 gauche) montrant une sélectivité quasi infinie (Iast CO₂/N₂ =601) et possédant des chaleurs d'adsorption comprises entre 45-56kJ/mol. Cette combinaison de tamis moléculaire et du mécanisme de physisorption en font des candidats idéaux pour le DAC. Afin de démontrer la pertinence de ces matériaux en conditions réelles nous avons imaginé et conçu un réacteur de capture de CO₂ atmosphérique (Fig. 1 droite). Après avoir détaillé notre procédé, nous présenterons notre méthodologie et les résultats obtenus. Nous concluons en proposant les perspectives de développement notamment d'un prototype capable de capturer et générer un flux de CO₂ continu en sortie.

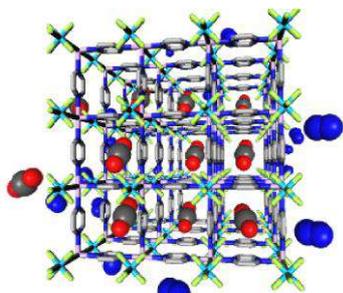


Fig. 1. Gauche : Structure d'un des MOF sélectionné comportant des molécules de CO₂ piégées dans ces tunnels et les molécules d'azote de pouvant pas y accéder (C=gris, N= bleu, O= rouge, F= vert) ; droite : photo du réacteur imaginé et conçu pour la capture de CO₂ atmosphérique.

MOTS-CLES DU THEME

Procédé de rupture, écosystème industriel,

MOTS-CLES LIBRES

DAC(Direct Air Capture), MOF (Metal-Organic-Framework),

RÉFÉRENCES

Cadiau, A.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M., A metal-organic framework-based splitter for separating propylene from propane. *Science* **2016**, 353 (6295), 137-140.

Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Cadiau, A.; Adil, K.; Shekhah, O.; Shkurenko, A.; Barbour, L. J.; Eddaoudi, M., A Fine-Tuned Fluorinated MOF Addresses the Needs for Trace CO₂ Removal and Air Capture Using Physisorption. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138 (29), 9301-9307.

International Energy Agency (IEA), Direct Air Capture A key technology for net zero, report, **2022**

Adaptation d'un pilote de fonctionnalisation de surface des papiers pour la fonctionnalisation d'une anode de batterie

Julie LUNEAU¹, Céline MARTIN¹, Raphaël PASSAS¹ et Florian LE GALLIC²

¹ LGP2, France

² Recherche et Développement, Kadant, France

julie.luneau@grenoble-inp.fr

RESUME

La transition énergétique est aujourd'hui une préoccupation mondiale. En effet, le pétrole étant une ressource de plus en plus rare et très émettrice de gaz à effet de serre, un bouleversement de la production, du stockage et de la consommation de l'énergie est un enjeu majeur pour notre société. Dans ce contexte, l'union européenne a renforcé le règlement (UE) 2019/631 qui interdit la vente de voiture neuve à émission direct de CO₂ à partir de 2035 par le journal officiel de l'union européenne en 2023. Ainsi, en 2023, en France, la vente de voiture électrique et hybride a augmenté de 16,2 % par rapport à 2022 et cette hausse est de +26,3 % pour les voitures électriques seules par la plateforme automobile. De plus, dans un objectif de souveraineté industrielle, le gouvernement français veut soutenir des projets de réindustrialisation afin de construire les industries du futur.

Dans les batteries lithium-ion (Fig. 1.), les porteurs de charge sont les ions lithium (Li⁺). Les collecteurs de courant utilisés sont des films de cuivre à l'anode et d'aluminium à la cathode. La matière active est du graphite à l'anode et un composé inorganique complexe à base d'ion lithium à la cathode. Des additifs et des liants sont ajoutés pour permettre la bonne conduction des ions et améliorer la cohésion. Les encres ainsi formulées sont déposées par un procédé de fonctionnalisation de surface de type "slot die". Dans le domaine papetier, ce procédé est largement utilisé et maîtrisé et de nombreux travaux de recherche ont été menés afin de réduire les défauts de surface ou encore la formation de plis par Le Gallic, F en 2022.

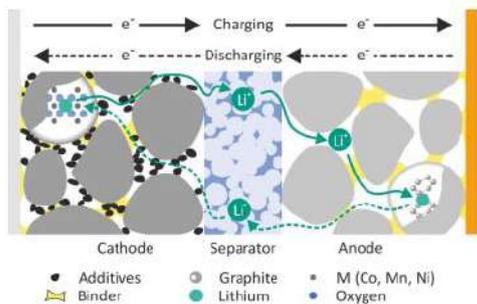


Fig. 1. Schéma d'une batterie lithium ion par Schmitt,M en 2015.



Fig. 2. Pilote de fonctionnalisation des papiers LGP2

L'objectif de cette étude, focalisée sur la fabrication de l'anode, est de faire l'analogie entre les phénomènes d'hydro-expansion des matériaux fibreux et les phénomènes liés à la dilatation thermique des bandes de cuivre. Les fonctionnalisations de surface des deux types de substrats, papier de référence et bande de cuivre, seront réalisées sur le pilote bobine/bobine RK Coater (Fig. 2.). Ce pilote est équipé d'un sécheur infra-rouge (IR) d'une puissance totale de 2,5 kW et de deux sècheurs à air chaud qui peuvent souffler de l'air jusqu'à 200°C à un débit de 370 m³.h⁻¹. Le procédé de couchage "slot die" va être installé car il permet un meilleur contrôle de l'épaisseur de l'encre déposée par rapport au système déjà présents. Il est également plus facile de s'adapter à la rhéologie de l'encre avec le procédé "slot die".

Tout d’abord, il faut caractériser ces deux matériaux en termes de propriétés thermiques, mécaniques et de surface. Le grammage, l’épaisseur, la masse volumique apparente et les modules de Young sens marche et sens travers montrent des différences significatives entre les deux matériaux (Tableau 1).

Tableau 1. Module d’Young du film de cuivre et du papier dans les deux sens des matériaux.

	Grammage ($g.m^{-2}$)	Epaisseur (μm)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	ESM (GPa)	EST (GPa)
Cuivre	71,93	37,65	8,72	94,51	91,69
Papier	41,03	8,33	1,09	11,07	5,94

La qualité du couchage dépend de la rugosité, de la tension de surface du liquide enduit et de l’énergie de surface du substrat. Sans surprise, les deux matériaux ont des caractéristiques de surface très différentes. Il faut noter que les deux faces de la bande de cuivre montrent également des différences (Tableau 2) et il faudra donc ajuster les paramètres machine ou de l’encre afin d’avoir un dépôt identique sur les deux faces.

Tableau 2. Energie de surface du film de cuivre et du papier.

Composante	Face A du cuivre	Face B du cuivre	Papier
Polaire ($mN.m^{-1}$)	51,17	24,87	7,73
Dispersive ($mN.m^{-1}$)	0,14	4,09	25,00
Energie de surface ($mN.m^{-1}$)	51,31	28,96	32,73

Le papier est un matériau hydrophile. Il subit donc une hygro expansion lors de sa fonctionnalisation et un retrait lors du séchage. Ce n’est pas le cas du cuivre qui, en revanche, a une conductivité thermique très élevée ($500 W.m^{-1}.K^{-1}$). Ainsi lorsqu’il est chauffé et mis sous tension, sa dilatation thermique peut entraîner l’apparition de défauts.

Une étude des champs de déformation de l’électrode en lien avec les phénomènes thermiques, entre $18^{\circ}C$ et $150^{\circ}C$ va être réalisée par imagerie optique et traitement des images via le logiciel 7D. Cette étude permettra de faire une analogie entre l’hygro-expansion du papier et la dilatation thermique du cuivre et d’apporter des réglages sur la tension de bande.

Afin de fonctionnaliser le film de cuivre, des préconisations de modifications du pilote sont proposées comme de revoir le système de gestion de contrôle de tension de bande ou encore la recalibration des capteurs de températures en lien avec l’émissivité du cuivre.

MOTS-CLES DU THEME

Stockage et transport – Nouvelles énergies – Optimisation énergétique.

MOTS-CLÉS LIBRES

Batteries électrique, Fonctionnalisation de surface, Papier, Anode.

RÉFÉRENCES

European Parliament. EU ban on sale of new petrol and diesel cars from 2035 explained.url: <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20221019STO44572/eu-ban-on-sale-of-new-petrol-and-diesel-carsfrom-2035-explained>. [consulté le 2 février 2024].

Plateforme automobile. Marché automobile - PFA. url : <https://pfa-auto.fr/marche-automobile/>. [consulté le 2 février 2024].

Le Gallic Florian, *Understanding of the wrinkles formation during the coating functionalization of lightweight fibrous material : a multiscale approach*, PhD thesis. Université Grenoble Alpes, 2022.

Schmitt Marcell, *Slot die coating of lithium-ion battery electrodes*, PhD thesis. Karl-sruher Institut für Technologie (KIT), 2015.

Cellules photoélectrochimiques pour la production d'Hydrogène vert : impact du procédé de fabrication des matériaux

Angela MARAGNO¹, Muriel MATHERON², Vincent ARTERO³ et Sophie CHARTON¹

¹ISEC/DMRC, CEA/DES, France

²LITEN/DTCH, CEA/DES, France

³IRIG/LCBM, CEA/DRF, France

sophie.charton@cea.fr

RESUME

La production à grande échelle des matériaux photocatalytiques envisagés dans les cellules photoélectrochimiques (PEC) pour la production d'hydrogène est possiblement responsable de la perte de performances entre les preuves de concept testées en laboratoire (à petite échelle et sous ensoleillement contrôlé) et les dispositifs extrapolés, plus représentatifs des futures cellules commerciales. Cette étude apporte une première contribution à l'impact du procédé de fabrication des photo-électrodes sur leurs performances.

L'étude porte sur le BiVO_4 , considéré comme l'un des absorbeurs de lumière visible les plus prometteurs parmi les semi-conducteurs à base d'oxyde métallique utilisés pour la conversion de l'énergie solaire et la séparation électrochimique de l'eau dans les PEC. Deux méthodes de préparation, transposables à grandes échelles : l'électrodéposition et le spin-coating, ont été mises en œuvre pour réaliser des dépôts d'épaisseur et de texture différentes et mesurer l'impact de ces paramètres sur l'absorption et la conversion de la lumière en courant.

Les caractérisations expérimentales ont été complétées par des simulations optiques, afin de mieux comprendre le rôle de la texturation de la surface sur les performances.

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide), optimisation énergétique-nouvelles énergies, procédés de ruptures : économie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES

BiVO4, photoanodes, rugosité, texturation, simulations optiques

Décarbonation et écologie industrielle : cas d'une chaîne logistique de chaleur fatale basée sur l'exploitation de systèmes thermochimiques de stockage et de production de chaleur/froid

Gilles HETREUX^{1,2}

¹Laboratoire de Génie Chimique, CNRS, INPT, France

²EMESYS Conseil, France

gilles.hetreux@toulouse-inp.fr

RESUME

En France, la chaleur reste produite à 80 % à partir d'énergies fossiles, génératrices de CO₂. Quant à la production de froid, elle s'appuie principalement sur l'utilisation de machines électriques, souvent énergivores. Exploiter des technologies alternatives pour produire cette énergie thermique (chaud/froid) est donc un levier important pour lutter contre le dérèglement climatique, mais aussi pour limiter l'impact financier des fluctuations du coût des énergies (fossile/électrique) sur les entreprises. Dans ce contexte, l'incitation des acteurs économiques et politiques à introduire les énergies renouvelables dans le mix énergétique et à valoriser la chaleur fatale (*EnR&R*), a fait émerger de nombreux systèmes innovants. Parmi les technologies proposées, l'exploitation de systèmes thermochimiques basés sur des cycles d'absorption/désorption (figure 1) semble prometteuse (Weber et al, 2008), (Mehari et al, 2020). En effet, sous certaines conditions :

- ces procédés permettent de récupérer la chaleur fatale industrielle et la stocker sous forme d'un potentiel chimique via un couple sorbant/réfrigérant liquide, avec une forte densité énergétique. Sous cette forme, l'énergie peut alors être conservée sur de longues durées, sans perte énergétique.
- par ailleurs, si les composés chimiques sont stockés en container-citernes, alors l'énergie peut être transportée sur des distances dépassant celles habituellement préconisée pour les réseaux de chaleur.
- enfin, la chaleur fatale récupérée peut être redistribuée par ce procédé, soit sous forme de chaleur, soit convertie en froid.

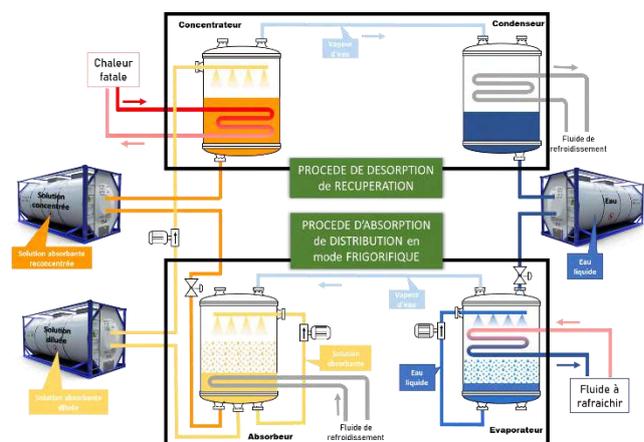


Fig. 1. Exemple de machine à absorption en mode stockage et production de froid

Par conséquent, cette technologie qui offre simultanément quatre fonctions importantes (*récupération, stockage, conversion et transport*) apparaît comme une solution flexible et adaptée pour valoriser la chaleur fatale et assurer l'adéquation spatio-temporelle entre production et besoins énergétiques des consommateurs. De ce constat est né l'idée directrice de ces travaux visant à exploiter ces unités au sein d'un réseau logistique multi-sources et multi-puits, à l'échelle d'un territoire dans une démarche d'*écologie industrielle*.

Dans nos précédents travaux, une première réponse à la *décarbonation* des sites industriels a été apportée par la *valorisation en interne* de la chaleur fatale, en activant notamment les leviers de l'*efficacité énergétique* via l'analyse *pinçement* (ou *Pinch*) et la synthèse/remodelage de réseaux d'échangeurs de chaleur (Hétreux et al, 2018) via l'outil *RREFlex*. Ici, il s'agit d'une *valorisation en externe* visant à substituer partiellement ou complètement la chaleur générée par des combustibles fossiles. Toutefois, si une telle infrastructure présente de nombreux intérêts d'ordre opérationnel et environnemental, la viabilité technico-économique d'une telle solution doit être évaluée. Pour cela, une suite d'outils numériques de modélisation/simulation/optimisation nommée *e-HeatPlanner* a été développée afin de répondre aux verrous reportés sur la figure 2.

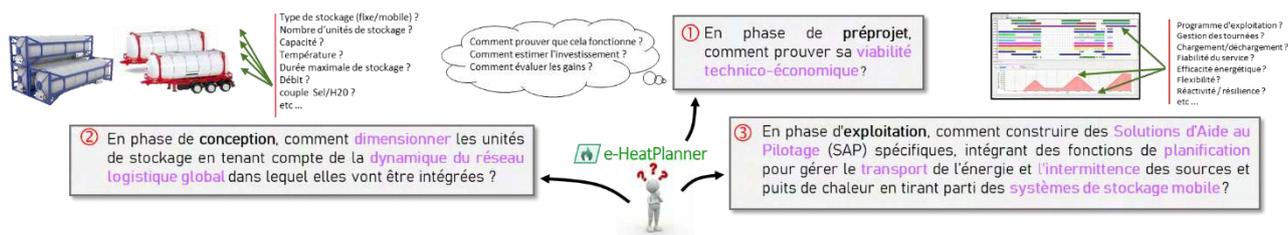


Fig. 2. Enjeux et objectifs des outils numériques développés dans **e-HeatPlanner**

L'étude d'un tel système étant multi-échelle, différents modèles numériques ont été construits au sein de **e-HeatPlanner** selon le niveau d'analyse considéré et la finalité visée. Dans cette communication, le focus est fait sur le module de *simulation dynamique hybride* (Perret et al, 2004) du procédé d'absorption simple effet. S'appuyant sur des systèmes d'Equations Différentielles Algébriques avec gestion d'événements, ces modèles permettent d'analyser le comportement dynamique de la machine soumise à la variabilité des sources de chaleur et des besoins en chaud/froid. Ses performances sont ainsi évaluées précisément (temps de mise en régime, COP, puissance/températures de fonctionnement, procédures de démarrage/arrêt, solubilité, etc.) selon la taille de l'unité (*scale-up*) et le couple de sorption ($\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$) choisi sur la base d'un compromis *propriétés thermodynamiques/coût*. Les résultats obtenus à ce niveau sont utilisés pour le paramétrage des modèles d'optimisation (programmes linéaires mixtes) développés, d'une part à l'échelle locale d'un producteur de chaleur fatale (*optimisation de la fourniture électrique/thermique locale*) et d'autre part, à l'échelle du territoire dans lequel le réseau de distribution d'énergie est implanté (*gestion des tournées et des stocks de solutions diluées/concentrées*). La figure 3 montre un exemple de réseau constitué d'Unités de Valorisation Energétique (incinérateurs de déchets) et de consommateurs plus ou moins éloignés (serres maraichères, piscines, entrepôts frigorifiques, data center, etc.).

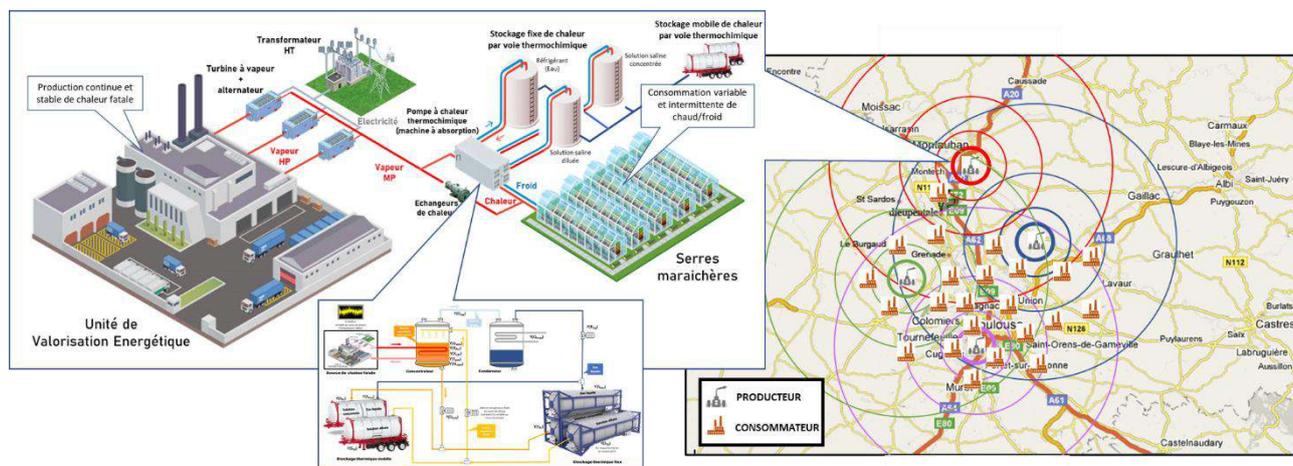


Fig. 3. Vue multi-échelle de la chaîne logistique de valorisation de la chaleur fatale

MOTS-CLES DU THEME **TRANSITION ENERGETIQUE ET INDUSTRIELLE**

Stockage et transport, Procédés de rupture, Optimisation énergétique, Production locale, régionale

MOTS-CLES LIBRES

Chaleur fatale, Procédé d'absorption, Simulation dynamique hybride, Réseau logistique, logiciels

REFERENCES

- Hétreux G., Thery R., Payet L., 2018, *Projet RREFLEX : outil logiciel dédié à la synthèse de réseaux d'échangeurs de chaleur flexibles*, Rapport Projet ADEME-TOTAL, www.ademe.fr/mediatheque
- Mehari A., Xu Z.Y., Wang R.Z., 2020, *Thermal energy storage using absorption cycle and system : a comprehensive review*, Energy Conversion and Management, 206, 112482
- Perret J., Hétreux G., Le Lann J.M., 2004, *Integration of an object formalism within a hybrid dynamic simulation environment*, Control Engineering Practice, Elsevier, vol. 12, Issue 10, pp 1211-1223
- Weber R., Dorer V., 2008, *Long-term heat storage with NaOH*, Vaccum, 82,708-716

Développement de fonctionnalisation d'internes structurés pour la distillation réactive catalytique thermiquement intégrée : impact sur le transfert thermique

Antonio CAIAIA, Régis PHILIPPE , Clémence NIKITINE, Laura REYES, Guillaume AUBERT, Frédéric BORNETTE, Youssef SWESI et Pascal FONGARLAND

CP2M, UMR 5128, CNRS, Université Claude-Bernard Lyon 1, CPE-Lyon, France

aca@lgpc.cpe.fr

RESUME

La distillation est un procédé largement utilisé dans l'industrie, représentant jusqu'à 41% de la consommation énergétique dans les domaines pétrochimique et chimique¹. Dans l'objectif d'améliorer son efficacité énergétique, le principe de la colonne de distillation thermiquement intégrée (HIDiC) a vu le jour dans les années 50-70, permettant de gagner jusqu'à 60% d'énergie par rapport aux colonnes conventionnelles. Contrairement à la distillation conventionnelle, où la zone d'épuisement (ZEP) et la zone d'enrichissement (ZEN) sont réparties dans la même colonne, ces deux zones sont séparées physiquement dans une colonne de type HDiC² ; la zone ZEN servant de source de chaleur pour la ZEP.

Néanmoins, la mise en application industrielle de cette technologie est freinée en raison de coûts élevés. L'amélioration des performances de séparation est donc indispensable et c'est pourquoi de nouvelles générations d'internes structurés, appelés POCS (Periodic Open Cellular Structures) et conçus éventuellement par impression 3D, ont été développés. Ils permettent ainsi d'intensifier le transfert de matière et de chaleur radiale, tout en essayant de maximiser la mouillabilité du garnissage et de minimiser les pertes de charges ou des risques d'engorgement^{3,4}. Enfin, l'intégration de réactions pendant la séparation (i.e. la distillation réactive) permet d'une part d'améliorer le rendement de réactions équilibrées (comme les réactions d'estérification) et d'autre part de minimiser le nombre d'opérations unitaires. Alors que l'on trouve des unités de distillation réactive au niveau industriel, la partie réaction est faite en milieu homogène avec des catalyseurs sous formes de sels qui posent des problèmes environnementaux. Supporter ces catalyseurs sur le garnissage est donc indispensable pour développer des colonnes de type HIDiC pour de la distillation réactive (catalytique).

Dans le cadre du projet ANR SEDRE en partenariat avec le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) et la société Processium, l'objectif de ce travail consiste à évaluer l'impact de la présence d'un coating de catalyseur de garnissages structurés innovants développés spécifiquement pour l'approche HIDiC par le LGC, sur le transfert thermique en écoulement gaz-liquide à contre-courant analogue aux conditions de distillation. Il a aussi pour ambition de caractériser plus finement le transfert thermique radial et axial en fonction des propriétés géométriques de différents types de POCS (depuis des mousses métalliques à porosité ouverte jusqu'à des structures inédites développées par le LGC).

Dans un premier temps, une méthode de dépôt de catalyseur par dip-coating a été mise au point afin de fonctionnaliser les garnissages structurés pour des tailles d'internes compris entre 3 et 8 cm de diamètre. Le catalyseur utilisé est de type $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ dont ses capacités catalytiques ont été évaluées dans des travaux antérieurs au CP2M (ref Laura) dans lesquels des mousses à base d'Aluminium avaient été fonctionnalisées avec des épaisseurs de coating allant jusqu'à plusieurs centaines de microns. Le protocole consiste à d'abord tremper la pièce dans la solution contenant une suspension de particule de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ broyée ; puis souffler les excédents de solution à l'intérieur des cages de la structure et de traiter la pièce par calcination à 500 °C sous air. Cette dernière étape permet de synthétiser le film solide. Une caractérisation du dépôt est ensuite réalisée par microscopie optique multi-focale et par balayage électronique. La tenue mécanique du dépôt est évaluée par l'application d'un bain ultrason durant plusieurs minutes. La reproductibilité des lots de $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ est vérifiée en dosant par dosage acido-basique des sites acides du matériau catalytique avant dépôt. La problématique de cette première partie est de pouvoir déposer suffisamment de catalyseur afin d'avoir une activité catalytique de l'interne significative en distillation réactive, tout en limitant l'impact négatif sur l'hydrodynamique et le transfert thermique.

Pour ce dernier aspect, un pilote dédié à la caractérisation des gradients de températures axiaux et radiaux en milieu gaz-liquide avait été développé au laboratoire et adapté pour cette étude afin de pouvoir mettre en œuvre un écoulement à contre-courant. Le principe consiste à créer des gradients en injectant à une température différente le gaz et/ou le liquide et de refroidir la paroi du tube contenant l'interne structuré. La hauteur de la colonne est d'1 m avec un diamètre interne de 5 cm. Elle est instrumentée par un ensemble de 49 thermocouples disposés sur 7 niveaux axiaux et 7 pour la dimension radiale. Un exemple de mesure de gradient de température est donné dans la Figure ci-dessous pour un écoulement monophasique phase gaz avec un interne type mousse métallique. Grâce à ces données et à partir d'un modèle thermique 2D pseudo-homogène, il est possible d'en extraire des paramètres tels que les conductivités thermiques effective dans le sens axial et radial, ainsi que le coefficient d'échange thermique pariétale, permettant d'estimer le coefficient d'échange global de chaleur. Différents paramètres sont actuellement étudiés comme le débit des différentes phases et leur ratio entre gaz/liquide, la nature de l'interne (mousse à porosité ouverte, cellule de Kelvin et structures optimisées par le LGC) ou bien la présence du coating de catalyseur. Ce travail devrait permettre aussi de mieux représenter l'échange thermique dans les réacteurs multiphasiques catalytiques en contre-courant dont la mise en œuvre s'apparente à la distillation avec des effets de vaporisation beaucoup moins prononcé.

MOTS-CLES LIBRES

Distillation réactive, objets structurés, transfert thermique, procédés intégrés

FIGURES

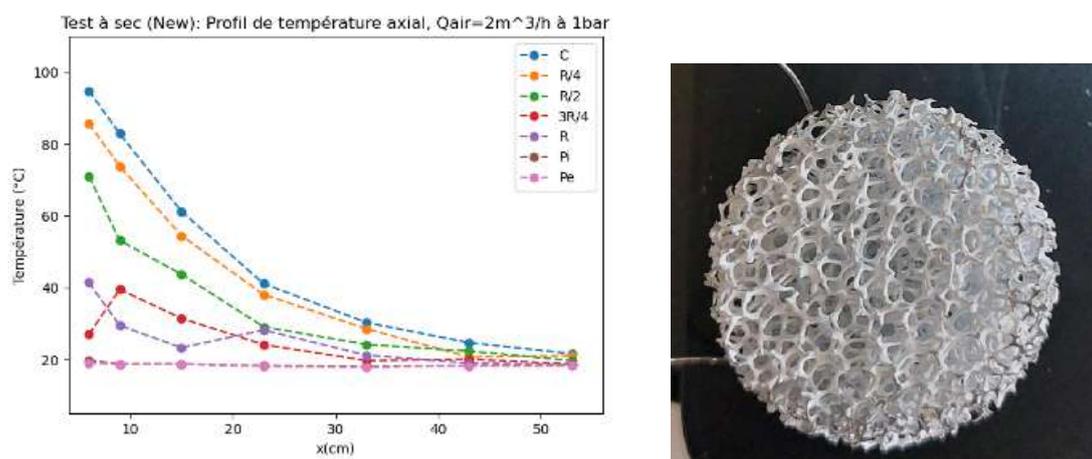


Fig. 1. (à gauche) : Exemple de gradient de température axiaux et radiaux mesurés pour une mousse métallique en monophasique gaz ascendant ; (à droite) : Mousse fonctionnalisée avec le $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$

RÉFÉRENCES

- [1] Olujic, Z.; Fakhri, F.; de Rijke, A.; de Graauw, J.; Jansens, P. J. Internal Heat Integration– the Key to an Energy-Conserving Distillation Column. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2003, 78 (2–3), 241–248. <https://doi.org/10.1002/jctb.761>.
- [2] Matsuda, K.; Iwakabe, K.; Nakaiwa, M. Recent Advances in Internally Heat-Integrated Distillation Columns (HIDiC) for Sustainable Development. *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* 2012, 45 (6), 363–372. <https://doi.org/10.1252/jcej.11we127>.
- [3] Lämmermann, M.; Horak, G.; Schwieger, W.; Freund, H. Periodic Open Cellular Structures (POCS) for Intensification of Multiphase Reactors: Liquid Holdup and Two-Phase Pressure Drop. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2018, 126, 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.027>.
- [4] Ambrosetti, M.; Groppi, G.; Schwieger, W.; Tronconi, E.; Freund, H. Packed Periodic Open Cellular Structures – an Option for the Intensification of Non-Adiabatic Catalytic Processes. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 2020, 155, 108057. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108057>.

Développement de modèles pour optimiser la lixiviation du nickel

Okechukwu Vincent DICKSON^{1,2}, Thomas DELEAU¹, Fabienne ESPITALIER¹, Christophe COQUELET^{1,3}, Antoine TARDY², Julien LOMBART², Fatima LACHAIZE²

¹IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302, RAPSODEE Centre, University of Toulouse

²Prony Resources, New Caledonia

³Mines Paris, PSL University, CTP Centre Thermodynamique des Procédés

okechukwu_vincent.dickson@mines-albi.fr

RESUME

Pour répondre à l'impératif d'un environnement durable, des recherches visent à développer une énergie propre, privilégiant la sobriété et délaissant les ressources fossiles. Il est devenu crucial d'explorer les sources alternatives, surtout renouvelables, pour réduire l'utilisation des combustibles fossiles, notamment dans la mobilité. Le marché des véhicules électriques, en pleine croissance, génère donc une demande croissante de batteries, intensifiant ainsi l'exploitation des ressources minières. Il s'avère que le nickel est un des éléments majeurs utilisés dans la production de la cathode qui est le composant principal de la batterie.

La lixiviation acide à pression atmosphérique (AAL) et haute pression (HPAL) du nickel à partir de minerai avec de l'acide sulfurique a largement été étudiée (McDonald & Whittington, 2008). La formation de croûtes sur les parois internes d'un autoclave est un problème majeur couramment rencontré dans les procédés de lixiviation lors de l'extraction du nickel des minerais latéritiques. Les recherches ont montré que la formation de croûtes contenant des minéraux tels que l'hématite, la kiesérite et l'alunite est attribuée à une sursaturation élevée de ces trois espèces à des endroits localisés de l'autoclave (Miller, 2019). La formation de cette croûte peut s'expliquer par de la nucléation primaire hétérogène et croissance de particules à la surface d'éléments présents dans l'autoclave ou par la sédimentation et croissance de particules dans des zones faiblement agitées (Whittington & Muir, 2000).

La Figure 1a illustre le processus industriel d'extraction hydrométallurgique du nickel. Des expériences préliminaires ont été menées en laboratoire à 265 °C et à une pression autogène de 50 bars en milieu acide (A/O¹ = 0.35) avec une teneur massique en solide de 26 % pendant 180 min en utilisant un minerai sec afin de simuler l'autoclave industriel (Figure 1b). Le taux de lixiviation du Ni est de l'ordre de 98 % dès 60 min. Cependant, au-delà de 60 min, une nouvelle population de particules plus petites (< 1 µm) apparaît comme le montre la figure 2a. Le déplacement du pic vers la gauche indiquant la formation de particules plus fines est attribué à la précipitation de minéraux.

Pour comprendre et prédire les phénomènes observés, un modèle de sursaturation qui prend en compte l'ensemble des réactions chimiques présentes a été développé dans les conditions opératoires de l'étude (Dickson et al., 2023). La Figure 2b présente des résultats obtenus concernant les rapports de sursaturation calculés pour trois espèces solides à partir des mesures ICP faites sur la phase liquide au cours de la lixiviation (Hématite, Kiesérite et Hydronium Alunite).

La suite du travail consiste à identifier les cinétiques de dissolution et de cristallisation intervenant durant la lixiviation du Nickel. Cette étape est très importante pour la planification et le contrôle du processus, pour s'assurer d'avoir une extraction correcte du nickel, pour maintenir les spécifications souhaitées du produit tout en contrôlant et minimisant la formation de croûte. Pour cela, un modèle prenant en compte la dissolution des solides initiaux contenu dans le minerai tels que la Goéthite FeOOH ou la Boehmite AlOOH ainsi que la cristallisation (nucléation et croissance) de solides tels que l'Hématite Fe₂O₃, la Kiesérite MgSO₄.H₂O ou l'Hydronium Alunite H₃O(Al)₃(SO₄)₂(OH)₆ est en cours de développement. Ce modèle vise à valider les hypothèses concernant les mécanismes en jeu, à identifier et à paramétrer les expressions cinétiques à partir des expériences menées avec le réacteur isotherme développé pour cette étude. Les paramètres cinétiques seront identifiés à partir de la résolution d'un système d'équations différentielles ordinaires comprenant les bilans de population par espèces solides qui cristallisent écrits sous forme de moments, des bilans de matières, et des bilans de lixiviation écrit par classe de taille et des expériences menées. La sous-saturation et la

¹ A/O représente le ratio massique entre l'acide sulfurique « A » et le minerai « O » (pour ore en anglais)

sursaturation de chaque espèce solide sont calculées à partir d'un modèle thermodynamique développé spécifiquement.

Mots-clés: Hydrométallurgie, lixiviation, cristallisation

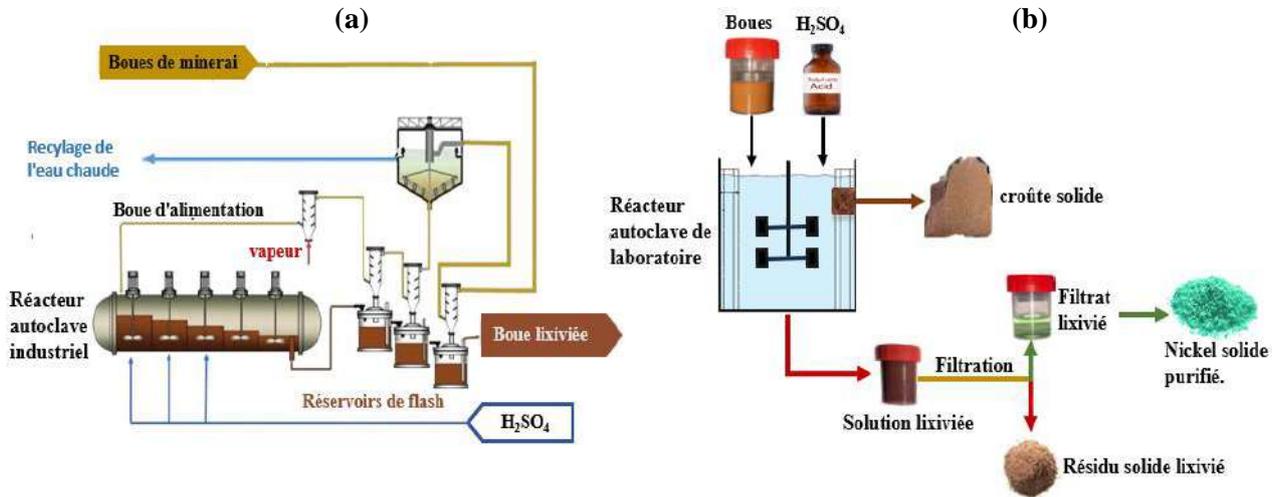


Fig. 1. Représentation schématique du processus de lixiviation (a) à l'échelle industrielle et (b) à l'échelle du laboratoire.

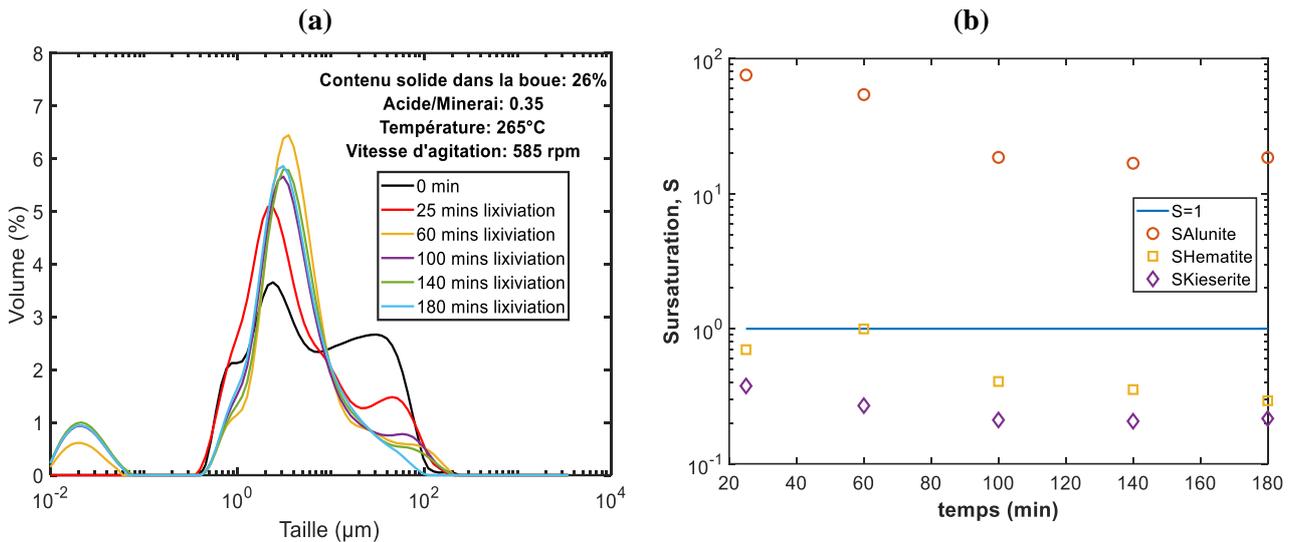


Fig. 2. (a) Distribution de la taille des particules de la boue lixiviée (25 - 180 minutes) (b) Rapport de sursaturation S calculé pour l'Hématite, la Kieserite et l'Hydronium Alunite, pH calculé variant de 1.5 à 2.5.

REFERENCES

- Dickson, O. V., Deleau, T., Coquelet, C., Espitalier, F., Lombart, J., Tardy, A., and Lachaize, F., 2023. Speciation and reaction equilibrium constant modelling of aqueous hydrometallurgical systems at elevated temperatures: A review. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 11, 100117. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2023.100117>.
- McDonald, R. G., and Whittington, B. I., 2008. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*, 91(1), 35–55. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.009>.
- Miller, M., 2019. The role of dynamic factors in autoclave scaling. *Nickel-Cobalt-Copper Conference*, ALTA, 24th Annual conference proceedings, Perth, Australia, 18-25 May 2019. pp 494–529.
- Whittington, B. I., and Muir, D., 2000. Pressure Acid Leaching of Nickel Laterites: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21(6), 527–599. <https://doi.org/10.1080/08827500008914177>.

Étude comparative des nanocomposites à base de Mg, Zn et Co obtenus par voie sonochimique et hydrothermale pour le stockage solide d'hydrogène

HARRAT Safia¹, SAHLI Mounir¹, SETTAR Abdelhakim², CHETEHOUNA Khaled² et LAMOOT Ludovic^{2,*}

¹Département de physique, Université des Frères Mentouri Constantine 1, Algérie

²INSA Centre Val de Loire, Université Orléans, PRISME EA 4229, F-18020 Bourges, France

*ludovic.lamoot@insa-cvl.fr

RESUME

Les nanocomposites ont suscité un intérêt considérable dans le domaine des nanotechnologies en raison de leurs propriétés uniques et de leurs diverses applications, notamment dans le domaine du stockage de l'hydrogène [1]. La synthèse de ces matériaux a fait l'objet d'une attention particulière, sachant que les propriétés du matériau final dépendent non seulement des propriétés individuelles de ses constituants, mais aussi de sa structure et des interactions entre ces constituants.

Dans la synthèse des nanocomposites et la recherche avancée, le choix du processus de préparation est essentiel pour définir les propriétés finales et les applications des matériaux synthétisés. Ces dernières années, les techniques sonochimiques et hydrothermales se sont imposées comme des procédés de synthèse d'une grande variété de matériaux en raison de leur capacité unique à contrôler la morphologie, la cristallinité et d'autres propriétés physicochimiques [1-4].

Dans ce travail, des nanocomposites à base de magnésium (Mg), de zinc (Zn) et de cobalt (Co) ont été synthétisés par voie sonochimique et hydrothermique, en faisant varier les fractions molaires de Mg et de Co afin d'observer leur effet sur les propriétés des matériaux nanostructurés obtenus. Les propriétés structurales et thermiques des nanocomposites ont été étudiées à l'aide de différentes techniques de caractérisation. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation de phases nanocomposites cristallines correspondant à l'oxyde de magnésium (MgO), à l'oxyde de zinc (ZnO) et à l'oxyde de cobalt (Co₃O₄) dans les échantillons préparés par les deux méthodes, ainsi que la phase Mg₇Zn₃ manifestée dans l'échantillon de base préparé par la méthode sonochimique, avec une convergence de la taille des cristallites entre les échantillons (Fig. 1).

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie des nanoparticules, révélant des nanoparticules de forme octaédrique avec différentes tailles moyennes pour les nanocomposites obtenus par la méthode sonochimique, tandis que la méthode hydrothermique a produit une morphologie fibreuse, des fibres de laine, avec une structure complexe caractérisée par leur nature fine, allongée et semblable à celle d'un cheveu. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a également été utilisée pour caractériser les échantillons, révélant la présence de différents groupes fonctionnels dans les nanocomposites. Finalement, Les mesures de la capacité thermique ont été utilisées pour étudier les propriétés thermiques des nanocomposites préparés.

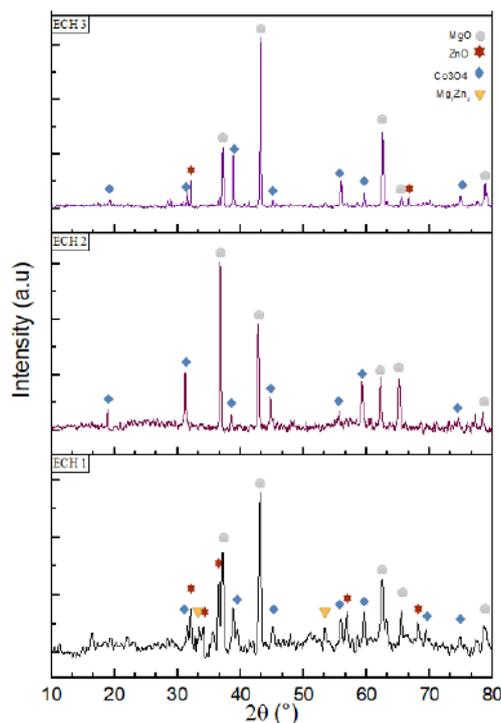


Fig. 1. Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons préparés par la méthode Sono

Les résultats de cette recherche montrent que la méthode de synthèse joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés des nanocomposites. Des facteurs tels que le temps d'agitation, la température de réaction, la température de calcination et les additifs se sont avérés avoir une influence significative sur les propriétés des échantillons. Cette étude fournit des indications précieuses sur l'adaptation des propriétés des nanocomposites en contrôlant les paramètres de synthèse et souligne l'importance de sélectionner la méthode appropriée pour obtenir les propriétés souhaitées dans les matériaux finaux pour les futures applications de stockage de l'hydrogène.

MOTS-CLÉS

Nanocomposites, Sonochimie, Hydrothermal, Hydrures métalliques, Stockage d'hydrogène

RÉFÉRENCES

- [1] N. A. Ali, N. H. Idris, M. F. M. Din, M. S. Yahya, and M. Ismail, "Nanoflakes MgNiO₂ synthesised via a simple hydrothermal method and its catalytic roles on the hydrogen sorption performance of MgH₂," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 796, pp. 279–286, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.048.
- [2] R. Kurahatti, A. Surendranathan, S. Kori, N. Singh, A. Kumar, and S. Srivastava, "Defence Applications of Polymer Nanocomposites," *DSJ*, vol. 60, no. 5, pp. 551–563, Jul. 2010, doi: 10.14429/dsj.60.578.
- [3] H. Gao, W. Cai, P. Shimpi, H.-J. Lin, and P.-X. Gao, "(La,Sr)CoO₃/ZnO nanofilm–nanorod diode arrays for photo-responsive moisture and humidity detection," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 27, p. 272002, Jun. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/27/272002.
- [4] A. E. Kandjani, M. F. Tabriz, and B. Pourabbas, "Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 3, pp. 645–654, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.04.005.

Etude des mécanismes de combustion des nuages de particules de biomasse et d'air

Mariam BATTIKH¹, Christophe PROUST^{2,3}, Jérôme DAUBECH³ et Rim BEN MOUSSA³

¹TIMR (Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable), Université de Technologie de Compiègne, France

²IDE-EMEX, INERIS, France

mariam.battikh @utc.fr

RESUME

L'un des défis de la transition vers une économie durable est d'être capable de produire l'énergie nécessaire de façon renouvelable. De nombreuses pistes sont explorées dont celles consistant à exploiter des résidus agricoles dans un contexte contraint de disponibilité cette ressource. Il s'agit dès lors de trouver les meilleures façons de les exploiter. Le CIRAD (Stover et al., 2019) propose d'utiliser des biomasses sèches presque tel quel dans des moteurs à combustion interne ce qui permet de minimiser les traitements amont et permet théoriquement un rendement énergétique et exergetique optimal.

On sait depuis longtemps maintenant que les processus de propagation des flammes dans les nuages de poudres de biomasse et d'air sont très comparables à ceux dans les prémélanges gazeux (Proust, 2006a) ou dans les brouillards d'hydrocarbures ce qui permet effectivement d'envisager un tel usage si on parvient à pulvériser assez finement la biomasse. Ce verrou a été levé par le CIRAD ce qui a permis des tests sur banc moteur. Cependant, les essais ont révélé que le rendement global reste faible (presque 50% de ce qui est attendu) même si des poudres extrêmement fines (micrométriques) sont employées. Il nous semble que ce résultat est à rapprocher d'une observation précédente (Proust, 2006b) selon laquelle les températures mesurées (Fig. 1) dans les gaz de combustion des flammes laminaires de poussières sont bien en dessous des valeurs théoriques ce qui indique une combustion incomplète sans que l'on sache pour l'heure l'expliquer.

L'objectif de cette étude est d'expliquer cela dans l'espoir de pouvoir améliorer les processus de combustion des nuages de poussières de biomasse dans l'air en vue par exemple d'applications moteur. Pour cela, un logiciel de simulation est en cours de développement, sur la base d'une logique « éléments discrets » précédemment mise au point pour ce type de configuration (ben Moussa, 2017), c'est-à-dire qui simule en détail les échanges de matières et d'énergie entre chaque particule et son environnement à l'intérieur du nuage (approche « méso-macro »). On a mis au point la simulation de ces échanges « méso » sur la base de la combustion d'une goutte isolée de produits purs (Fig. 2 : droite) tandis que la simulation des échanges « macro » a été réalisée sur la base de la propagation de la flamme dans un prémélange gazeux (Fig. 2: gauche). Après la phase de mise au point, le code sera appliqué à la propagation des flammes dans des nuages de particules d'amidon dans l'air. Des essais sont prévus notamment pour obtenir des données sur la gazéification de la poudre et sur la combustion d'une particule isolée.

Les résultats de ces travaux seront présentés.

MOTS-CLES DU THEME

Procédés de rupture, optimisation énergétique

MOTS-CLES LIBRES

Combustion des poudres, simulation

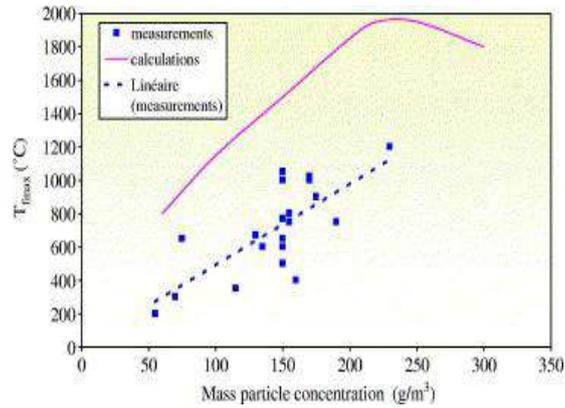


Fig. 1. Température théorique et mesurées de la flamme laminaire dans un nuage de particules d'amidon et d'air en fonction de la concentration (Proust, 2006b)

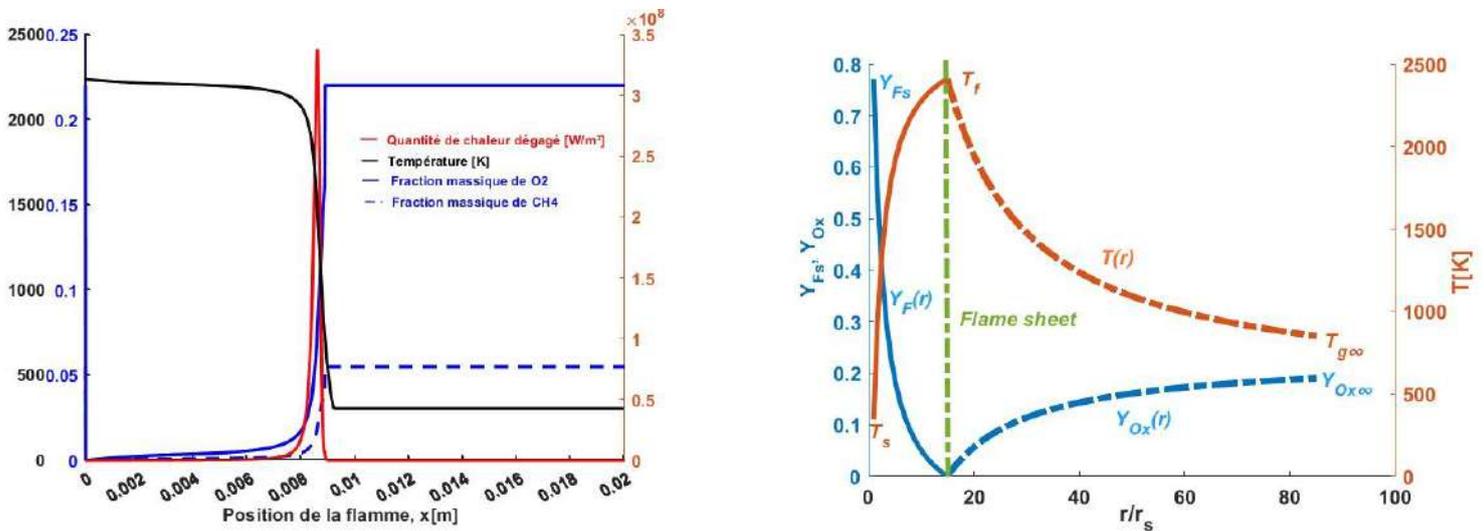


Fig. 2. Propagation d'une flamme de prémélange (méthane-air) dans l'air avec le code numérique développé dans ce travail (gauche), Simulation de la combustion d'une gouttelette de l'éthanol dans l'air (droite).

RÉFÉRENCES

Stover, L., Piriou, B., Caillol, C., Higelin, P., Proust, C., Rouau, X. and Vaïtilingon, G., 2019, Direct use of biomass powder in internal combustion engines. *Sustainable Energy and Fuels*, 3: 2763-2770

Proust, C., 2006a, A few fundamental aspects about ignition and flame propagation in dust cloud. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 19: 104-120

Proust, C., 2006b, Flame propagation and combustion in some dust air mixtures. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 19: 89-100

Ben Moussa R., *Etude de la contribution des échanges thermiques radiatifs aux processus de propagation des flammes de poussières : application aux explosions de poussières d'aluminium*, PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne-France, defended on 21st dec 2017

Etude thermodynamique des paires de fluides de travail pour un procédé de réfrigération par absorption

Alaa HAJLAOUI¹, Laurence RODIER¹, Jean-Michel ANDANSON¹ et Yohann COULIER¹

¹ICCF, SIGMA Clermont, CNRS, Université Clermont Auvergne, France

Alaa.hajlaoui@uca.fr

RESUME

Pour faire face aux problèmes environnementaux et à la demande croissante d'énergie liée à la réfrigération conventionnelle par compression de vapeur, la technologie de la réfrigération par absorption de vapeur est envisagée.

Elle a fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années et présente des avantages tels que l'utilisation de fluides de travail écologiques et requiert des énergies renouvelables ou de la chaleur résiduelle directement récupérée des processus industriels. Néanmoins, le cycle d'absorption de vapeur souffre de certaines limitations, notamment il présente un faible coefficient de performance (COP) ainsi que des problèmes technologiques liés aux fluides de travail utilisés (actuellement H₂O/LiBr ou NH₃/H₂O). De nombreuses recherches ont été menées pour améliorer le cycle de réfrigération par absorption, afin de le rendre plus compétitif par rapport au système de réfrigération conventionnel.

Pour promouvoir cette technologie, notre travail se concentre sur l'étude de nouvelles paires réfrigérant/absorbant d'origine naturelle. Afin de limiter l'impact sur l'environnement, le dioxyde de carbone (CO₂) a été choisi comme réfrigérant naturel et l'absorbant est un solvant biosourcé (SBS) à faible volatilité et à forte affinité pour le CO₂.

Dans cette étude, cinq SBS ont été étudiés, le cyrène (CYR), le propylène carbonate (PC), l'anisole (ANI), le γ -valérolactone (GVL) et le butyrate de butyle (B-BUT). Notre objectif principal est la détermination des propriétés thermodynamiques des différentes paires {CO₂+SBS} car elles ont un impact important sur le cycle d'absorption et donc sur les performances des machines de réfrigération par absorption. En effet, l'une des exigences fondamentales de ce processus de réfrigération est la bonne solubilité du réfrigérant dans le SBS associée à une faible énergie de régénération du solvant. Par conséquent, de nouvelles données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur et d'enthalpie de solution pour les systèmes sélectionnés ont été déterminées, à des températures allant de 283,15 K à 373,15 K et à des pressions comprises entre 0,5 et 4 MPa. Les données expérimentales disponibles pour ces systèmes {CO₂+SBS} ont été utilisées pour déterminer les paramètres d'interaction de modèles thermodynamiques capable d'évaluer le COP du procédé de réfrigération par absorption de vapeur.

MOTS-CLES DU THEME

Procédé de réfrigération par absorption, nouvelles paires de fluides de travail, données thermodynamiques

MOTS-CLES LIBRES

Dioxyde de carbone, absorbant biosourcé, modélisation thermodynamique

Hydrodeoxygenation of acetone and acetic acid as model molecules for pyrolysis bio-oil on Ni₂P catalyst synthesised by Slurry Impregnation Method

Pierre PREMIERAUTEUR¹, Marie DEUXIEMEAUTEUR² et Laurent TROISIEMEAUTEUR³

Alejandra CARRASCO DIAZ¹, L. ABDELOUAHED², N. BRODU³, V. MONTES⁴, J. WANG⁵, M. MIGNOT⁶, B. TAOUK⁷

¹Normandie Univ, INSA Rouen Normandie, UNIROUEN, LSPC-Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques, UR470

²Department of Organic and Inorganic Chemistry, University of Extremadura, Badajoz, Spain

³Normandie Université, INSA Rouen, UNIROUEN, CNRS, COBRA Laboratory, F-76000 Rouen, France
alejandra.carrasco_diaz@insa-rouen.fr

ABSTRACT

Energy problems are becoming increasingly acute with the continuous depletion of fossil fuels. To address this problem, energy infrastructure must be transformed from a state dominated by fossil fuels to one dominated by renewable energies. Biomass is a promising alternative, as it is a renewable resource for different sectors worldwide, with lignocellulosic biomass use of 20-25% by 2030¹. Biomass can be transformed into bio-oil by different processes; later on, it needs to be further refined to be used in combustion engines due to its high content of oxygenated compounds. Several methods have been investigated to improve both quality and efficiency of bio-oil utilisation, such as HDO, emulsification², hydrocracking² and hydrogen production by reforming. Among them, HDO can saturate more aromatic components and alkenes, in order to improve the calorific value of bio-oil by increasing the C/O and H/O ratios in organic compounds. HDO catalysts range from early conventional CoMo and NiMo₃ catalysts, to recently developed unconventional catalysts including supported noble and transition metals catalyst². Ni₂P catalysts demonstrated excellent resistance to sulfur-containing compounds in bio-oil and therefore considered as a promising catalyst for HDO reaction^{4,5}. Ni can promote selectivity towards HDO pathways and also possess both high efficiency and low-cost properties during the bio-oil upgrading process^{4,5}. Therefore, the main objective of this work is to investigate the effect of a new slurry-synthesised supported Ni₂P catalyst to study the catalytic hydrodeoxygenation of two typical components of pyrolysis bio-oils; acetone and acetic acid to obtain biofuels or value-added chemicals and also to better understand the pathways and mechanisms of the reactions involved during the hydrodeoxygenation of bio-oils.

The HDO of acetone and acetic acid was performed in a continuous reactor of 10 mm inner diameter and 300 mm length. A catalyst bed of 1 cm height was placed in the middle of the reactor. A weight of 0.43 g of 5% Ni₂P/HZSM is required for each run. Liquid products were analyzed by GC-MS (Clarus 580/SQ8S) system for identification, and another one equipped with the same medium polarity VF-1701-ms column (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm film thickness) and a flame ionization detector (GC-FID) to quantify the amounts of compounds in the liquid products using n-nonane as the internal standard. Gas products were analyzed by GC-TCD-FID equipped with ShinCarbon ST 100 120 column, a methanizer and a hydrogen generator.

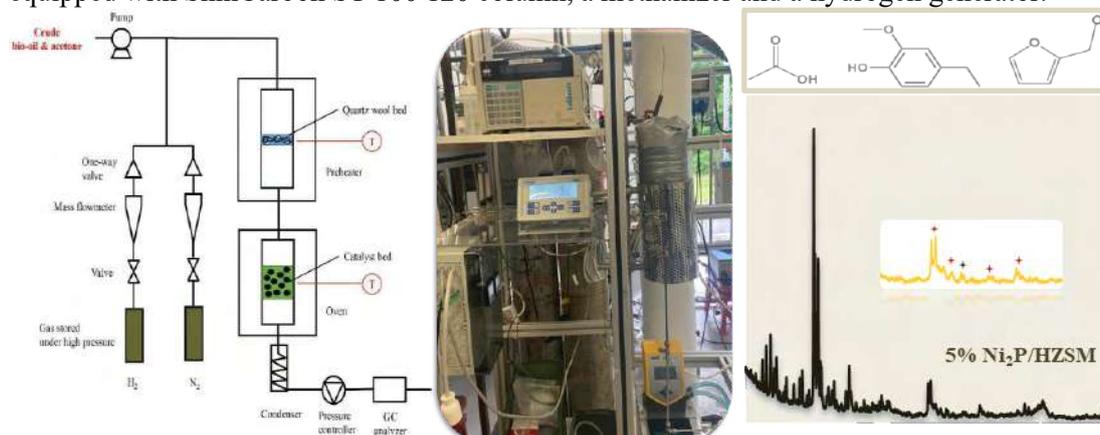


Figure 1 Scheme of continuous set-up for bio-oil HDO and model molecules

KEY WORDS

hydrodeoxygenation; catalyst; acetone; acetic acid; bio-oil; Ni₂P/HZSM.

RESULTS

Homemade nickel phosphide was prepared using the Slurry Impregnation Method. It was found that the active Ni₂P phase was successfully formed on the catalysts by XRD. The specific HDO results of model molecules with regard to the non-condensable products were presented in figure 2. The HDO catalytic tests showed that the reaction temperature has a pronounced effect on the conversion rate and the degree of deoxygenation (DOD) of acetone and acetic acid using 5% Ni₂P/HZSM-5 catalyst. Temperature and pressure (to be further analyzed) affected not only the conversion rate but also the selectivity of products. For acetone HDO, CO, CH₄, CO₂, C₂H₆, C₃H₆, and C₃H₈ were observed to be the dominant gas products and Aromatic hydrocarbons were obtained via a further aldol condensation between methyl isobutyl ketone and acetone molecules followed by dehydration and hydrogenation. For acetic acid HDO, the temperature and pressure mainly affected the decarboxylation, hydrogenation, and further decarbonylation associated with the release of CO, CH₄, and CO₂, this according to the results obtained by J. WANG on the HDO of acetone and acetic acid⁵ and others

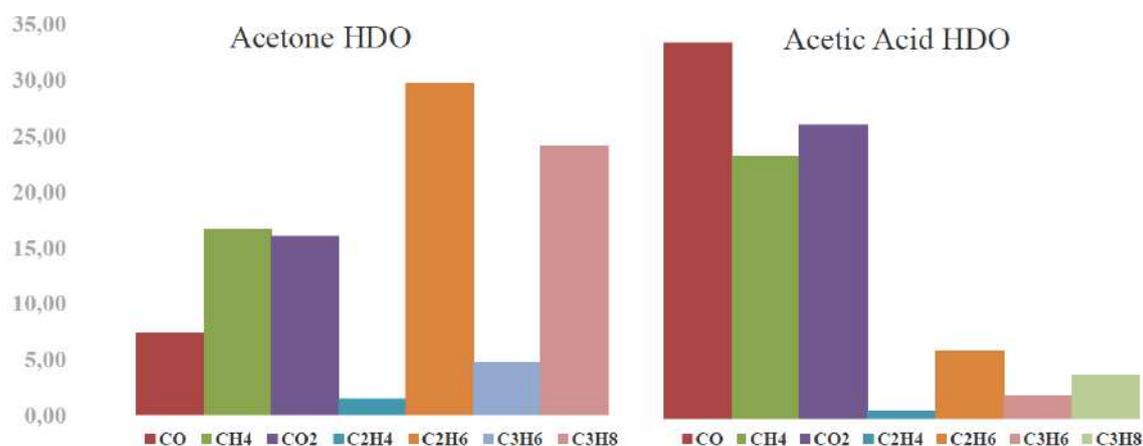


Figure 2 HDO gas-phase results for different model molecules with Ni₂P/HZSM^a

^aFixed condition: 0.43 g 5% Ni₂P/HZSM-5; 450 °C, 0.5 MPa, 0.05 ml/min; Right) acetone and Left) acetic acid, H₂: 40 ml/min, N₂: 10 ml/min, 90 min.

REFERENCES

- (1) Berenguer, A.; Bennett, J. A.; Hunns, J.; Moreno, I.; Coronado, J. M.; Lee, A. F.; Pizarro, P.; Wilson, K.; Serrano, D. P. Catalytic Hydrodeoxygenation of M-Cresol over Ni₂P/Hierarchical ZSM-5. *Catalysis Today* **2018**, *304*, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.032>.
- (2) Qu, L.; Jiang, X.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Song, G.; Wang, H.; Yuan, Y.; Chang, Y. A Review of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil: Model Compounds, Catalysts, and Equipment. *Green Chem.* **2021**, *23* (23), 9348–9376. <https://doi.org/10.1039/D1GC03183J>.
- (3) Yang, Y.; Gilbert, A.; Xu, C. (Charles). Hydrodeoxygenation of Bio-Crude in Supercritical Hexane with Sulfided CoMo and CoMoP Catalysts Supported on MgO: A Model Compound Study Using Phenol. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *360* (2), 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.027>.
- (4) Deliy, I. V.; Shamanaev, I. V.; Aleksandrov, P. V.; Gerasimov, E. Y.; Pakharukova, V. P.; Kodenev, E. G.; Yakovlev, I. V.; Lapina, O. B.; Bukhtiyarova, G. A. Support Effect on the Performance of Ni₂P Catalysts in the Hydrodeoxygenation of Methyl Palmitate. *Catalysts* **2018**, *8* (11), 515. <https://doi.org/10.3390/catal8110515>.
- (5) WANG, J. Catalytic hydro-deoxygenation of model molecules and bio-oil from biomass pyrolysis: comprehension of reaction pathways, Institut National des sciences appliquées, INSA Rouen, INSA Rouen, 2020.

ACKNOWLEDGMENT

This work is researched at the National Institute of Sciences Applied (INSA Rouen Normandy and Ministry of Higher Education, Science and Technology (MESCYT) Dominican Republic.), in collaboration with the University of Extremadura (fund from Junta de Extremadura IB20042 and TA18037)

Influence des propriétés texturales du biochar sur le craquage catalytique du toluène

Wadii ARAYEDH¹, Laurent VAN DE STEENE², Khashayar SALEH¹, Elias DAOUK^{1*}

¹Université de technologie de Compiègne, ESCOM, TIMR (Integrated Transformations of Renewable Matter), Centre de recherche Royallieu, France

²BioWooEB, Université de Montpellier, CIRAD, France

wadii.arayedh@utc.fr

RESUME

Le biochar est connu pour catalyser les réactions de craquage des goudrons de gazéification et permettre d'améliorer la qualité du gaz de synthèse. Les propriétés texturales des biochars, telles que la surface spécifique et la distribution de la taille des pores jouent un rôle majeur dans l'accomplissement de ces réactions. L'objectif de cette étude était d'une part de produire, par activation physique, des biochars avec des propriétés texturales différentes, puis d'autre part, de tester le rôle de ces différents biochars sur le craquage du toluène.

L'influence des conditions d'activation -taux de conversion et agent d'activation (H₂O et CO₂)- sur les propriétés texturales du biochar a d'abord été étudiée. Pendant l'activation nous avons suivi l'augmentation de la surface spécifique et la consommation de biochar afin de déterminer le taux d'activation optimum (autour de 30%) vis-à-vis de la surface totale développée, De plus, nous avons constaté que l'activation sous CO₂ à 900°C favorisait le développement d'une surface principalement microporeuse, alors que l'activation sous H₂O à 800°C favorisait en plus le développement de mésopores.

Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons montré que l'augmentation de la surface spécifique améliorait l'activité catalytique du biochar lors du craquage du toluène (Fig. 1). Par ailleurs, la distribution de la taille des pores joue un rôle majeur dans la désactivation des biochars et est notamment ralentie par la présence d'une partie mésoporeuse dans le biochar.

MOTS-CLES DU THEME

Valorisation, Carburants (gaz, liquide)

MOTS-CLES LIBRES

Biochar, activation physique, craquage catalytique

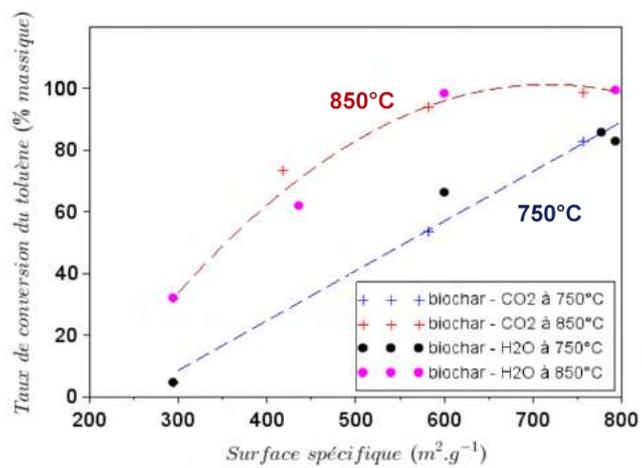


Fig. 1. Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la surface spécifique lors du craquage catalytique à 750°C et à 850°C

Is Anaerobic Digestion Energy Viable?

NAIT HMAD Lila.^{1,4*}, COLIN Arthur², TEREKHOVA Anastasia², BOISSONNADE Maël², DIOP Sette³,
BOUSSAADA Islam^{3,4} et TAIDI Behnam¹

¹ *University of Paris Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie de Procédés et Matériaux (LGPM), France*

² *University of Paris Saclay, CentraleSupélec, France*

³ *University of Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Inria, Laboratoires des Signaux et Systèmes (L2S), France*

⁴ *IPSA, Ivry-sur-Seine*

lila-amal.nait-hmad@centralesupelec.fr

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) is a process carried out by microorganisms where organic matter is converted into microbial biomass and biogas, the latter being composed of mainly methane and carbon dioxide. AD is increasingly deployed on farms in the context of renewable energy production. To be energetically viable, the quantity of energy obtained from the biologically generated methane must be greater than the energy used to produce it. Publicly available data was used to develop an Excel model as a tool to allow the energetic assessment of different AD operations.

This model takes into consideration annex operations such as the biomass gathering and transport to the AD reactor. The model was applied to three simulations. For the three simulations, the model showed yearly energy productivities of 5.60×10^5 Wh/ton of VS, 5.46×10^5 Wh/ton of VS and 5.22×10^5 Wh/ton of VS, respectively and initial investments of 1376.242 k€, 5252.622 k€ and 6028.656 k€. In the three cases, AD was, energy-wise and profitable, although the economic viability of an AD operation depends highly on local and national financial incentives. The tool allowed the determination of the optimal conditions in terms of size and location for any AD operation.

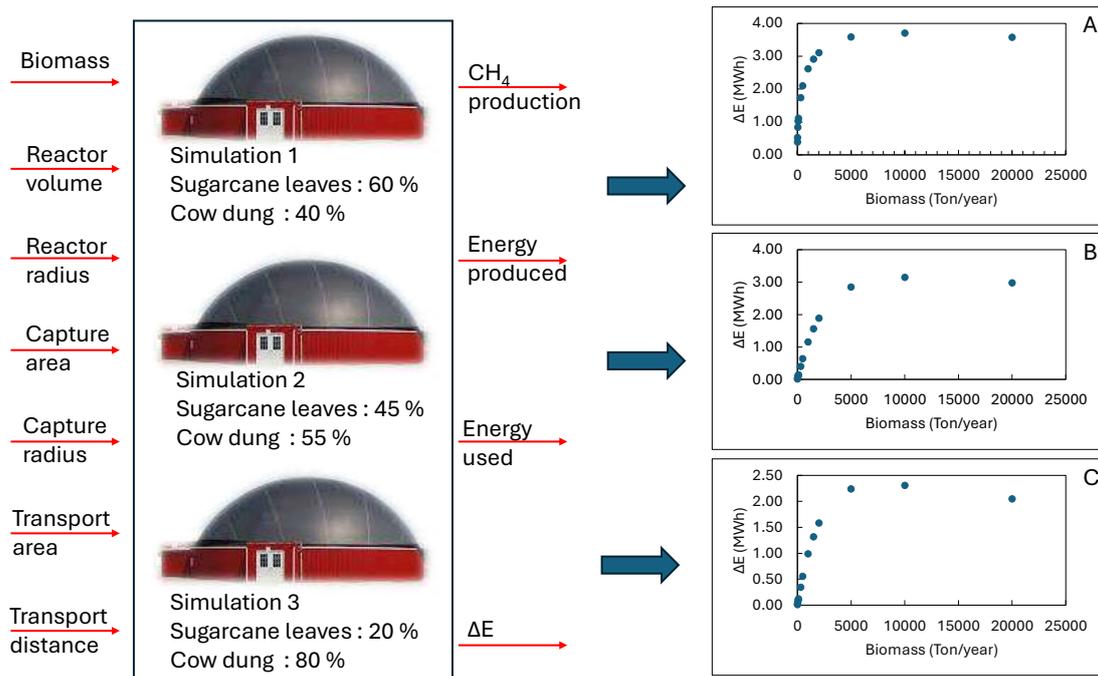
KEYWORDS OF THEME

Economic balance, energetic balance, anaerobic digestion.

KEYWORDS

Biogas, energetic viability, circular economy, renewable energy, sustainability.

FIGURES



Figures A, B and C : Simulations of biomass value above which systems are energy efficient.

Fig. 1. Graphical abstract.

Tables

Table 1. The input and output parameters for each scenario.

	Biomass	Reactor volume	Reactor radius	Capture area	Capture radius	Transport area	Transport distance	CH ₄ production	E _{produced}	E _{used}	ΔE
Simulation	$\frac{Ton}{year}$	m ³	m	Km ²	m	Km ²	Km	$\frac{m^3}{Tonne VS}$	Wh	Wh	
1	1,000	1,503	7.7	5.92×10^6	1,373	2.16	0.90	407	5.12×10^8	1.96×10^8	2.61
2	8,000	12,024	21.9	4.73×10^7	3,883	6.10	1.39	410	4.02×10^9	1.28×10^9	3.15
3	10,000	15030	24.5	5.92×10^7	4,341	6.82	1.47	413	4.84×10^9	2.09×10^9	2.31

REFERENCES

Xu, C., Wu, B., Zhao, P., Wang, Y., Yang, H., Mi, Y., Zhou, Y., Ma, T., Zhang, S., Wu, L., Chen, L., Zang, H., & Li, C. (2023). Biological saccharification coupled with anaerobic digestion using corn straw for sustainable methane production. *Bioresource Technology*, 367, 128277.

B Niya; K Yaakoubi; SE Azaroual; FZ Beraich; M Arouch; I Meftah Kadmiri. Anaerobic Digestion of Agricultural Waste Using Microbial Inocula: Performance and Characterization of Bacterial Communities Using 16S rRNA Sequencing Approach. *Energies* 16, 3300 (2023)

Mise en œuvre de pompes à chaleur pour l'intégration optimale des réacteurs dans les procédés : analyse énergétique, raisonnement à base de règles et optimisation

Noha-Lys SENOUSSAOUI¹, Raphaële THERY HETREUX¹ et Gilles HETREUX¹, Thierry LASUYE²

¹Département Procédés et Systèmes Industriels, Laboratoire de Génie Chimique, France

²Département Qualité Innovation, Vynova Mazingarbe, France

nohalys.senoussaoui@toulouse-inp.fr

RESUME

La décarbonation des procédés chimiques est cruciale face à la hausse continue des coûts énergétiques et aux défis environnementaux liés au dérèglement climatique. L'amélioration de l'efficacité énergétique et l'économie circulaire constituent des leviers d'action pour la décarbonation. L'exploitation de la chaleur fatale, soit la chaleur produite indirectement par le procédé sans valorisation, ni récupération, regroupe ces deux leviers pour cheminer vers une industrie plus sobre et durable. Pour répondre à ces enjeux, des méthodes telles que l'*analyse pincement*, se développent et visent à optimiser l'utilisation de l'énergie en identifiant les opportunités de récupération de chaleur et en minimisant l'apport externe d'utilités. Cette approche permet d'établir le diagnostic énergétique d'un réseau d'échangeurs de chaleur existant avant de procéder à son remodelage ou à un nouveau design. Le logiciel *RREFlex*, développé par Payet, L en 2018, implémente déjà cette approche et réalise indifféremment la synthèse initiale ou le remodelage d'un réseau d'échangeurs en exploitant un modèle d'optimisation de type *Mixed Integer Linear Programming* (MILP). Plus précisément, la performance du réseau d'échangeurs est améliorée grâce à la suppression ou le repositionnement (c'est-à-dire, modification des températures de fonctionnement) de certains échangeurs et l'introduction de nouveaux échangeurs plus efficaces dans les intervalles ainsi libérés.

Au-delà de l'installation d'un réseau d'échangeurs, l'optimisation énergétique d'un site industriel peut encore être étendue, d'une part par le choix d'utilités plus adaptées au besoin réel (vapeur à une pression plus faible, eau de refroidissement à une température plus élevée, etc.) et d'autre part, par le placement pertinent d'équipements dits *utilitaires* tels que pompes à chaleur, trains de cogénération, cycles organiques de Rankine, etc. S'appuyant sur l'analyse de la *Grande Courbe Composite* (GCC), Smith, R en 2005 rappelle les configurations appropriées du placement des réacteurs par rapport à la température de pincement, comme illustré dans le Tableau 1, en vue de les intégrer avec les autres courants du procédé.

Tableau 1. Potentiel d'intégration des réacteurs chimiques.

Critères	Réaction exothermique	Réaction endothermique
Température du réacteur au-dessus du pincement	Intégration du réacteur avec les <i>courants froids</i> du procédé <i>au-dessus</i> du pincement	Envisager l'installation d'une <i>pompe à chaleur</i> pour valoriser les <i>courants froids</i> situés <i>en dessous</i> du pincement en vue d'une intégration avec le réacteur
Température du réacteur en dessous du pincement	Envisager l'installation d'une <i>pompe à chaleur</i> pour valoriser la chaleur de réaction en vue d'une intégration avec les <i>courants froids</i> situés <i>au-dessus</i> du pincement	Intégration du réacteur avec les <i>courants chauds</i> du procédé <i>en dessous</i> du pincement

La conception détaillée et l'implantation dans un procédé d'utilitaires adaptés à ces situations est un sujet largement exploré dans la littérature (Zoughaib, A et al. en 2014, Wallerand, AS et al. en 2018, ou encore Oh,

B.S. et al. en 2022). Selon le même objectif, cette contribution propose une approche intégrée originale partant de l'analyse de la GCC jusqu'à la conception détaillée du procédé avec placement d'équipements utilitaires. Mis en œuvre dans le cas du placement de pompes à chaleur (PAC), cet outil d'aide à la décision repose alors sur quatre étapes principales, chacune s'appuyant sur l'utilisation d'un outil numérique spécifique, illustrées en Fig.1 :

1. *Analyse de la GCC* : le traitement de cette courbe détermine en premier lieu si un procédé est candidat à l'intégration d'une PAC en vue d'améliorer sa performance énergétique. Le cas échéant, les plages de température des courants candidats pour la source froide et chaude sont établies.
2. *Raisonnement à base de règles* : un moteur d'inférence est mis en œuvre afin d'identifier les premières caractéristiques (sélection du fluide réfrigérant, de la structure adaptée, ...) et de pré-dimensionner la PAC.
3. *Optimisation avec RREFlex* : ce module permet de réaliser simultanément la synthèse automatique d'un réseau d'échangeurs de chaleur et l'intégration optimale de la PAC dans le procédé.
4. *Simulation sous ProSimPlus* : enfin, un modèle de simulation statique est exploité afin d'ajuster précisément les paramètres opératoires de la PAC et des échangeurs de chaleur préconisés pour le procédé.

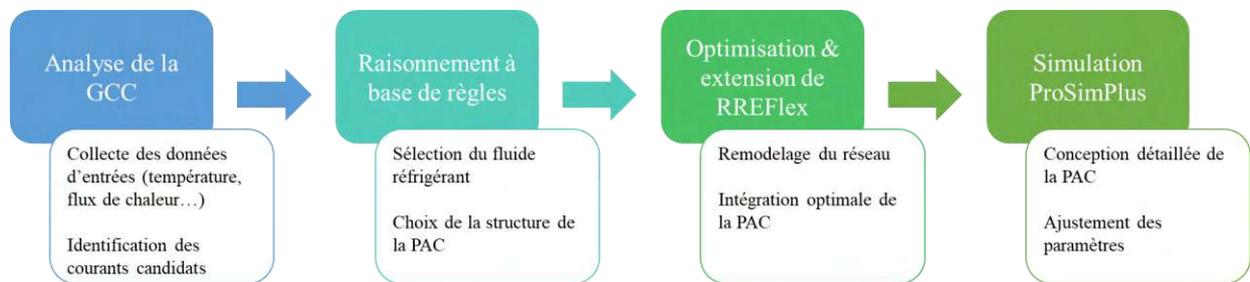


Fig. 1. Méthodologie d'intégration optimale des pompes à chaleur dans un procédé

Le potentiel de cette approche sera illustré sur le cas du procédé de fabrication de PVC de la Société Vynova situé à Mazingarbe (62). Dans ce cas, la chaleur de réaction n'est pas valorisable en l'état car disponible à une température située sous la température de pincement. Il est donc nécessaire d'installer une pompe à chaleur, qui permettrait ainsi le préchauffage d'un apport d'air nécessaire à la purification ultérieure.

MOTS-CLES DU THEME

Modélisation-simulation de procédés, Mesure, Analyse de données, Innovation.

MOTS-CLES LIBRES

Optimisation énergétique, utilitaires, intégration optimale, grande courbe composite, pompe à chaleur.

RÉFÉRENCES

Oh, B.S., Cho, J., Choi, B., Choi, H.W., Kim, M.S. and Lee, G., 2022, Application of heuristic algorithms for design optimization of industrial heat pump, *International Journal of Refrigeration* 134:1-15, <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.11.002>

Payet, L., Remodelage de réseaux d'échangeurs de chaleur : collecte de données avancée, diagnostic énergétique et flexibilité, Thèse de doctorat, INPT, 2018.

Smith, R., *Chemical Process: Design and Integration*, John Wiley and Sons, Chichester, 2005, p. 442.

Wallerand, A.S., Kermani, M., Kantor, I. and Maréchal, F., 2018, Optimal heat pump integration in industrial processes, *Applied Energy*, 219 :68-92, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.114>

Zoughaib, A., Feidt, M., Pelloux-Prayer, S., Thibault, F. et Le, V.L., 2014, Chemins énergétiques pour la récupération d'énergies (CERES), Congrès Français de Thermique, <https://minesparis-psl.hal.science/hal-01299883>

Prédimensionnement et Pilotage optimal de chaînes de conversion *Power To X* : application à la production de CH₄ à partir d'H₂ vert et de CO₂

Baptiste MELIN¹, Gilles HETREUX¹, Raphaële THERY HETREUX¹ et Philippe BAUDET²

¹Département Procédés et Systèmes Industriels, Laboratoire de Génie Chimique, France

²Proesis SAS, France

baptiste.melin@proesis.net

CONTEXTE ET OBJECTIFS DES TRAVAUX

Dans un contexte mondial d'épuisement des ressources fossiles et de changement climatique, la question énergétique constitue une des problématiques majeures des décennies à venir. Le développement de solutions décarbonées est fortement encouragé par les acteurs économiques et politiques. A l'heure de la transition énergétique, l'incitation à introduire les énergies renouvelables dans le mix énergétique a fait émerger un concept innovant qui peut apporter une réponse à tout ou partie de ces enjeux : le **Power to X**. Ce concept englobe différentes technologies qui consistent à convertir de l'électricité renouvelable et décarbonée (« *Power* ») mais généralement intermittente, en un autre vecteur ou produits chimiques à destination énergétique (« *X* »). Si des solutions technologiques efficaces émergent aujourd'hui pour chaque composant de ces chaînes de conversion, il est aussi nécessaire de développer des *méthodologies* et des *applications logicielles* permettant sur le plan systémique (figure 1) :

- d'une part, de vérifier la viabilité technico-économique d'une solution et de pouvoir dimensionner ces équipements en tenant compte de la dynamique du système global dans lequel ils seront intégrés.
- d'autre part, de les coupler à des solutions de *Management de l'Energie* (SME) spécifiques intégrant notamment des fonctions de *planification*. En effet, pour gérer au mieux l'intermittence des sources, la variabilité des demandes des utilisateurs finaux et le couplage de différents sous-systèmes dont les dynamiques de production peuvent être hétérogènes, des sous-systèmes de *stockage* doivent être introduits. Afin de conférer de la flexibilité et de la résilience à l'ensemble de la chaîne de production, il apparaît essentiel d'être capable de prédire l'état de l'ensemble de ces sous-systèmes de *stockage*

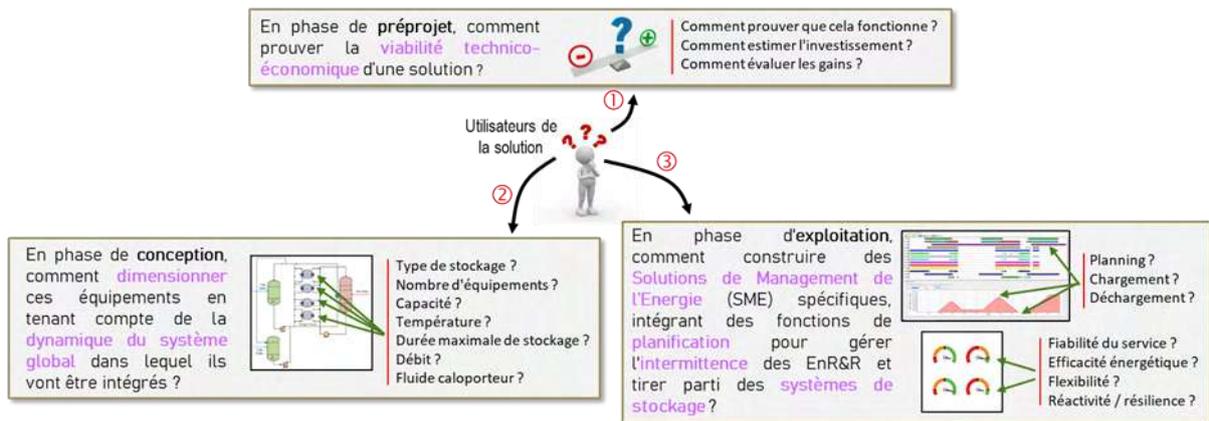


Fig. 1. Enjeux et objectifs des applications développées pour les chaînes de conversion *Power To X*

Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette communication contribuent à répondre à ces enjeux. Pour cela, ils s'appuient sur un environnement de modélisation/optimisation nommé MERLIN (Hétreux *et al.*, 2022). S'appuyant sur un formalisme graphique de modélisation de processus nommé ERTN (*Extended Resource Task Network*), l'environnement permet d'instancier automatiquement un modèle de gestion de flux (matière, énergie, information, etc.) formulé sous forme d'un Programme Linéaire Mixte Multi-Périodes (Agha *et al.*, 2010), (Mallier, 2021).

CAS D'ETUDE PROPOSE

De précédents travaux (Mallier et al, 2021) ont apporté une première réponse à l'optimisation et la réduction des rejets de CO₂ des centrales d'utilités des sites industriels en activant les leviers de la *sobriété* et l'*efficacité énergétique* au moyen d'outils de pilotage optimal (développement de l'outil *PLANENER*). Cependant, dans un contexte de décarbonation, la substitution complète ou partielle des combustibles fossiles par des combustibles alternatifs moins carbonés (ou plus « vert ») est un autre levier intéressant à explorer. C'est pourquoi le système considéré dans cette communication est une chaîne de conversion *Power To CH₄* sur site produisant du méthane de synthèse par électrolyse de l'eau et méthanation d'hydrogène et de CO₂ (figure 2).

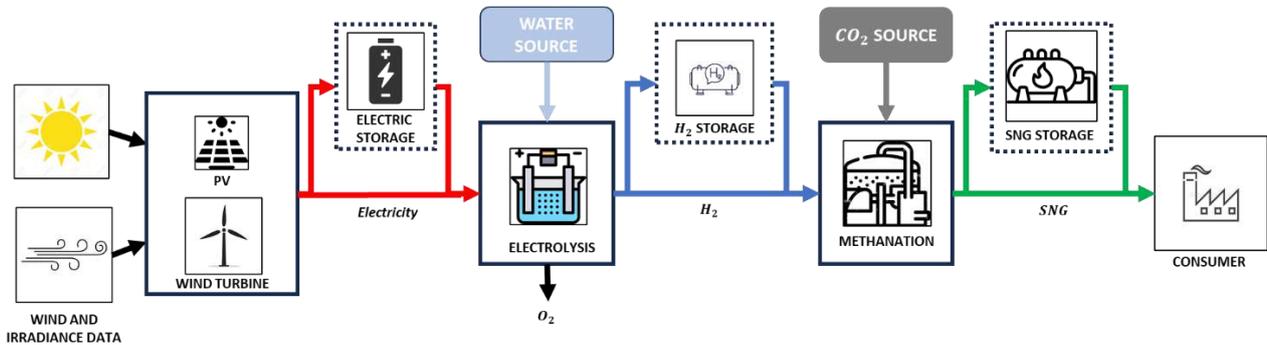


Fig. 2. Principe général de la chaîne de conversion *Power to CH₄*

Du point de vue industriel, cette solution de production de combustibles présente plusieurs intérêts d'ordre opérationnel, économique et environnemental :

- l'exploitation d'électricité renouvelable et de CO₂ contribue à améliorer le bilan carbone de ces centrales d'utilités.
- les équipements consommateurs sont peu impactés puisqu'ils ne nécessitent pas de modification majeure pour s'adapter au changement de combustibles et conservent ainsi intact leur souplesse et leur performance initiale, notamment en présence de trains de cogénération,
- le gaz généré peut être transporté et stocké en utilisant directement les infrastructures déjà existantes,
- le système industriel est moins dépendant des fluctuations du marché mondial des énergies fossiles (coût et disponibilité). Par ailleurs, comme l'électricité est a priori majoritairement issue de sources renouvelables locales, seule la part provenant du réseau reste sensible au marché.

Néanmoins, la viabilité technico-économique d'une telle solution doit aussi être prise en considération. Pour notre part, nous considérons les verrous évoqués dans la section précédente et notamment l'opportunité d'introduire différents moyens de stockage (électricité, H₂ et/ou CH₄) afin d'assurer le service en toute circonstances et limiter l'arrêt des unités.

RÉFÉRENCES

- Agha Mujtaba H., Thery Raphaele, Hétreux Gilles, 2010, *Integrated production and utility system approach for optimizing industrial unit operations*, Energy, 35, pp 611–627
- Hétreux Gilles, Mallier Lise, 2022, *Développement d'un SME dédié au pilotage d'une centrale solaire couplée à une batterie thermique*, CFGP 2022
- Mallier Lise, Hétreux Gilles, Thery Raphaele, Baudet Philippe, 2021, *A modelling framework for energy system planning: Application to CHP plants participating in the electricity market*, Energy, 214
- Mallier Lise, 2021. *Pilotage optimal des utilités industrielles: méthodologie et processus décisionnel reposant sur le formalisme ERTN*. These de doctorat, Toulouse, INPT, <https://www.theses.fr/2021INPT0013>.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique, stockage et transport.

MOTS-CLES LIBRES

Power to X, Flexibilité, Régime dynamique.

Préfiguration d'une unité agro-industrielle de production de gaz-énergie

Matthieu PROUST¹, Wadii ARAYEHD¹, Jean FOYER² et Christophe PROUST^{1,3}

¹TIMR, Université de Technologie de Compiègne, France

²GDL, France

³IDE-EMEX, INERIS, France

matthieu.proust@utc.fr

RESUME

Certains, dont nous sommes, considèrent qu'il ne sera pas possible (pour des raisons environnementales, de disponibilité de matières, économiques) d'électrifier tous les usages et qu'il faudra avoir recours à d'autres vecteurs d'énergie. On pense à l'hydrogène mais n'oublions pas le méthane pour lequel une infrastructure existe déjà.

En 2022, nous présentions nos premiers travaux relatifs à un concept agro-industriel de production de gaz pour l'énergie à partir de biomasse (Foyer et al., 2022). Les points focaux sont la nature de la biomasse et l'efficacité de la gazéification. Nous avons ainsi cherché, dans des résidus les résidus agricoles non encore valorisés industriellement, les paramètres optimums de production de gaz-énergies. Lors de la caractérisation, les gaz obtenus par ces résidus agricoles ont été analysés et les teneurs en H₂/CO/CO₂/CH₄ comparées pour aboutir à la transformation en vecteurs énergétiques gazeux la plus efficace possible. Nous avons montré qu'en associant étroitement un type de biomasse et un type de pyro-gazéification (flash haute température, Fig.1), il serait possible d'obtenir une gazéification quasi complète avec très peu de résidus nocifs ce qui facilite grandement le traitement de gaz aval (de type suies, gaz acides). Nous avons poursuivi ce travail depuis, précisé l'effet de la composition de la biomasse, de la rapidité de la pyrolyse (Proust et al., 2024) et analysé les bilans de matière notamment. Ces nouveaux résultats seront présentés et discutés. Puis nous présenterons les modalités de traitement aval du syngas en fonction de la nature du syngas et du gaz de synthèse recherché. Si on souhaite produire de l'hydrogène par exemple le traitement est assez différent de celui du méthane et pourrait nécessiter un régime de pyrolyse différent dans une perspective d'optimisation d'un procédé intensif en énergie et en eau.

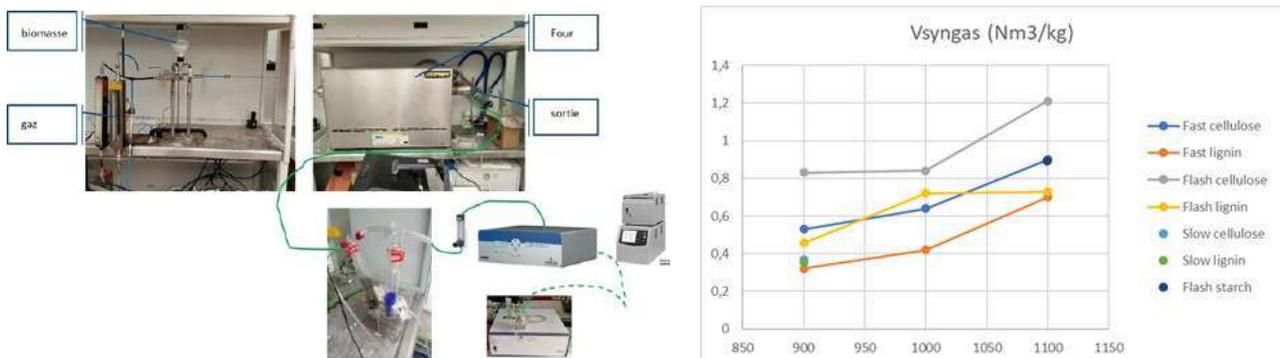


Fig. 1. Gauche : Pilote de laboratoire employé (four de 1 m, dia 90 mm); droite : exemple de résultat (volume de syngas en fonction de la nature de la biomasse et du régime de pyrolyse).

MOTS-CLES DU THEME

Carburants, Nouvelles énergies, Procédés de ruptures

MOTS-CLES LIBRES

Gaz de synthèse, agro-énergie

REFERENCES

Foyer, J., Proust, C., Proust, M., 2022, les conditions d'émergence d'une filière industrielle H2 : le rôle de la R&D. *18ème congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 7-10 Novembre, Toulouse, France*

Proust, M., Proust, C., Foyer J., 2024, high temperature pyrolysis of lignocellulosic biomass for biogas production. *Symposium « Technological Systems, Sustainability and Safety (TS3) », 6-7 Février, Sorbonne, Paris, France.*

Procédé de production de vapeur à partir d'eau salée et d'énergie solaire concentrée

Samuel JOST¹, Flora WALLERANT¹, Dylan LORFING², Quentin FALCOZ¹, Regis OLIVES¹

¹ Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire, CNRS-PROMES, France

² TBI, Université de Toulouse, CNRS, INRAE, INSA, France

samuel.jost@promes.cnrs.fr

RESUME

Dans un contexte de changement climatique et de stress hydrique dans beaucoup de régions du monde, il devient de plus en plus difficile de subvenir aux besoins importants en vapeur industrielle. Ces conditions présentent donc d'importantes opportunités dans la recherche de moyens innovants de production de vapeur dessalée et peu émetteurs en CO₂ car les méthodes actuelles de dessalement sont émettrices en CO₂. Le dispositif présenté ici pourrait fournir une source de vapeur issue d'eau dessalée alimentée par énergie solaire concentrée, pour la production d'eau potable par exemple.

L'objectif est de tester expérimentalement les performances énergétiques d'un dispositif utilisant les principes d'ébullition en film et d'énergie solaire concentrée pour la production de vapeur d'eau. Ces tests sont faits dans un premier temps en eau douce. L'objectif est de tester la faisabilité, évaluer les performances et valider un modèle numérique réalisé par ailleurs.

Le dispositif expérimental est le suivant : un héliostat dirige le rayonnement solaire de bas en haut vers une parabole de 2 m de diamètre, cette dernière concentrant le rayonnement en un point focal de 2 cm de diamètre. La puissance solaire est réglée par des volets placés entre l'héliostat et la parabole (à gauche en Fig. 1).

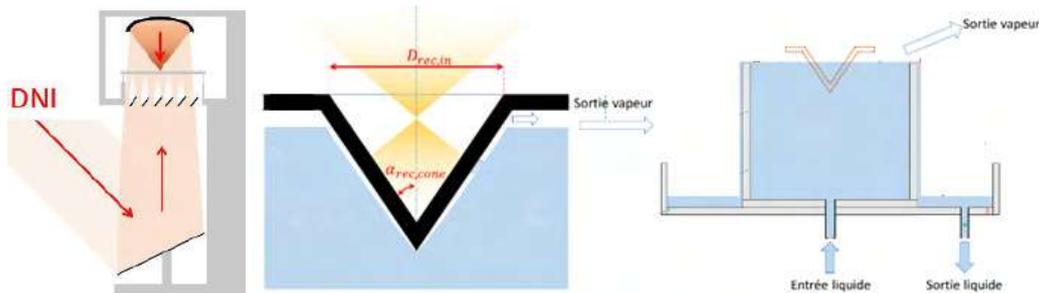


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental avec la partie concentration solaire à gauche, le récepteur au centre et la cuve dans laquelle est le récepteur à droite [1]

On place un récepteur conique métallique (schéma central de la Fig. 1) au foyer de la parabole, lui-même plongé dans une cuve remplie d'eau. Le récepteur est conique et peut être en acier, cuivre ou fonte et avec des demi-angle d'ouverture ($\alpha_{rec, cone}$ de la Fig. 1) de 30, 45 ou 60° et de diamètre ($D_{rec, in}$) de 2 cm. Cette cuve, alimentée en eau, rejette le surplus d'eau par débordement (schéma de droite de la Fig.1). La chaleur solaire concentrée transférée à l'eau permet de la faire bouillir pour produire de la vapeur. Le dispositif a un design permettant de fonctionner dans deux régimes d'ébullition : nucléée et en film, l'ébullition en film étant un régime d'ébullition où un film de vapeur sépare le liquide et la surface chauffante (effet Leidenfrost). Ce film de vapeur permettra, en évitant le contact de l'eau salée avec le récepteur, d'empêcher les dépôts de sel sur ce dernier.

Les expérimentations suivantes ont été réalisées : par paliers de 15 min, la puissance solaire est augmentée progressivement jusqu'au passage d'ébullition nucléée en ébullition en film (film en photo en Fig. 2), puis la puissance solaire est diminuée progressivement (par paliers de 15 min) jusqu'à la disparition du film. En effet, d'après l'expérience de Nukiyama [2] et une fois passé le flux critique, il est possible de réduire le flux tout en conservant le film.

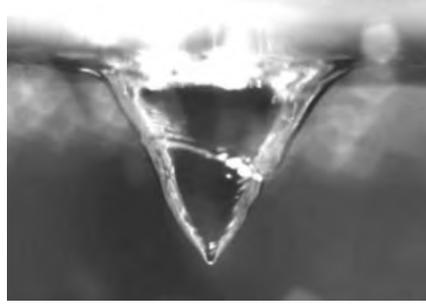


Fig. 2. Photo de l'ébullition en film autour du récepteur conique

Grace à des mesures de température et de débit, nous pouvons estimer les flux thermiques de chaque palier, une fois le régime pseudo-permanent atteint. Ainsi, nous calculons le rendement thermique et le coût énergétique de la tonne de vapeur créée (équivalent pour le coût du m³ d'eau dessalée si la vapeur est directement recondensée) tracés en fonction de la puissance solaire en Fig. 3. Le rendement est le rapport entre l'énergie transmise à la vapeur divisée par l'énergie arrivant sur le récepteur. Le cout énergétique de la tonne de vapeur est l'énergie arrivant sur le récepteur nécessaire à produire une tonne de vapeur. On note que les deux grandeurs ci-dessus ne prennent pas en compte les pertes liées à la concentration de l'énergie solaire.

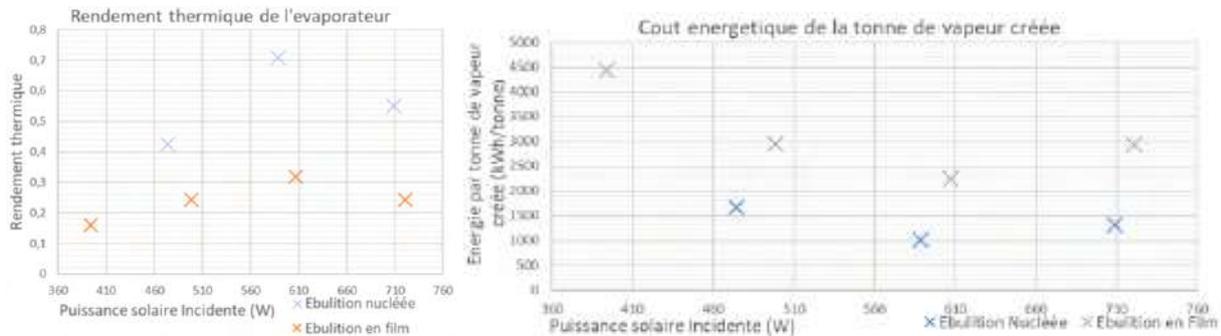


Fig. 3. Rendement thermique et du coût énergétique de la tonne de vapeur créée en fonction de la puissance solaire incidente pour un récepteur en cuivre à demi-angle d'ouverture de 30°

Il apparait que l'ébullition en film est significativement moins efficace que l'ébullition nucléée et qu'un optimum de la puissance incidente se situe entre 500 et 700 W. La consommation par tonne est par contre au mieux d'environ 1 MWh/tonne soit environ 20 fois la consommation d'énergie thermique d'une tonne produite avec une installation de dessalement thermique (MED autour 50 kWh/m³) [3]. Ce process sera répété pour tous les récepteurs afin de les comparer et quantifier les performances du système en eau douce avant de le tester en eau salée où l'ébullition en film servira à protéger le récepteur des dépôts de sel et ainsi devenir plus efficace. Le dispositif sera ensuite optimisé pour essayer de devenir compétitif avec les dispositifs de dessalement industriels en profitant du faible impact environnemental et du faible cout de fonctionnement de l'énergie solaire concentrée.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique-nouvelles énergies, mixte énergétique : production locale, régionale et nationale, procédés de ruptures : économie d'énergie.

MOTS-CLES LIBRES

Dessalement, Evaporation en film, Vapeur industrielle, Energie solaire thermique, Energie solaire concentrée.

REFERENCES

- [1] Lorfing, D., *Éco-procédé thermosolaire hybride de dessalement d'eau de mer sous concentration*, 29 novembre 2021.
- [2] Nukiyama, S., *The Maximum and Minimum Values of the Heat transmitted from Metal to boiling Water under atmospheric Pressure*. Journal Japan Society Mechanical Eng., Vol. 37, pp. 367, 1934.
- [3] Al-Karaghoul A., Kazmerski L. Comparisons of technical and economic performance of the main desalination processes with and without renewable energy coupling, (2012). Denver, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, p.13-17 (World Renewable Energy Forum 2012)

Simulation du processus d'extraction par solvant des aromatiques du fioul à l'aide de solvants eutectiques profonds.

Abdulim IBRAHIM^{1,2}, Christophe COQUELET¹ et Fabienne ESPITALIER¹

¹Université de Toulouse, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, Albi Cedex 09 F- 81013, France.

²Département de genie chimique, Université fédérale de Wukari, Etat de Taraba, Wukari 670101, Nigeria.

abdul.ibrahim@mines-albi.fr

RESUME

Les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylène) sont des produits chimiques de base extrêmement importants pour les industries pétrolière, gazière et pétrochimique. Différentes techniques, telles que le fractionnement et l'extraction liquide-liquide, sont utilisées pour séparer les composés aromatiques des composés non aromatiques à l'aide de différents solvants. Dans l'industrie des carburants, il est nécessaire d'améliorer l'efficacité des processus d'extraction liquide-liquide en réduisant la consommation d'énergie, les coûts opérationnels et les risques potentiels pour la santé, la sécurité et l'environnement.

Les solvants eutectiques profonds basés sur le chlorure de choline ternaire (TDES) en tant qu'alternative écologique aux solvants conventionnels et aux liquides ioniques ont été évalués en termes de coefficient de distribution et de sélectivité par rapport à un processus de base utilisé pour l'extraction liquide-liquide du toluène à partir du n-heptane. Les processus ont été simulés dans ASPEN Plus V12 à l'aide d'un modèle thermodynamique basé sur un modèle non aléatoire à deux liquides (NRTL). Les résultats ont mis en évidence que le TDES permet une séparation réaliste des aromatiques du fioul en utilisant le modèle NRTL. Les données expérimentales ternaires du toluène, de l'heptane et du TDES ont été obtenues à partir de la littérature par Park, Y en 2021. Les données ont été régressées et validées à l'aide du modèle NRTL dans Aspen Plus V12. La comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux est présentée dans la figure 1. Les paramètres d'interaction binaires correspondants du modèle NRTL ont été obtenus en minimisant la fonction objective (OF), et l'écart quadratique moyen (RMSD) a été utilisé pour évaluer la précision de la corrélation entre les données calculées et expérimentales, comme indiqué dans les équations 1 et 2 respectivement.

$$OF = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}) \quad (1)$$

$$RMSD = 100 \left\{ \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 \frac{(x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal})^2}{6M} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

Où x est la fraction molaire du liquide et M le nombre de points expérimentaux et l'exposant ijk désigne respectivement le composant, la phase et la ligne d'interconnexion.

Cette étude s'inscrit dans le cadre des recherches de plus en plus nombreuses consacrées aux procédés d'extraction aromatique durables et efficaces. Les TDES sont un type de solvants verts qui ont un faible impact sur l'environnement et une grande faisabilité économique. L'étude simule le processus d'extraction par solvant à l'aide de TDES et évalue ses performances en termes de rendement et de qualité du produit. Elle étudie également les effets de divers paramètres de fonctionnement, tels que la température, la pression et le rapport solvant/alimentation, sur les résultats du processus. Les résultats montrent que le TDES peut séparer efficacement les aromatiques du flux d'alimentation, en produisant deux phases distinctes : une phase riche en matières organiques et une phase riche en TDES. Cette dernière contient une forte concentration de toluène, qui est l'un des composés aromatiques les plus précieux. Les résultats révèlent également que la température est le facteur le plus influent pour déterminer l'efficacité et la sélectivité du processus d'extraction. L'étude démontre la viabilité et les avantages de l'utilisation du TDES pour l'extraction durable et efficace des aromatiques.

MOTS-CLES DU THEME

Solvant eutectique profond ternaire, hydrocarbures aromatiques, extraction liquide-liquide.

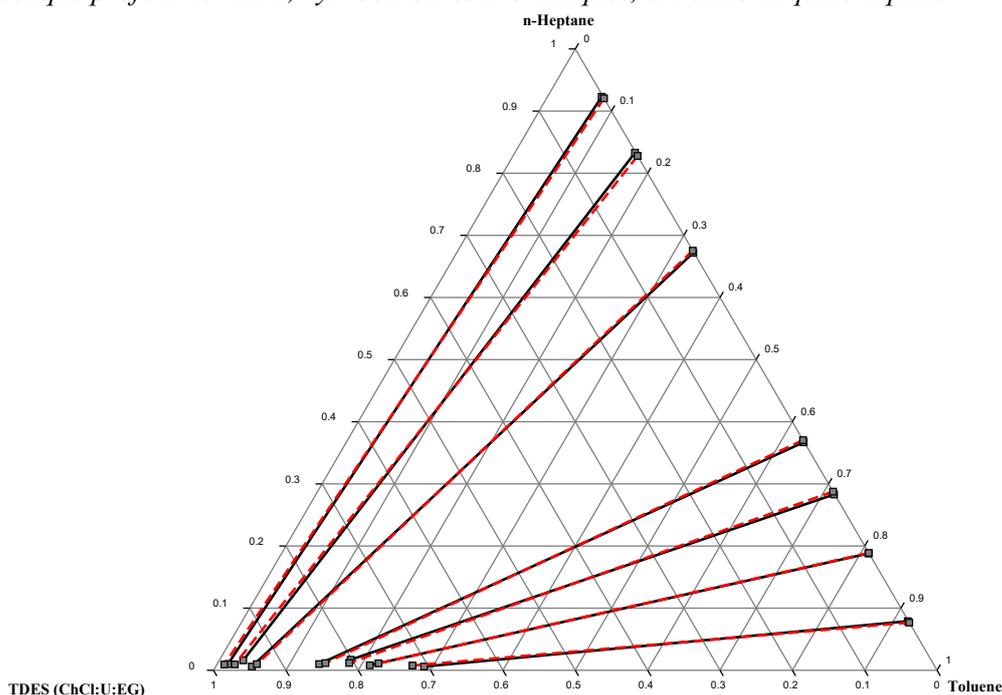


Fig. 1. Modèle expérimental (lignes pleines noires) (Park, 2021) et modèle NRTL (ligne en tirets rouges) calculé pour le système toluène (1) + n-heptane (2) + TDES (3) à 303,15 K et à la pression atmosphérique.

La figure 2 montre la colonne d'extraction liquide-liquide utilisée pour l'extraction aromatique.

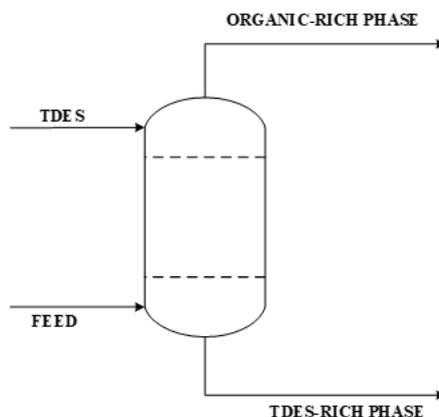


Fig. 2 Schéma de simulation de l'extracteur LLE

RÉFÉRENCES

- Park, Y., 2021, Separation of toluene from a toluene/n-heptane mixture using ethylene glycol containing deep eutectic solvents. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38:604–609, <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0732-x>
- Santra, S., Maharana, D., Kotecha, P., & Banerjee, T., 2022, Process Simulation and Multiobjective Optimization for High-Purity Hexane Recovery Using Deep Eutectic Solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61:13929–13943, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01028>

Valorisation de la biomasse par gazéification pour la production d'hydrogène ou d'électricité sous Aspen plus

Minda LOWESKI FELIZ, Lokmane ABDELOUAHED, Leonela MARTES HERNANDEZ et Bechara TAOUK

Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), INSA Rouen Normandie, Université de Rouen Normandie, 76800 Saint-Étienne-du-Rouvray, France

minda.loweski_feliz@insa-rouen.fr

RESUME

La demande croissante d'énergie et l'épuisement continu des combustibles fossiles incitent à trouver de nouvelles sources d'énergie renouvelables, susceptibles de satisfaire une grande partie des besoins énergétiques et de réduire les problèmes de réchauffement de la planète. Cette étude présente une simulation du procédé de gazéification de la biomasse selon deux voies de valorisation, la production d'hydrogène et la production d'électricité. La gazéification de la biomasse produit du gaz de synthèse, du biocharbon et des goudrons. Elle est l'une des technologies les plus prometteuses pour la production d'électricité et production d'hydrogène (Niu et al. 2021) (NREL(National Renewable Energy Laboratory) et al. 2005).

La première étape considérée pour la simulation est le prétraitement de la biomasse incluant le séchage et le broyage. L'étape de gazéification utilise un réacteur à lit fluidisé simulé à l'aide de corrélations en fonction de la température provenant de résultats expérimentaux obtenus par notre équipe dans l'intervalle de température 600-900 °C (Reyes Alonzo et al. 2020), (Hernández et al. 2022). La réduction des goudrons est effectuée via un processus de craquage catalytique où le biocharbon est employé en tant catalyseur. Ce réacteur est simulé à l'aide d'une cinétique de type Arrhenius extraite de la littérature (Abdelouahed et al. 2012). Le gaz produit passe ensuite dans un réacteur de reformage catalytique à la vapeur en considérant une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW). La dernière étape concerne la réaction de Water-Gas-Shift (WGS). La figure 1 illustre un schéma global du procédé.

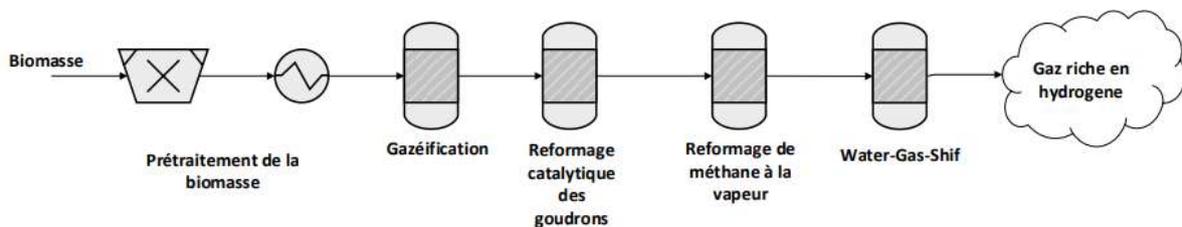


Fig. 1. Schéma de l'installation de production d'H₂ par gazéification de la biomasse

Les conversions obtenues pour la simulation du reformage à la vapeur et du water gas shift sont respectivement de 95 % pour le CH₄ et de 98 % pour le CO. Après les réactions catalytiques, l'hydrogène passe 2 g/kg biomasse à 22 g/kg de biomasse qui montre l'impact positif de ces réactions pour l'optimisation de la production d'hydrogène.

Tableau 1 : Conditions opératoires sélectionnée dans la simulation sous Aspen Plus

Opération	Conditions d'opérations
Broyage	Diamètre de particule à la sortie =0,84 mm
Séchage	T _{sécheur} =105°C, Humidité _{biomasse sèche} = 0.1%
Gazéifieur	Q _{biomasse} =30 ton/jour, T _{Gazéifieur} =870°C, P=1.01 bar, Q _{CO2} =6,14 ton/jour
Craquage catalytique	T _{réacteur} =750°C, L =1.5m, D =1m, τ _{vapeur} = 0.02 min, τ _{char} = 21 min
Reformage à la vapeur	T _{réacteur} =800°C, L =3m, D=1m, τ _{vapeur} =1.17 min
Water-Gas-Shift	T _{réacteur} =470°C, P= 1bar

Combustion	$T_{\text{réacteur}} = 1561^{\circ}\text{C}$, 0.3 bar
Turbine	Compression isentropique, $P=0.02$ bar, $T=20^{\circ}\text{C}$, Efficacité=1
Cycle de Rankine	Boiler (125 bars, $T=328^{\circ}\text{C}$), Pompe (125 bars, $T=20^{\circ}\text{C}$), Condenseur ($T=20^{\circ}\text{C}$, $P=0.02$ bar)

Pour simuler le procédé de production d'électricité on utilise le même schéma de simulation de gazéification et de craquage catalytique de goudrons utilisés pour la simulation de la production d'hydrogène. En revanche, après le craquage des goudrons on utilise un réacteur de combustion avec l'objectif d'augmenter le pouvoir calorifique du gaz de synthèse. Par la suite ce gaz de combustion est envoyé dans une turbine de gaz pour produire de l'électricité.

Nos résultats montrent une efficacité électrique de 35%, ce qui représente un rendement prometteur pour la production d'électricité par gazéification biomasse. Ainsi qu'une efficacité thermique de 28%, ce qui suggère une opportunité majeure d'optimiser l'utilisation de l'énergie thermique disponible dans notre procédé.

MOTS-CLES DU THEME

Gazéification, Biomasse, Simulation, Electricité, Hydrogène.

RÉFÉRENCES

- Abdelouahed, L., O. Authier, G. Mauviel, J. P. Corriou, G. Verdier, and A. Dufour. 2012. 'Detailed Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus'. *Energy & Fuels* 26 (6): 3840–55. <https://doi.org/10.1021/ef300411k>.
- Hernández, Leonela Martes, Minda Loweski Feliz, Luis Reyes Alonzo, Lokmane Abdelouahed, and Bechara Taouk. 2022. 'Aspen Plus® Modeling Approach of Beechwood Gasification in a Fluidized Bed Reactor Using Biochar as Bed Material'. In *Computer Aided Chemical Engineering*, 51:571–76. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95879-0.50096-5>.
- Niu, Miaomiao, Jun Xie, Shaohua Liang, Liheng Liu, Liang Wang, and Yu Peng. 2021. 'Simulation of a New Biomass Integrated Gasification Combined Cycle (BIGCC) Power Generation System Using Aspen Plus: Performance Analysis and Energetic Assessment'. *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (43): 22356–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.076>.
- NREL(National Renewable Energy Laboratory), P. Spath, A. Aden, T. Eggeman, M. Ringe, B. Wallace, and J. Jechura. 2005. 'Biomass to Hydrogen and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory IndirectlyHeated Gasifier'. Technical Report NREL/TP-510-37408. National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37408.pdf>.
- Reyes Alonzo, Luis César, Lokmane ABDELOUAHED, Bechara TAOUK, and Jean-Christophe BUVAT. 2020. 'Thermodynamic Analysis of Gasification and Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Parametric Study, Energy/Exergy Balance and Kinetic Modelling.' Normandie Université,, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques- LSPC.

Absorption du dioxyde carbone par des solutions de 2-amino-2-méthyl-propanol + pipérazine

Jesus ROSARIO GARCIA¹, Arnaud DELANNEY¹, Lionel ESTEL¹, Alain LEDOUX¹ et Stéphane JOUENNE²

¹ LSPC, UR4704, INSA Rouen Normandie, Univ. Rouen Normandie, Normandie Université, France

² Total SE., E&P, CSTJF, Avenue Larribau, 64108 Pau Cedex, France

jesus.rosario_garcia@insa-rouen.fr

RÉSUMÉ

Le dioxyde de carbone (CO₂) est l'un des principaux responsables du réchauffement planétaire. Pour atténuer ces effets, le captage, l'utilisation et le stockage du carbone est devenu une préoccupation majeure dans le monde entier. Parmi les différentes technologies de capture du carbone, l'absorption chimique, est la technologie la plus mature et utilisée en industrie.

Le solvant optimal est celui qui présente une capacité d'absorption du CO₂ élevée et des coûts énergétiques de régénération faibles. Cependant, les solvants les plus couramment utilisés (MEA, DEA, MDEA...) ne présentent pas ces deux avantages. Par conséquent, l'utilisation de mélanges de solvants a été présentée comme une solution potentielle pour atteindre ces deux objectifs. L'un des mélanges proposés qui a suscité un intérêt considérable est la solution aqueuse de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) et de pipérazine (PZ), qui est censée présenter une capacité d'absorption élevée et des coûts de régénération faibles. Néanmoins, les données cinétiques relatives à ce mélange sont peu nombreuses.

Le premier objectif de cette étude est de fournir des données sur les propriétés physiques de la solution aqueuse AMP + PZ, en particulier sa densité et sa viscosité. Ces propriétés sont essentielles pour la conception des processus d'absorption. Le développement d'un modèle permettrait de les déterminer à différentes concentrations et températures.

Une fois les propriétés physiques établies, l'objectif est de déterminer les constantes cinétiques de la réaction à l'aide d'une cellule de Lewis aussi appelé réacteur agité à surface contrôlée. En effet, les rares études publiées présentent des résultats dispersés.

Les densités des solutions ont été mesurées à l'aide d'un densimètre (Anton Paar DMA 4100M) basé sur la méthode du tube en U oscillant. Les viscosités des solutions ont été déterminées à l'aide d'un microviscosimètre (Anton Paar Lovis 2000 ME) basé sur le principe de la chute de la bille de Hoeppler. Les mesures de densité et de viscosité ont été effectuées sur une plage de température de 293,15 à 323,15 K et à des concentrations d'AMP de 1,5 M, tandis que la concentration de PZ varie de 0 à 0,2 M, les résultats sont présentés dans la figure 1. Les densités et les viscosités ont été modélisées à l'aide des équations de Holst modifiées par Delanney, A. et al. en 2023 (Equations 1 et 2). Dans ces équations w représente la fraction massique de PZ.

$$\eta = k'_1 \cdot \exp\left(\frac{k'_2 \cdot \exp(k'_3 \cdot w)}{R \cdot T}\right) \cdot \exp(k'_4 \cdot w) \quad Eq (1) \quad \rho = k_1 \times T(K) + k_2 \times w + k_3 \quad Eq (2)$$

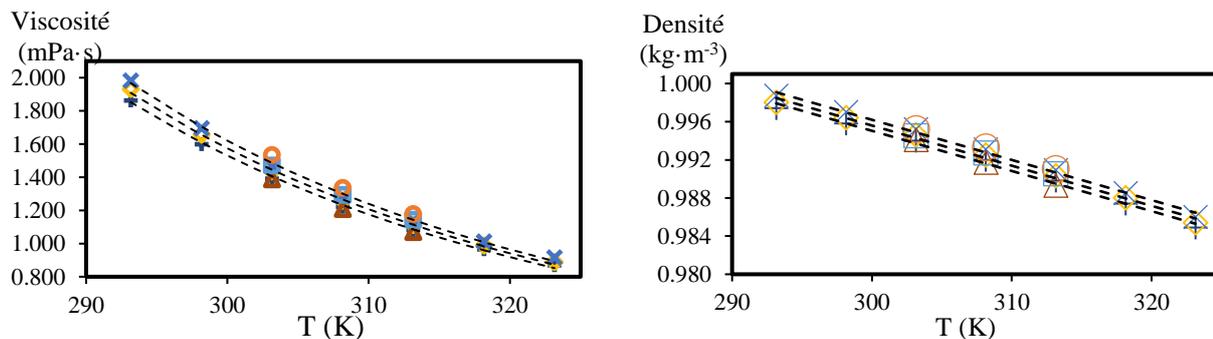


Fig. 1. Viscosité et densité de l'AMP (1,5 M) + PZ en fonction de la température. + AMP (This work) ; ◇ AMP + PZ (0.1 M, This work) ; × AMP + PZ (0.2 M, This work) ; △ AMP (Xiao et al) ; □ AMP + PZ (0.1 M, Sun et al) ; ○ AMP + PZ (0.2 M, Sun et al) ; - - - Model.

La cellule de Lewis, validée sur un système CO₂-NaOH, est équipée de deux arbres de rotation indépendants, l'un pour la phase gazeuse et l'autre pour la phase liquide, qui facilitent une interface gaz-liquide lisse et permet la minimisation de la résistance gazeuse. Une fois la solution introduite dans la cellule et l'équilibre vapeur-liquide atteint à une température donnée, le CO₂ est injecté dans le réacteur à de faibles pressions partielles afin de se situer dans le régime de pseudo-premier ordre. La pression augmente lors de l'injection ponctuelle puis diminue au fur et à mesure de l'absorption du CO₂ par la solution. L'analyse de la variation de pression donne accès aux paramètres cinétiques à l'aide des équations 3 et 4.

$$\phi = \frac{\sqrt{k_{ov} \cdot D_{CO_2}}}{He} \cdot P_{CO_2} \quad Eq (3)$$

$$\ln\left(\frac{P_{CO_2,ini}}{P_{CO_2}}\right) = \frac{R \cdot T}{V_g} \cdot \frac{\sqrt{k_{ov} \cdot D_{CO_2}}}{He} \cdot t \quad Eq (4)$$

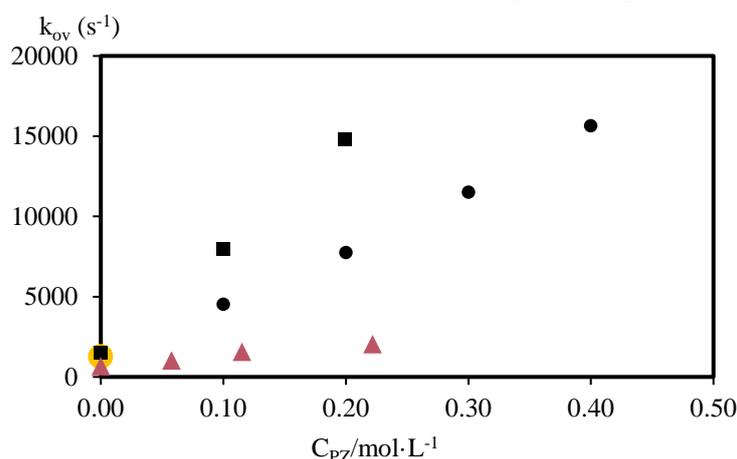


Fig. 2. La constante de vitesse apparente globale pour la réaction du CO₂ avec l'AMP (1.5 M) + PZ en fonction de la concentration de PZ à 303 K. ■ AMP + PZ (This work) ; ● AMP + PZ (Sun et al) ; ● AMP (Xiao et al); ▲ AMP + PZ (Seo et Hong).

La figure 2 illustre les résultats de notre étude à 303 K. Les résultats démontrent que des ajouts modestes de PZ accélèrent nettement la cinétique de réaction de la solution avec le CO₂. Les résultats pour les solutions aqueuses d'AMP sont en accord étroit avec ceux rapportés dans la littérature. Les valeurs pour les solutions contenant du PZ sont plus élevées que celles de la littérature.

La présente étude sera développée plus avant avec l'introduction de différentes valeurs de concentration et la substitution du PZ par des sels d'amine, dans le but d'activer les solutions d'AMP.

MOTS-CLES DU THEME

Développement durable, environnement

MOTS-CLES LIBRES

Captage CO₂, amines, cinétique, viscosité, densité

REFERENCES

- Delanney, A., Ledoux, A., Estel, L., Villegas, G. C., & Baret, C., 2023. Density and Viscosity of Potassium and Sodium Glycinate Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 68(6), 1267-1278. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00773>
- Seo, D. J., & Hong, W. H., 2000. Effect of Piperazine on the Kinetics of Carbon Dioxide with Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), 2062-2067. <https://doi.org/10.1021/ie990846f>
- Sun, W.-C., Yong, C.-B., & Li, M.-H., 2005. Kinetics of the absorption of carbon dioxide into mixed aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine. *Chemical Engineering Science*, 60(2), 503-516. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.08.012>
- Xiao, J., Li, C.-W., & Li, M.-H., 2000. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol+monoethanolamine. *Chemical Engineering Science*, 55(1), 161-175. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00303-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00303-6)

Conception d'une chaîne de valeur H₂ à l'échelle semi-industrielle

Julien HERVOCHON², Gabriela CIRIACO¹, José DELGADO¹, Wilfrid BADAT², Sandra THERY², Aline LEON³, Quentin GUILBERT⁴, Martin BENOIT⁵, Eugénie GOURICHON¹, Isabelle POLAERT¹, Sébastien LEVENEUR¹, Alain LEDOUX¹

¹ INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Univ,
LSPC UR 4704, F-76000 Rouen, France

² AFPI ESE Itii Normandie, France

³ EIFER, EDF PARIS, France

⁴ HUB TEN, Exeo Ingénierie, Campus de l'Espace, VERNON, France

⁵ EDF PARIS, France

alain.ledoux@insa-rouen.fr

RESUME

HyTII-Seine propose une approche novatrice basée sur l'utilisation et le pragmatisme afin de répondre de manière opérationnelle aux défis techniques, logistiques et économiques rencontrés actuellement dans les différentes étapes de la chaîne de valeur de l'hydrogène.

Le projet HyTII-Seine vise à créer des solutions opérationnelles visant à "Optimiser la production, le stockage et la distribution de l'hydrogène décarboné", afin de créer une filière hydrogène décarbonée compétitive d'ici 2030.

En combinant son écosystème industriel, ses compétences académiques et sa recherche appliquée, HyTII-Seine est convaincu que d'une part, l'hydrogène décarboné offre une solution globale pour faire face aux défis de la transition énergétique en Vallée de la Seine, et que d'autre part, le changement de paradigme que représente le développement substantiel de son utilisation nécessite une approche pluridisciplinaire pour améliorer les performances.

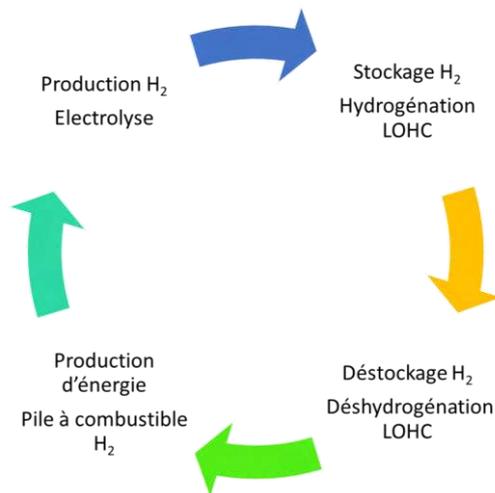


Fig. 1. Chaîne de valeur du projet Hytii Seine

Concrètement, le projet vise la création d'une plate-forme d'essais offrant simultanément :

- une unité pilote d'hydrogénation
- une unité pilote de déshydrogénation
- une unité d'électrolyse type PEM
- une unité pile à hydrogène composé d'un stack de technologie PEM



Fig. 2. Matériels de la chaîne de valeur. De gauche à droite : réacteur d'hydrogénation, électrolyseur, réaction de déshydrogénation, pile à combustible.

Cette plate-forme permettra, d'ici la fin de l'année de réaliser des tests de couplage des différentes unités de type production/utilisation soit dans le sens hydrogène-énergie ou énergie-hydrogène.

Les résultats obtenus permettront de compléter les données de la littérature existante telle que les travaux de Geilling et al (2023) sur l'influence de la production d'hydrogène sur les opérations d'hydrogénation ou les travaux de Gambini et al.(2024) sur les meilleurs moyens de contrôle de la déshydrogénation pour alimenter une pile à combustible.

Ce projet ambitionne également la création d'un jumeau numérique représentant virtuellement les outils pilotes et permettant d'effectuer des simulations, d'étudier des problèmes de performance et de générer des améliorations possibles.

MOTS-CLES DU THEME

Hydrogène, chaîne de valeur, LOHC

MOTS-CLES LIBRES

Pile à combustible, électrolyse

RÉFÉRENCES

J Geiling, L Wagner, F Auer, F Ortner, A Nuß, R Seyfried, F Stammberger, M Steinberger, A Bösmann, R Öchsner, P Wasserscheid, K Graichen, M März, P Preuster, Operational experience with a liquid organic hydrogen carrier (LOHC) system for bidirectional storage of electrical energy over 725 h, *Journal of Energy Storage*, Volume 72, Part D, 2023, 108478, [10.1016/j.est.2023.108478](https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108478).

M Gambini, F Guarnaccia, M Manno, M Vellini, Hydrogen flow rate control in a liquid organic hydrogen carrier batch reactor for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 51, Part D, 2024, Pages 329-339, [10.1016/j.ijhydene.2023.05.153](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.153).

Etude préliminaire de la gestion des charges d'une flotte de bus électriques

Joachim MAKOWSKI¹, Margaux NATTAFF¹, Pierre-Xavier THIVEL^{2,3} et Marie-Laure ESPINOUSE¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, G-SCOP, 38000 Grenoble

²Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble

³Univ Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble, LRP, France

pierre-xavier.thivel@univ-grenoble-alpes.fr

RESUME

De nos jours, le changement climatique est de plus en plus visible. La plupart des scientifiques s'accordent sur le fait que les activités humaines sont responsables de ces dérèglements. Ainsi, de nombreuses initiatives sont entreprises pour diminuer les émissions de gaz à effet de serre. A titre d'exemple, la décision de l'UE de convertir le parc de véhicules thermiques actuel vers un parc de véhicules électriques pour 2035, donne une idée du développement attendu des batteries et notamment des batteries Lithium-ion. Ainsi, les acteurs de la mobilité urbaine envisagent le passage de bus diesel aux bus électriques pour les transports publics. Cependant, l'utilisation des bus électriques implique la nécessité de prendre en compte de nouvelles caractéristiques et contraintes. Les bus électriques se différencient principalement par leur autonomie, bien plus courte que celle des bus à combustion, mais aussi par la durée de recharge, bien plus longue que celle nécessaire pour faire le plein de gazole. De plus, à mesure que la batterie est utilisée, sa capacité à stocker de l'énergie diminue. Ce processus est appelé dégradation/vieillessement de la batterie. L'indicateur mesurant l'usure de la batterie est l'état de santé (State of Health - SoH). Un autre indicateur utilisé est l'état de charge (State of Charge - SoC), indiquant la quantité d'électricité disponible dans la batterie. L'optimisation de l'affectation de trajets à des véhicules est un problème classique qui connaît un très fort regain d'intérêt avec le développement des véhicules électriques, mais comme cela est attesté dans Lim, 2023, la prise en compte du vieillissement des batteries, enjeu écologique majeur est encore très peu traité. Le but de cette recherche est d'étudier l'impact de la gestion des charges et des trajets sur le vieillissement des batteries. L'objectif est de ralentir le processus de vieillissement des batteries pour prolonger la durée de vie.

Dans cette étude, deux problèmes d'optimisation de la charge des batteries ont été étudiés. Dans le premier l'affectation des bus aux trajets n'est pas modifiable. Dans le second cette affectation est remise en cause.

Pour résoudre ces deux problèmes, un jeu de données utilisant des données réelles (issu d'une société de transport française et correspondant aux données d'exploitation sur un an de 6 bus électriques tous affectés au même dépôt), a été choisi, il contient :

- Un ensemble des trajets à desservir : Chaque trajet commence et se termine à un dépôt et doit être desservi par exactement un bus,
- Une flotte de bus électriques présentant des caractéristiques hétérogènes en termes de SoC initial, d'heure de disponibilité, de type de batterie et donc de capacité énergétique.
- Un ensemble de chargeurs disponibles exclusivement au dépôt, il y a autant de chargeurs que de bus.

Le modèle de vieillissement des batteries considéré dans cette étude est celui proposé par Gasper en 2023. Ce modèle tient compte de deux types de vieillissement. Le vieillissement calendaire, dépendant surtout du SoC de la batterie et correspond à l'usure de la batterie lorsqu'elle n'est pas sollicitée (bus à l'arrêt ou au dépôt). Le vieillissement en cyclage correspond à l'usure de la batterie lors de son utilisation. Dans cette étude nous cherchons à optimiser le vieillissement calendaire, bien que le vieillissement en cyclage soit aussi pris en compte.

Pour résoudre le premier problème - Optimisation de la charge en gardant l'affectation actuelle des trajets -, nous avons proposé trois algorithmes destinés à maintenir les bus à différents niveaux de SoC :

- Chargement dès l'arrivée au dépôt (*Charge immediately*, Batterie chargée jusqu'à atteindre un SoC égal à 100%),
- Chargement avant le départ (*Late charging*, Batterie chargée pour assurer le trajet à réaliser et qui permet de maintenir un SoC supérieur à 20%),
- Chargement hybride (*Charge to 50%*, batterie chargée à l'arrivée au dépôt et avant le départ pour maintenir un SoC à 50%).

Le principal avantage de l'algorithme *Charge immediately* est sa robustesse. Les bus sont toujours prêts à servir un trajet en cas d'urgence. Au contraire, l'algorithme *Late charging* optimise le vieillissement des batteries, mais les bus stockés à 20% de SoC sont inutilisables en cas d'urgence, donc cette solution n'est pas vraiment envisageable. Un bon compromis semble être l'algorithme *Charge to 50%*, qui tente d'équilibrer les avantages et les inconvénients des deux algorithmes précédents.

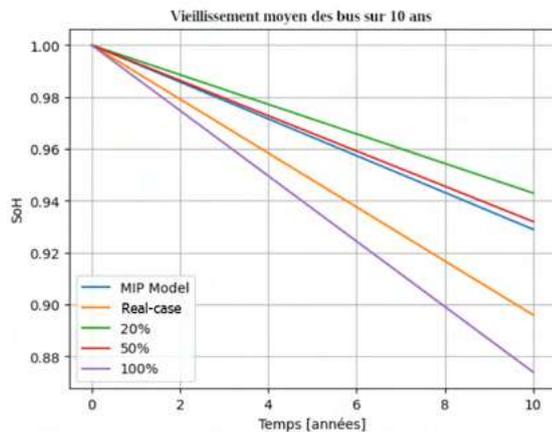
Pour résoudre le second problème - Optimisation de la charge avec modification de l'affectation des trajets -, nous avons proposé et appliqué un modèle de programmation linéaire en nombres entiers (Mixed-Integer Programming - MIP). C'est un modèle MIP basé sur des événements avec des événements fixes. Le modèle prend en compte toutes les contraintes et propose une solution réalisable. Une fonction objectif a été déterminée pour minimiser à chaque instant et pour chaque bus l'écart entre le SoC et 50%.

Les différents algorithmes et le modèle de vieillissement ont été implémentés. Les résultats obtenus ont été comparés avec la solution réelle. Le vieillissement a été simulé sur une période de 10 ans, en supposant un vieillissement de la batterie linéaire. La Fig 1 montre les résultats de la simulation obtenus en moyenne.

En termes de vieillissement de la batterie, l'algorithme *Late charging* s'est avéré être le meilleur avec un SoH moyen de 94% au bout de 10 ans. Il y a ensuite l'algorithme *Charge to 50%* et le modèle MIP, qui fonctionnent sur une politique de chargement similaire et visent à maintenir le bus à 50 % du SoC lorsqu'il n'est pas utilisé et qui conduisent à un SoH entre 93 et 92 %. Vient ensuite la solution réelle, qui présente un SoH de 89%. Le pire cas est atteint par l'algorithme *Charge immediately*, avec un SoH autour de 87%.

Le modèle MIP permet une amélioration de 3 % du SoH par rapport à l'algorithme *Charge to 50%*. Il est à noter que l'écart type du modèle MIP est bien inférieur à celui de l'algorithme Hybride. Cela est dû à une répartition plus uniforme des itinéraires entre les bus, ce qui entraîne une dégradation cyclique plus uniforme. De plus grâce à l'application d'un modèle basé sur les événements avec des événements fixes, nous avons pu exécuter l'optimisation pendant 7 jours consécutifs, alors que la plupart des modèles proposés dans la littérature pour résoudre ce type de problème ne peuvent résoudre qu'une seule journée d'optimisation.

Une perspective à ce travail est la prise en compte d'un modèle de vieillissement des batteries plus précis et de paramètres tels que la profondeur de décharge.



method	average [%]	std deviation
Real-case	89.6	0.75
Late charging	94.3	1.58
Charge to 50%	93.2	1.52
Charge immediately	87.4	1.08
MIP Model	92.9	0.36

Fig. 1. Vieillissement moyen et écart-type

RÉFÉRENCES

Gaspar P., Saxon A., Shi Y., Endler E., Smith K., and Thakkar F. M. Degradation and modeling of large-format commercial lithium-ion cells as a function of chemistry, design, and aging conditions. *Journal of Energy Storage*, 73:109042, 2023.

Lim L.K., Muis Z.A., Ho W.S., Hashim H., and Bong C.P.C. Review of the energy forecasting and scheduling model for electric buses. *Energy*, 263:125773, 2023.

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme « Investissements d'avenir » portant la référence ANR-15-IDEX-02.

Optimisation de la combustion de granules de bois en poêles domestiques

Eliott GAUTHEY-FRANET^{1,2}, Julian ANGELOZ², Jérémy HUGUES DIT CILES² et Yann ROGAUME¹

¹Université de Lorraine, INRAE, LERMAB, ERBE, 88 Epinal, France

²N2AIR, 39 Mantry, France

eliott.gauthey-franet@univ-lorraine.fr

RESUME

En France, le bois est la première source d'énergies renouvelables depuis toujours (Datalab : Chiffre clés de l'énergie en 2021). Il peut s'employer sous forme de petits cylindres fabriqués à partir de sciure et de copeaux compactés sous haute pression que l'on appelle granulés. Exportés en Europe depuis les Etats-Unis dans les années 1990, leur développement en France se poursuit d'année en année jusqu'en 2018, où la vente de poêle à granulés dépasse celle des appareils à bûches (Observ'ER en 2024)

En France, et suivant le modèle italien, les granulés sont traditionnellement fabriqués à partir d'essences résineuses. Or, les volumes de résineux français sont tous exploités et la croissance du marché pousse les industriels à valoriser les bois de feuillus (Colin et Thivolle-Cazat en 2016). Ainsi, l'adaptation de la filière à ce contexte modifie petit-à-petit la composition du granulé et son comportement en combustion. Selon les conclusions de l'étude GRAMIX (ADEME et al. en 2022), les granulés de mix feuillu-résineux ont des comportements similaires aux granulés de résineux et sont aptes à être utilisés dans les appareils présents chez les consommateurs.

De l'autre côté, les poêles à granulés permettent à l'utilisateur d'avoir un moyen de chauffage principal ou d'appoint dans son domicile qui se trouve être plus simple d'utilisation que les appareils à bûches. Généralement, les poêles à granulés ont un pilotage moins précis que les chaudières mais sont plus économiques. Au vu du développement du marché, beaucoup de marques d'appareil existent et chacune d'entre elles possède sa propre conception, impactant les comportements en combustion (Boman et al. en 2011). Afin de s'adapter aux changements de granulés, la plupart des fabricants permettent de modifier les réglages de fonctionnement, comme la vitesse de rotation de la vis d'apport en combustible ou de l'extracteur de fumée, modifiant ainsi les débits d'air.

Par ailleurs, les réactions physico-chimiques régissant une combustion sont complexes car elles dépendent de beaucoup de paramètres (température, composition gazeuse, pression ...). Elles sont donc difficiles à modéliser avec précision (Koraïem et Assanis en 2021) et ne permettent pas de vérifier par simulation l'impact des variations de ces paramètres sur la qualité de la combustion. Ainsi, les objectifs de cette étude expérimentale sont : de vérifier si les caractéristiques des poêles et des granulés ont un impact sur la combustion ? Est-ce que les réglages d'un appareil permettent de modifier les résultats de combustion d'un granulé ? Et enfin, est-ce qu'il existe des réglages optimaux ?

Tableau 1. Puissance atteinte pour chaque granulé dans 2 poêles différents avec des réglages d'usine.

	Poêle 1 (8 kW)	Poêle 2 (9 kW)
Granulé 1	7.4 kW	5.8 kW
Granulé 2	8.2 kW	7.2 kW
Granulé 3	9 kW	8 kW
Granulé 4	8.5 kW	7.8 kW
Granulé 5	7.8 kW	7.4 kW

Tableau 2. Variation de la puissance minimale et maximale de l'appareil en fonction du granulé et du réglage choisi.

	Poêle 1 (8 kW)		Poêle 2 (9 kW)	
	Mini (kW)	Maxi (kW)	Mini (kW)	Maxi (kW)
Granulé 1	6.4	9.0	4.8	7.1
Granulé 2	6.7	9.2	6.2	8.2
Granulé 3	6.2	9.3	7.0	9.0
Granulé 4	6.0	8.5	6.8	8.7
Granulé 5	6.2	8.4	6.1	8.0

Pour répondre à la problématique, 2 poêles différents ont été choisis. Le premier de 8 kW (poêle 1) est assez récent, tandis que le second 9 kW (poêle 2) date de 2012. De l'autre côté, 5 granulés provenant d'usines de production différentes ont été choisis. Dans un premier temps, chaque granulé a été brûlé dans chaque poêle

avec les réglages d'usine. Comme le montre le Tableau 1, la puissance calorifique mesurée en sortie de poêle est différente pour chaque couple granulé/poêle.

Dans un second temps, le même matériel a été utilisé mais cette fois, les réglages concernant la vitesse de rotation de la vis ont tous été balayés et la puissance a de nouveau été mesurée. Comme le montre le Tableau 2, les valeurs recensées sont les puissances minimales et maximales atteintes lors de la combustion pour les différents réglages choisis. On constate que les réglages définis par les fabricants permettent d'influer sur la combustion, de corriger les variations induites par le couple appareil/combustible et, selon le réglage choisit, de s'approcher de la puissance annoncée par le constructeur.

Ensuite, la vitesse de rotation de la vis du poêle 1 est réglée pour que chaque granulé puisse apporter la puissance nominale et tous les réglages de l'extracteur de fumée sont balayés permettant de faire varier les débits d'air injectés. L'objectif est de mesurer les variations d'émissions polluantes (CO) et du rendement en fonction du débit d'air. La Figure 1 permet de constater que pour chaque granulé, il existe un rendement maximal et un taux d'émission minimal. De plus, ces points optimaux ne s'obtiennent pas obligatoirement pour le même débit d'air et ne se situent pas aux mêmes coordonnées pour deux couples poêle/granulé différents.

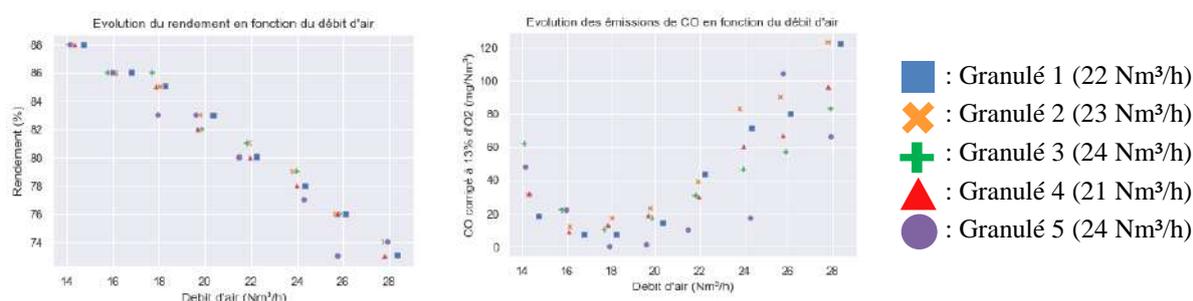


Figure 1. Evolution du rendement et taux de CO en fonction du débit d'air dans le poêle 1 pour chaque granulé. Avec choix du débit d'air optimale pour chaque granulé

Pour conclure, les variations liées à la nature des granulés et des appareils ont une influence plus ou moins forte sur les résultats de la combustion. Néanmoins, celles-ci peuvent être corrigées en changeant les réglages imputés à chaque poêle et permettent même de trouver des conditions de fonctionnement optimales permettant de limiter les émissions de polluants (taux de CO minimal) et de réduire la consommation énergétique (augmentation du rendement).

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique.

MOTS-CLES LIBRES

Granulés de bois, appareils domestiques, combustion, optimisation.

RÉFÉRENCES

- ADEME, RAGT, IDEX, FBCA, et GRASASA. 2022. « Etude Gramix | Propellet Event ».
- Boman, Christoffer, Esbjörn Pettersson, Roger Westerholm, Dan Boström, et Anders Nordin. 2011. « Stove Performance and Emission Characteristics in Residential Wood Log and Pellet Combustion, Part 1: Pellet Stoves ». *Energy & Fuels* 25(1): 307- 14. doi:10.1021/ef100774x.
- Colin, Antoine, et Alain Thivolle-Cazat. 2016. *Disponibilités forestières pour énergie et matériaux à l'horizon 2035*. ADEME.
- Datalab : *Chiffre clés de l'énergie*. 2021. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie-2021/pdf/chiffres-cles-de-l-energie-edition-2021.pdf> (4 septembre 2024).
- Koraïem, Mahmoud, et Dimitris Assanis. 2021. « Wood Stove Combustion Modeling and Simulation: Technical Review and Recommendations ». *International Communications in Heat and Mass Transfer* 127: 105423. doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105423.
- Observ'ER. 2024. « Marché 2023 des appareils domestiques de chauffage au bois ». <file:///C:/Users/gautheyf1/Downloads/Observ-ER-Marche-2023-appareils-chauffage-bois-20240523-1.pdf>.

Production de gaz de synthèse par pyrogazéification de ressources cellulosiques : Etude de l'influence de la nature du creuset et des conditions opératoires par analyse thermogravimétrique

Veronica BELANDRIA^{1,2}, Jean-Noël SEMAAN¹, Iskender GOKALP¹ et Stéphane BOSTYN^{1,2}

¹Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité, et Environnement (ICARE) - CNRS UPR3021, France

² Institut Universitaire de Technologie d'Orléans (IUT'O), Université d'Orléans, France

veronica.belandria@univ-orleans.fr

RESUME

Dans un contexte de transition climatique et énergétique, la conversion thermochimique de la biomasse et des déchets suscite un intérêt croissant en raison de sa capacité à transformer diverses sources de matières premières en produits de grande densité énergétique. Dans cette catégorie de procédé, la pyrogazéification représente une voie prometteuse pour la production de gaz de synthèse (*syngas*) renouvelable qui peut être valorisé pour la production d'énergie. Ce procédé, faisant intervenir une étape de pyrolyse suivie d'une étape de gazéification, transforme la biomasse solide en présence d'un réactif gazeux, à des températures et vitesses de chauffe élevées ($T > 650\text{ °C}$, 1000 °C/min), en *syngas* composé principalement de H_2 , CO , CH_4 et CO_2 . L'intérêt de ces conditions étant de maximiser le taux de production de gaz, et réduire les taux de production de char et de goudrons.

Selon la configuration, le mode de fonctionnement et la nature de sources utilisables, les différentes technologies de pyrogazéification génèrent des rendements et des compositions très variables dans les composants majeurs du *syngas*. Cette complexité présente des difficultés pour l'étude des différentes des conditions de fonctionnement en fonction du choix du procédé et des intrants considérés.

De ce fait, une compréhension plus fine des phénomènes et des cinétiques de décomposition thermique de la biomasse durant l'étape de pyrolyse est donc nécessaire dans le procédé de pyrogazéification. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique incontournable pour caractériser le comportement thermique de la biomasse. Le couplage de l'ATG avec d'autres techniques analytiques tels que la chromatographie en phase gazeuse est une option intéressante permettant de relier les pertes de masse à la composition chimique d'espèces formées. C'est pourquoi dans ce travail, une étude paramétrique portant sur la pyrolyse de la cellulose a été réalisée à l'aide d'un dispositif d'ATG équipé de différents types de creusets de matériaux, formes et tailles variées, et couplé à une micro chromatographie en phase gazeuse (μGC).

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre l'influence d'un certain nombre de paramètres opératoires (température, nature du creuset, vitesse de chauffe) sur les phénomènes pyrolytiques lors de la dégradation thermique de ressources cellulosiques et la composition des produits gazeux formés dans des conditions de fonctionnement proches des réacteurs industriels. Une attention particulière a été portée sur l'influence des caractéristiques des porte-échantillons (creusets) généralement employés pour l'étude de propriétés thermoanalytiques.

Les expériences de pyrolyse ont été réalisées avec une masse d'environ 50 mg de cellulose suivant une programmation de température allant de 110 à 1000 °C, selon différentes vitesses de chauffe (80, 100, 200, 400, 800 °C/min). Dans un premier temps, l'effet du matériau et de la forme ont été étudiées pour différents creusets creux de 0,3 mL (Fig. 1a) en céramique d'alumine (Al_2O_3) et en platine rhodié (Pt/Ir).

La Fig. 1A présente une comparaison de l'évolution de la perte de masse (TG) en fonction de la température ainsi que sa dérivée (DTG) obtenues lors de la pyrolyse de la cellulose à 80 °C/min. On peut observer sur ces profils une perte de masse essentiellement localisée sur la plage de température allant de 300 °C à 600 °C. Cette perte de masse est accompagnée d'un pic majeur sur le profil DTG situé autour de 370 °C.

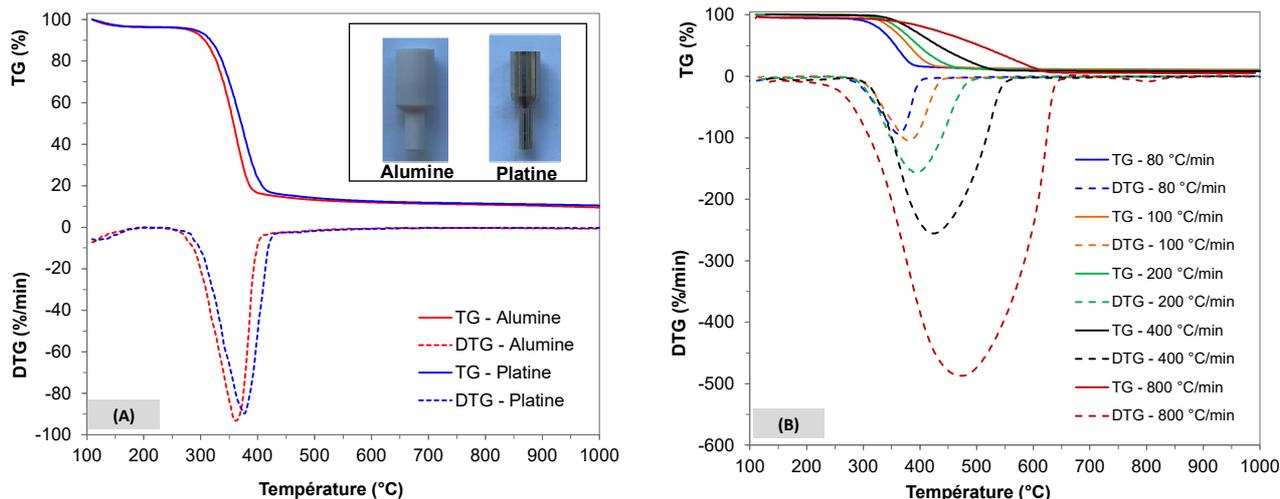


Fig. 1. TG-DTG pour la pyrolyse de la cellulose sous argon (20 mL/min) obtenues dans : (A) deux creusets creux différents (en alumine et platine) à 80 °C/min et (B) à différentes vitesses de chauffe (creuset platine).

Il faut toutefois souligner un léger décalage de la température de maximum de perte de masse (T_{max}) entre les deux creusets, vers les plus hautes températures avec le creuset en Pt/Ir ($T_{max} \sim 377$ °C) par rapport au creuset en Al₂O₃ ($T_{max} \sim 363$ °C). De plus, le profil du creuset en alumine présente un maximum du pic de DTG légèrement supérieur et une masse résiduelle inférieure.

Pour l'étude de l'influence de la vitesse de chauffe, les résultats expérimentaux de l'ATG sont comparés pour le creuset platine entre 80 et 800 °C/min sur la Fig. 1B. Nous pouvons constater que la vitesse de chauffe affecte considérablement le comportement pyrolytique de la cellulose. Une augmentation de T_{max} est à noter de 377 °C à 80 °C/min jusqu'à 473 °C à 800 °C/min. On peut noter par ailleurs, que la vitesse de dégradation est accélérée avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, comme le montrent les profils DTG qui passent de 89,7 %/min à 487,2 %/min de 80 à 800 °C/min, respectivement.

De même, l'augmentation de la vitesse de chauffe affecte de manière significative le rendement des produits gazeux et réduit considérablement les rendements de char et de goudrons. L'analyse par μ GC révèle que la perte de masse observé par ATG est essentiellement associée à l'émanation des produits gazeux prépondérants (CO, H₂, CH₄ et CO₂). D'un point de vue chimique, ces gaz peuvent être libérés à des vitesses de chauffe et à des températures élevées, par des réactions de décomposition endothermiques. Les forts pourcentages de H₂ et de CO soulignent que les réactions de Boudouard (CO₂+C → 2CO) et de reformage de char (C+H₂O↔CO+H₂) sont favorisées. Également, l'augmentation de la température favorise la direction endothermique des réactions de méthanation (C+2H₂↔CH₄) conduisant à une augmentation des teneurs en H₂ et en CO, alors que les pourcentages de CO₂ et CH₄ diminuent. Les résultats obtenus permettent de conclure que des conditions opératoires (température, vitesse de chauffe) ainsi que de la nature du creuset influencent fortement le comportement thermique et le rendement du syngas issu de la pyrolyse de la cellulose. Cette influence provient essentiellement des réactions potentielles endothermiques et de craquage hétérogène et homogène favorisées.

MOTS-CLES DU THEME

Carburants (gaz, liquide), nouvelles énergies, production locale, régionale et nationale.

MOTS-CLES LIBRES

Analyse thermogravimétrique, biomasse, cellulose, micro-GC, pyrogazéification.

REFERENCES

Semaan, J.-N., *Performance énergétique de la carbonisation hydrothermale. Etude des procédés de pyrolyse et de gazéification des hydrochars*. Thèse. Université d'Orléans, 2023.

Développement d'un procédé optimisé de carbonisation du bois pour l'application Barbecue

Alexandre SUAREZ¹, Sébastien BREMAUD², Baptiste COLIN¹, Anélie PETRISSANS¹, et Yann ROGAUME¹

¹ Université de Lorraine – INRAE - LERMAB – France

² SOCCEM - Euro-Energies – Groupe Poujoulat – France

alexandre.suarez@univ-lorraine.fr

RESUME

Contexte :

Le charbon de bois est un produit issu du procédé de carbonisation (pyrolyse du bois). On le retrouve dans diverses applications ^[1,2,3] à visées industrielles et du particulier. Dans le premier cas, pour la chimie et la métallurgie comme réducteur^[2,3] ou charbon actif^[1,2]. Et dans le second^[1,2,3], pour le barbecue/restauration et les usages domestiques tels que chauffage et cuisson dans certains pays émergents. En France et globalement les pays à haut niveau de développement, le charbon de bois est principalement utilisé pour cette dernière application^[1]. Nous nous y intéresserons donc plus particulièrement dans le cadre de cette thèse.

Si nous regardons la balance commerciale par pays du charbon de bois, nous remarquons qu'en France pour l'année 2022 celui-ci est à 77 % importé (sur 104.4 kt) pour une consommation nationale d'environ 93.5 kt. L'ensemble des données présentes ici proviennent de d'Eurostat^[4] et FOA Stat^[5]

La grande partie de la production mondiale (51 826 kt) provient du Brésil (6 390 kt), Nigéria (4 672 mille tonnes), Ethiopie (4 622 kt), Inde et RDC (environ 2 800 kt chacun). Ces pays utilisent principalement le charbon de bois en autoconsommation (pour la métallurgie au Brésil ou en Inde et pour usage domestique en Ethiopie et RDC). D'autre part, les principaux exportateurs sont l'Indonésie (504 213 t), Nigéria (257 971 t) et Myanmar (250 780 t). Or une part importante de cette production provient de procédés « rudimentaires » et/ou polluants.

Ainsi, la relocalisation de la production de charbon de bois en France semble particulièrement intéressante d'un point de vue environnemental, économique et social.

Euro-Energies, avec laquelle cette thèse CIFRE est effectuée, est une filiale du groupe Poujoulat. C'est le leader du bois-énergie en France ; notamment par l'intermédiaire des usines Bois Factory et divers partenariats, avec des scieries par exemple. Elle se place principalement sur les marchés de la bûche, la bûche densifiée et du granulé. Et dans ce contexte, elle a racheté un producteur de charbon de bois de la Sarthe (72) : la SOCCEM. Euro-Energies souhaite ainsi investir ce marché et ce rachat en est la première pierre.

Le site actuel de la SOCCEM, produit 1200 tonnes de charbon par an avec 12 fours métalliques de 17 m³ de type CML. La méthode de carbonisation est la suivante. La zone basse du four sert à apporter la chaleur nécessaire à la pyrolyse par combustion d'une partie de la charge en bois. Pour ce faire des entrées d'air sont disposées sur les parois dans cette zone. L'air dépourvu de son oxygène, suite à la combustion, monte au sein du four apportant la chaleur nécessaire à la carbonisation du reste de la charge. Des gaz (mélange d'eau, de CO₂, CO, H₂, CH₄ et un certain nombre de goudrons)^[2,3] sont produits lors de la pyrolyse et brûlés dans une torchère afin de limiter le dégagement de particules fines (CO) et des gaz à fort effet de serre comme le CH₄ et les goudrons.

Ces fours commencent à atteindre la fin de leur durée de vie. Or cette technologie présente deux limitations principales du point de vue des rendements^[2,3] :

- matière : une partie de la charge est consommée pour fournir la chaleur, elle ne produira donc pas de charbons du fait de leur oxydation « complète » dans la zone de combustion ;
- énergétique : la chaleur produite par la combustion des gaz de pyrolyse dans la torchère n'est actuellement pas valorisée.

Ces limites représentent un problème environnemental et une perte économique pour l'entreprise. Par conséquent, Euro-Energies souhaite moderniser et optimiser son outil de production. C'est ainsi qu'est né le projet donnant lieu à la présente thèse. De plus, l'implémentation sur ce site d'une activité de bois bûche est prévue, conformément à celles présentées dans l'entreprise.

Objectifs de la thèse :

L'objectif principal de cette thèse CIFRE est d'accompagner Euro-Energies dans son projet par l'apport de connaissances scientifiques, de modélisations et de données expérimentales mais également de faire l'optimisation globale du procédé.

Une étude bibliographique sera réalisée afin d'avoir une vision d'ensemble sur la carbonisation et donc d'aiguiller les choix technologiques lors des étapes clés du projet. Elle se concentrera sur les procédés modernes de carbonisation dont certains sont actuellement utilisés en France. On pourra citer notamment les batchs à source de chaleur externe par contact indirect (Fig 1) ou direct (Fig 2) avec la charge^[2,3]. Nous excluons ainsi les fours semi-enterrés, rectangulaires maçonnés, type « ruche », « Hot-tail », etc... Lorsqu'il sera possible, ces derniers seront étudiés d'un point de vue énergétique et matière pour décrire au mieux leur fonctionnement.

La modélisation se décomposera sous forme de plusieurs briques modélisées associées aux différentes étapes telles que le séchage long, séchage pré-carbonisation, pyrolyse et combustion des gaz. Puis un modèle d'ensemble sera réalisé avec l'ensemble de ces briques sur Aspen Plus, un logiciel de modélisation des procédés industriels (souvent utilisé en chimie, pharmaceutique et pétrochimie). Des expérimentations seront conduites pour enrichir les modèles afin d'augmenter leur fiabilité.

Les données expérimentales serviront également à proposer des paramètres optimaux d'exploitation. Par exemple : température, débit d'air et temps pour les différents séchages.

Enfin la valorisation des co-produits (fines) sera aussi étudiée dans le cadre de ce projet.

MOTS-CLES DU THEME

Optimisation énergétique-nouvelles énergies – mixte énergétique : production locale, régionale et nationale - procédés de ruptures : économie d'énergie

MOTS-CLES LIBRES

Charcoal – Carbonisation – Pyrolyse - Couplage entre procédés – Optimisation énergétique

REFERENCES

- ^[1] Déglise, X., & Donnot, A. (2017). Bois énergie - *Propriétés et voies de valorisation. Techniques de l'Ingénieur*. <https://doi.org/10.51257/a-v3-be8535>.
- ^[2] Antal Jr, M. J., & Grønli, M. (2003). The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619–1640.
- ^[3] Kajina, W., Junpen, A., Garivait, S., Kamnoet, O., Keeratiisariyakul, P & Rousset, P. (2019). Charcoal production processes: an overview. *Journal of Sustainable Energy & Environment*
- ^[4] Eurostat. <https://ec.europa.eu/eurostat/fr/>
- ^[5] FAO Stats. <https://www.fao.org/faostat/fr/>

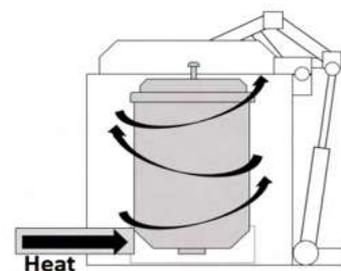


Figure 1 : Batch à source de chaleur externe à contact indirect

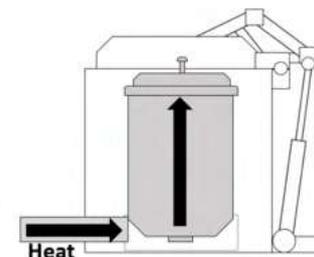


Figure 2 : Batch à source de chaleur externe à contact direct



SE :

SESSION EUROPÉENNE



Halocycles

Electrochemical Re- and Upcycling of Halogenated Organic Compounds

Georg MANOLIKAKES¹,

¹*Department of Chemistry, RPTU Kaiserslautern-Landau, Germany*

Georg.manolikakes@chem.rptu.de

SUMMARY

Halogen compounds are present in a wide range of everyday products. Polyvinyl chloride (PVC), for example, is used in various construction materials, while polytetrafluorethylene (Teflon) is employed for non-stick coatings or in batteries. It is difficult if not impossible to find alternatives to them because they often have unique properties. Unfortunately, fluorine, chlorine, bromine, and iodine are becoming increasingly expensive, and in some cases, resources are growing scarce. Furthermore, recycling is difficult. If possible, halogens have to be recovered from the flue gases generated by burning the corresponding waste, which requires large amounts of energy. To exacerbate the problem, many halogen compounds are also used in flame retardants so that the burning process requires assistance by additional gas or oil. This results in the disintegration of the carbon structures and thus the release of large quantities of carbon dioxide.^{1,2}

The Halocycles project is aiming at a fundamentally different approach. This project will establish new electrochemical techniques to recover halogens – such as bromine, chlorine, and fluorine – from waste products as elemental halogens, halide anions or small, halogenated organic building blocks. In these processes the basic carbon structure of the halogenated waste material will be preserved. On the one hand this prevents carbon dioxide emissions or a potential formation of dioxins. On the other hand, the retained carbon skeleton can serve as new yield carbon-based feedstocks for chemical processes. Overall, these processes can form the basis for a circular economy of halogens involving organic halogen compounds driven by electricity from renewable energy sources. Herein, first successful developments from the Halocycles project will be presented.

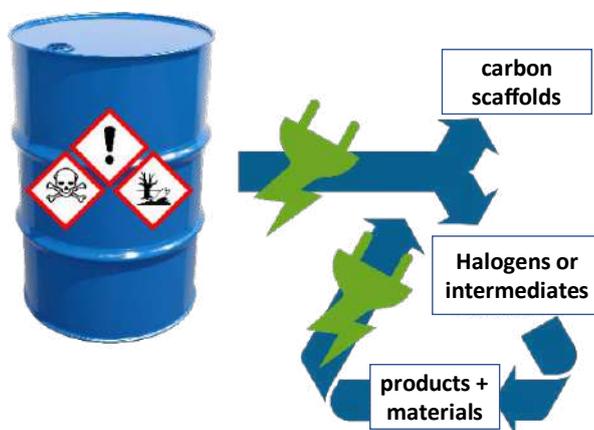


FIGURE 1: Graphical Abstract

KEYWORDS

Electrosynthesis, Recycling, Upcycling, Halogenated Waste Products.

REFERENCES

- K. L. Kirk, "Persistent polyhalogenated compounds: biochemistry, toxicology, medical applications, and associated environmental issues," in *Biochemistry of the Elemental Halogens and Inorganic Halides*, Springer, 1991, pp. 191–238.
- M. M. Häggblom, I. D. Bossert, "Halogenated organic compounds: A global perspective," in *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*, Springer, 2003, pp. 3–29.

Multifluid Population Balance Model – A Tool for Designing Multiphase Reactors

Ferdinand BREIT¹, Christian WEIBEL¹ et Erik von HARBOU¹

¹Laboratory of Reaction and Fluid Process Engineering, RPTU Kaiserslautern-Landau, Germany

Ferdinand.breit@rptu.de

The design of multiphase reactors can be a challenging task. Several phenomena occur simultaneously and influence each other (see Fig. 1). Therefore, these complex interactions must be taken into account in the design of reactors. In principle, multiphase CFD simulations are well suited for this purpose. However, they are still too slow and unfeasibly complex for modeling in the concept phase of reactor design, where large parameter and sensitivity studies need to be performed.

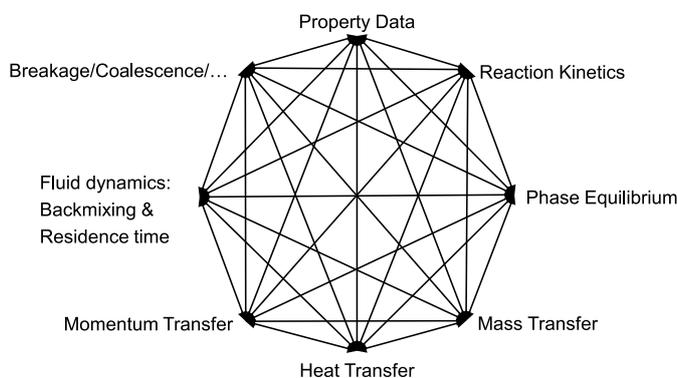


Fig. 1: Illustration of reactive multiphase flow interactions [1].

We present an efficient alternative modeling approach for such sensitivity studies - 1D multifluid population balance (MPB) models [2]. These models allow to describe properties (in our case the size distribution) of disperse phases, which are e.g. bubbles, droplets, solid particles. The size distribution of disperse phases is important because it determines local mass transfer rates and can also affect reaction and even local heat transfer rates, and in some cases flow behavior. The MPB approach assumes that the transient 3D turbulent flow can be simplified to a steady 1D flow along the main flow direction,

which is valid for basic reactor designs or compartments within a more complex reactor. As with many simplified models, especially multiphase ones, the limitations in predictions and scale-up must be considered and will be discussed. Model parameters, such as those describing particle breakage and coalescence, must be calibrated against experimental data. Similarly, the size distribution of the disperse phase at the reactor inlet must be known. We used two different measurement techniques for that purpose: optical needle probes and a telecentric imaging method developed in-house.

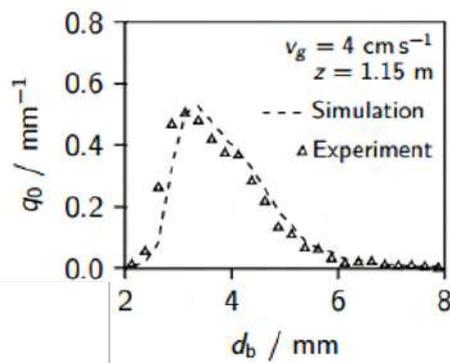


Fig. 2: Example of a model estimate of a bubble size distribution [2].

For bubble columns as a first example, we will show that it is possible to predict bubble size distribution, interfacial area and gas holdup within a given chemical system over a wide range of compositions, operating points and geometry variations (see Fig. 2 for an example of a bubble column). The results prove the strength of the modeling approach and guide the way of extending it to reactive operation with mass transfer. Based on such extensions, the model approach can be used to describe complex multiphase reactive systems – allowing sensitivity studies which give indications of overall conversion and selectivity in reactor variations. In our presentation we will show that this is a valuable tool for the design of multiphase reactors and also discuss further open questions in the broader application of such models for real systems and scale-up.

KEYWORDS

bubble columns 1, bubble size distribution 2, multiphase flow 3, population balance equation 4, scale-up and optimization 5

REFERENCES

- [1] Breit, F., Weibel, C., von Harbou, E., 2024, Application and parameterization of a one-dimensional multifluid population balance model to bubble columns, *AIChE J.* e18424, <https://doi.org/10.22541/au.170010367.75931252/v1>
- [2] Breit, F., Mühlbauer, A., von Harbou, E., Hlawitschka, M. W., & Bart, H. J., 2021, A one-dimensional combined multifluid-population balance model for the simulation of batch bubble columns, *Chemical Engineering Research and Design* 170, 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.03.036>

Optimizing (Process) Analysis in Bioprocess Engineering for Sustainability and Efficiency: Insights from RPTU Kaiserslautern

Sarah DI NONNO¹ et Roland ULBER¹

¹*Department for Bioprocess Engineering, RPTU in Kaiserslautern, Germany*

Sarah.dinonno@mv.rptu.de

This presentation will introduce the current research topics of the Department for Bioprocess Engineering at the RPTU in Kaiserslautern. It will give an overview of research topics in the areas of (process) analysis and environmental monitoring with the aim of increasing sustainability in various fields.

In terms of sustainability, online process control is becoming increasingly important. By reducing the number of rejects, it can also improve the competitiveness of smaller companies in particular and, in the food industry, ensure food safety for a growing population. In Germany, the wine industry is a sector dominated by small and medium-sized companies. They often lack laboratory equipment and have to send wine samples to external laboratories for analysis. This is time consuming and expensive. For this reason, the Department for Bioprocess Engineering at the RPTU in Kaiserslautern is investigating the implementation of process analysis in two different application areas. On the one hand, a 1000-litre fed-batch bioreactor for yeast propagation in the wine industry is currently being developed together with the Lauth & Sohn winery, KERAFOLE Keramische Folien GmbH & Co. KG and the University of Hohenheim. The aim is to obtain highly active yeast with high viability. The resulting yeast can then be used for wine production. The fermentation process is controlled by microcontrollers. Several low-cost sensors are used to measure dissolved and gaseous oxygen, pH, foam and other parameters. During and after winemaking, there are other parameters that affect wine quality and therefore need to be measured, in most cases with the help of external laboratories. These parameters include yeast vitality and viability, which must be high to avoid fermentation stagnation, wine colour, protein stability and more. Oxidation potential and more. In another research project, the Department for Bioprocess Engineering has developed a portable, low-cost photometer for on-site analysis. It can be used for transmission, fluorescence and scattered light measurements. In addition, in cooperation with the Wine Campus in Neustadt a.d.W., analysis methods for various wine quality parameters were developed, simplified and implemented for use in wine cellars by untrained staff. This allows wine analysis to be carried out directly in the winery and results to be obtained inexpensively and quickly.

Photometry can be used not only in the food industry, but in many other applications such as environmental monitoring. In times of climate change, this is an important area that should be addressed in schools to raise the environmental awareness of the wider society. However, laboratory photometers are often not available in schools due to their high cost. The measuring principle of these instruments is therefore not understood by students. To overcome this problem, several research projects at the Department for Bioprocess Engineering at the RPTU in Kaiserslautern are addressing the integration of photometry and its applications. As part of one of these projects, a demonstrator of a do-it-yourself photometer from desklab gUG, including a digital twin, has been developed. In addition, a portable photometer for on-site surface water analysis was developed together with desklab gUG. Many assays for several parameters such as pH, nitrite and nitrate, ammonium, phosphate, sulphate, dissolved oxygen or chlorophyll a content have been simplified and optimised for on-site measurements with students during field trips. The results can be used to assess the ecological status of surface waters. All photometers have been designed in such a way that students can see all components, which helps them to understand the measuring principle. The tests have been didactically prepared and embedded in the curriculum. In combination with an online portal, scientific data collection and interpretation are taught and the importance of environmental awareness is addressed.

The ecological status of surface waters has been a much-discussed issue in recent years due to increasing algal blooms leading to fish kills. The reason for this is the enrichment of surface waters with nutrients, especially phosphate and nitrogen, due to the extensive use of fertilisers. In addition to the analysis of surface water constituents, the prevention of inputs therefore plays an important role. The Department for Bioprocess Engineering at the RPTU in Kaiserslautern is working on this issue together with other research groups. The team is investigating how phosphate can be recovered from wastewater in order to reduce the concentration discharged into surface waters and to make it usable as a raw material.

The latter research projects focus on individual processes. In order to improve the sustainability of industry as a whole, the Department for Bioprocess Engineering is involved in a research project focusing on the adaptation of conventional batch processes to the fluctuating energy supply of the future, which will result from the increasing share of renewable energies in the energy transition. The project is investigating ways of making batch processes more flexible using real processes, including aerobic and anaerobic fermentation and chemical processes.

With all these research projects, the Department for Bioprocess Engineering is trying to contribute to finding solutions in a challenging time.

Machine Learning in Thermodynamics

Fabian Jirasek and Hans Hasse

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern, Germany

fabian.jirasek@rptu.de

RESUME

The knowledge of the thermodynamic properties of pure substances and mixtures is essential in many fields of science and engineering as it is the basis for conceptual design and optimization of, e.g., thermal separation processes in (bio-)chemical engineering. However, experimental property data are often unavailable, especially for mixtures, and carrying out reliable experiments is tedious, so predictive models are indispensable in practice. Many physical methods have been developed for this purpose, ranging from models of the Gibbs excess energy over equations of state to molecular models. All these models use adjustable parameters that are trained on experimental data. This relates them to data-driven machine learning (ML) models for predicting thermodynamic properties of mixtures, which have become a focus of recent research [Jirasek, F. 2021]. While it has been shown that data-driven ML models can yield better results than widely used physical models of thermodynamic properties of mixtures [Jirasek, F. 2020; Medina, E.I.S. 2022, Hayer, N. 2022], we argue here that these two approaches should not be considered as competing but rather as complementary; the task is therefore to create hybrid models that combine the strengths of ML with those of physics. In the presentation, generic approaches to achieve such hybrid models are discussed and illustrated by examples from recent work.

We outline four generic routes for obtaining such a hybridization here, namely i) interconnecting ML models and physical models either in parallel or sequentially, e.g., in bagging or boosting approaches, ii) augmenting the training data for ML models with synthetic data obtained from physical prediction methods, iii) embedding ML methods in physical models, and iv) incorporating explicit physical knowledge in flexible ML model architectures [Jirasek, F. 2023].

In the examples, we cover different thermodynamic properties, including activity coefficients, Henry's law constants, and diffusion coefficients [Damay, J. 2021; Großmann, O. 2022; Hayer, N. 2022; Jirasek, F. 2020; Jirasek, F. 2022; Jirasek, F. 2023], often working on databases that consider basically all available experimental data of a given type. We thereby demonstrate that by combining physical modeling with data-driven ML models, powerful hybrid models can be developed that retain the strengths of the individual approaches and that can significantly outperform widely-used benchmark models in terms of prediction quality and scope.

Moreover, we demonstrate that ML and hybrid models enable highly interesting insights, e.g., allow learning a completely new class of pure-component descriptors directly from mixture data that are particularly relevant for predicting the mixture property on which they were trained [Sohns, J.T. 2021]. Finally, we also demonstrate how ML methods can be used for analyzing mixture data by searching for similarities between components and how this can be used for classifying components. These insights can, in turn, be used to improve hybrid models further.

MOTS-CLES DU THEME

Digitalization, Artificial Intelligence, Hybrid Modeling

RÉFÉRENCES

Damay, J., Jirasek, F., Kloft, M., Bortz, M. and Hasse, H., 2021, Predicting Activity Coefficients at Infinite Dilution for Varying Temperatures by Matrix Completion, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60:14564-14578, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02039>.

Großmann, O., Bellaire, D., Hayer, N., Jirasek, F. and Hasse, H., 2022, Database for Liquid Phase Diffusion Coefficients at Infinite Dilution at 298 K and Matrix Completion Methods for their Prediction, *Digital Discovery* 1:886-897, <https://doi.org/10.1039/D2DD00073C>.

Hayer, N., Jirasek, F., Hasse, H., 2022, Prediction of Henry's Law Constants by Matrix Completion, *AIChE Journal* 68:e17753, <https://doi.org/10.1002/aic.17753>.

Jirasek, F., Alves, R.A.S., Damay, J., Vandermeulen, R., Bamler, R., Bortz, M., Mandt, S., Kloft, M. and Hasse, H., 2020, Machine Learning in Thermodynamics: Prediction of Activity Coefficients by Matrix Completion, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11:981-985, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03657>.

Jirasek, F., Bamler, R. and Mandt, S., 2020, Hybridizing Physical and Data-driven Prediction Methods for Physicochemical Properties, *Chemical Communications* 56:12407-12410, <https://doi.org/10.1039/D0CC05258B>.

Jirasek, F. and Hasse, H., 2021, Perspective: Machine Learning of Thermophysical Properties, *Fluid Phase Equilibria* 549: 113206, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113206>.

Jirasek, F., R., Bamler, R., Fellenz, S., Bortz, M., Kloft, M., Mandt, S. and Hasse, H., 2022, Making Thermodynamic Models of Mixtures Predictive by Machine Learning: Matrix Completion of Pair Interactions, *Chemical Science* 13:4854-4862, <https://doi.org/10.1039/D1SC07210B>.

Jirasek, F. and Hasse, H., 2023, Combining Machine Learning with Physical Knowledge in Thermodynamic Modeling of Fluid Mixtures, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 14:31-51, <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-092220-025342>.

Jirasek, F., Hayer, N., Abbas, R., Schmid, B. and Hasse, H., 2023, Prediction of Parameters of Group Contribution Models of Mixtures by Matrix Completion, *Physical Chemistry Chemical Physics* 25:1054-1062, <https://doi.org/10.1039/D2CP04478A>.

Medina, E. I. S., Linke, S., Stoll, M. and Sundmacher, K., 2022, Graph Neural Networks for the Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients, *Digital Discovery* 1:216-225, <https://doi.org/10.1039/D1DD00037C>.

Sohns, J.T., Schmitt, M., Jirasek, F., Hasse, H. and Leitte, H., 2021, Attribute-based Explanation of Non-linear Embeddings of High-dimensional Data, *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics* 28:540-550, <https://ieeexplore.ieee.org/document/9552929>.

NMR Fingerprinting of Complex Unknown Mixtures with Machine Learning

Thomas Specht, Jens Wagner, Justus Arweiler, Kerstin Münnemann, Hans Hasse and Fabian Jirasek

¹Laboratory of Engineering Thermodynamics (LTD), RPTU Kaiserslautern, Germany

fabian.jirasek@rptu.de

RESUME

Mixtures of unknown or incompletely known composition, i.e., poorly specified mixtures, are ubiquitous in (bio-)chemical engineering, with implications for different fields, including biotechnology, petrochemical and polymer industries, and environmental sciences [Jirasek, F., 2018; Jirasek, F., 2019]. Such mixtures are a significant challenge since their properties cannot be described with classical thermodynamic models requiring complete specifications. However, in many practical situations, a complete elucidation of all components and their concentrations in complex mixtures is unfeasible with reasonable analytical effort.

In this work, we present a framework for dealing with poorly specified mixtures in process design and optimization without requiring elaborate component elucidation. In the first step, fingerprints consisting of qualitative and quantitative information on the structural groups of the mixtures are obtained, which is a much easier task than obtaining the respective information on the components. NMR spectroscopy is used for this purpose, and classification algorithms from machine learning (ML) are employed for a user-friendly automated analysis [Specht, T. 2021; Specht, T., 2024]. In the second step, the obtained group-specific information is combined with results from pulsed-field gradient (PFG) NMR experiments, which enable the straightforward determination of self-diffusion coefficients in the mixture. Based on the measured self-diffusion coefficients, pseudo-components are defined in an automated and meaningful way with ML clustering algorithms [Specht, T., 2023]. This step is based on the idea that only components but not structural groups can individually diffuse in a mixture, so groups that are part of the same component must exhibit the same self-diffusion coefficients. Finally, the resulting characterization of the poorly specified mixture in terms of pseudo-components is combined with thermodynamic group-contribution models of the excess Gibbs energy and equations of state to predict the fluid properties of the mixture [Jirasek, F., 2020; Specht, T., 2023].

The approach's applicability is demonstrated by studying a variety of poorly specified mixtures, e.g., inspired by complex fermentation broth: on the one hand, by considering them as unknown solvents and predicting gas solubilities, and, on the other hand, by considering them as unknown feed mixtures and simulating different thermal separation processes, including liquid-liquid extraction and distillation. Excellent agreement of the predictions with results for the fully specified cases is obtained, even if mobile low-field benchtop NMR devices are used. The developed framework is generic and can be applied in many different situations, e.g., by varying the NMR experiments, changing the thermodynamic model, or including prior knowledge. Furthermore, the NMR Fingerprinting can directly be tested via the interactive website <https://www.nmr-fingerprinting.de>.

MOTS-CLES DU THEME

NMR Spectroscopy, Machine Learning, Thermodynamic Modeling

RÉFÉRENCES

Jirasek, F., Burger, J. and Hasse, H., 2018, Method for Estimating Activity Coefficients of Target Components in Poorly Specified Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57:7310-7313, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00917>.

Jirasek, F., Burger, J. and Hasse, H., 2019, NEAT—NMR Spectroscopy for the Estimation of Activity Coefficients of Target Components in Poorly Specified Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58:9155-9165, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01269>.

Jirasek, F., Burger, J. and Hasse, H., 2020, Application of NEAT for the Simulation of Liquid-liquid Extraction Processes with Poorly Specified Feeds, *AIChE Journal* 66:e16826, <https://doi.org/10.1002/aic.16826>.

Specht, T., Münnemann, K., Hasse, H. and J., Jirasek, 2021, Automated Methods for Identification and Quantification of Structural Groups from Nuclear Magnetic Resonance Spectra using Support Vector Classification, *Journal of Chemical Information and Modeling* 61:143-155, <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c01186>.

Specht, T., Münnemann, K., Hasse, H. and J., Jirasek, 2023, Rational Method for Defining and Quantifying Pseudo-components based on NMR Spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 25: 10288-10300, <https://doi.org/10.1039/D3CP00509G>.

Specht, T., Hasse, H. and J., Jirasek, 2023, Predictive Thermodynamic Modeling of Poorly Specified Mixtures and Applications in Conceptual Fluid Separation Process Design, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 62: 10657-10667, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01096>.

Specht, T., Arweiler, J., Stüber, J., Münnemann, K., Hasse, H. and J., Jirasek, 2024, Automated nuclear magnetic resonance fingerprinting of mixtures, *Magnetic Resonance in Chemistry* 62:286-297, <https://doi.org/10.1002/mrc.5381>.

CFD simulation of gas-solid separation processes in application of small-scale and large-scale cyclones

Dzmitry MISIULIA and Sergiy ANTONYUK

Institute of Particle Process Engineering, University of Kaiserslautern-Landau (RPTU), Germany

dzmitry.misiulia@mv.rptu.de

ABSTRACT

The separation of solids from gas streams is an important unit operation in process engineering as a key technology for environmental control and also to recover products. Due to simplicity, reliability, relatively low manufacturing costs, and the ability to work under high pressures and temperatures, cyclone have been widely used to separate particles from the gases in various applications and in a wide range of sizes, from less than one centimetre up to several meters in diameter. The main cyclone performance characteristics are the pressure drop, the cut-size and the slope of the separation curve. Several studies demonstrate that the dimensionless cut-size is a function of the Reynolds number but this conflicts with some popular theories for cyclones, which assume that the dimensionless cut-size is constant.

The main objective of this work was to investigate the cyclones at different operating conditions and flow regimes, covering the operation regime of small-scale and large-scale (industrial) cyclones and reveal the dependence of the dimensionless cyclone performance characteristics (Euler number, $Stokes_{50}$ number and separation curve slope) on the operation conditions characterised by another dimensionless parameter, the Reynolds number. This was realised with the Computational Fluid Dynamics simulations, which were validated using experimental data.

For accurate prediction of the swirling flow in a cyclone, the Large Eddy Simulation with a dynamic Smagorinsky-Lilly subgrid-scale model was applied. Dispersed phase was modelled by tracking particles through the flow. Five different in diameter high-efficiency Stairmand cyclones were investigated at inlet velocities from 0.5 up to 25 m/s and at various temperatures (from 20 to 800°C) and pressures (from 0.5 to 4 bar), thus the outlet Reynolds numbers covered the range of 84 to 252875.

It was found, that Reynolds number is the key parameter which affects the flow pattern (Fig. 1) and rules all dimensionless performance parameters of the cyclone. Regardless of cyclone diameter, flow rate and operating temperature and pressure, all dimensionless cyclone performance characteristics are ruled solely by the Reynolds number (Fig. 2). Based on the flow field and cyclone performance characteristics four critical Reynolds numbers were determined which correspond to the transition from the laminar to transition regime, from transition to the turbulent regime, and two for transitions between three turbulent sub-regimens. A single-term power series model (one per region) can be used to describe the dependence of dimensionless performance characteristics and lip flow characteristics on the Reynolds number. The critical Reynolds numbers for the flow regime interfaces, and the corresponding ordinate values for the cyclone non-dimensional performance parameters, are expected to be functions of cyclone relative internal geometry (i.e. cyclone family specific), but presumably the effect of the internal geometry is noticeably smaller than the general dependence on the Reynolds number.

The results of this study showed, that when one knows the performance parameters of a cyclone at some Reynolds numbers, varying the operating conditions but keeping the same Reynolds numbers one can predict the expected performance characteristics of the cyclone. This could be a useful tool for researches and engineers who deal with modelling and application of cyclones.

MOTS-CLES DU THEME

Cyclone, separation, CFD.

MOTS-CLÉS LIBRES

Cyclone separator, separation efficiency, cut-size, pressure drop, vortex flow.

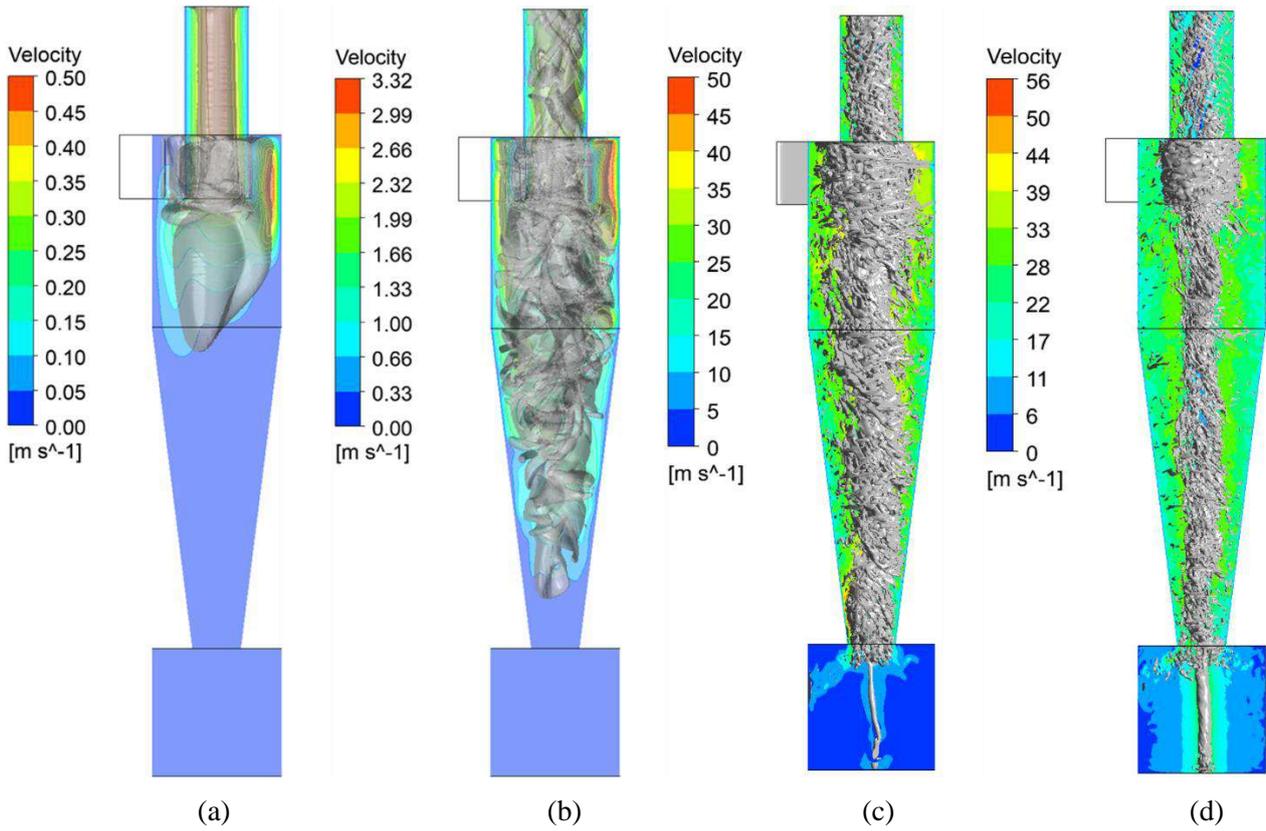


Fig. 1. Flow pattern in a cyclone at different outlet Reynolds numbers: 84 (a), 419 (b), 4190 (c), and 10060 (d).

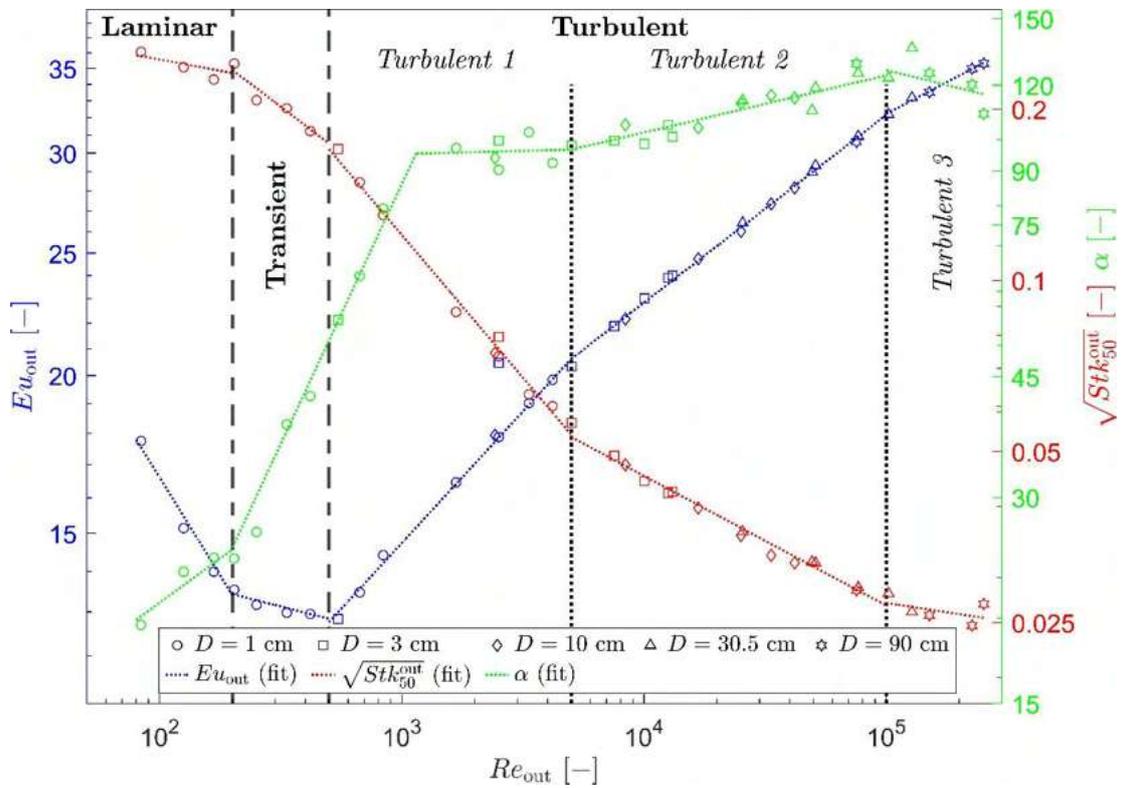


Fig. 2. Dimensionless performance characteristics of a cyclone

Renewable resources for a green and sustainable chemistry

Marianne VOLKMAR¹ et Roland ULBER¹

¹*Department of Bioprocess Engineering, RPTU in Kaiserslautern, Germany*

Marianne.volkmar@mv.rptu.de

The department of bioprocess engineering at the RPTU Kaiserslautern-Landau has a long research tradition in the field of renewable resources, energy efficiency and sustainable bioprocesses. This talk covers the recent and current projects of the department in this area.

The increasing demand for energy and resources of a growing world population calls for innovative ideas to tackle these challenges. One vital approach is the orientation towards a circular economy. Here, material formerly considered as waste is applied as resource, alleviating the need for non-renewable substances such as crude oil and gas. Due to its abundance and composition, lignocellulosic biomass is the most prominent renewable resource. Its high content of cellulose and hemicellulose makes it an important carbon source. The department of bioprocess engineering has profound expertise in the valorization of several lignocellulosic side streams which are currently not used economically.

One example of such a side stream is brewer's spent grain. It is the main side product of beer production, with approximately 39 million tons arising each year worldwide. Currently, its main application is as animal feed or in biogas plants, both of which are not economically worthwhile. Together with the Universities of Liège (Belgium), Saarland (Germany), and Lorraine (France) as well as the Luxembourg Institute of Health (Luxembourg) and Celabor (Belgium), the department of bioprocess engineering developed methods to valorize brewer's spent grain for the microbial production of lignocellulose degrading enzymes as well as platform chemicals.

Wood and grass cuttings are obvious examples of lignocellulosic biomass. In joint projects of several research institutes and companies, different methods to valorize beech and poplar wood as well as grass silage were examined. One important factor for the use of lignocellulosic biomass in a biorefinery context is the pretreatment of the raw material. The recalcitrant lignocellulose structure needs to be broken up to separate lignin from carbohydrates to make them accessible for further applications. The department of bioprocess engineering applies a broad spectrum of different pretreatment methods. These include hydrothermal pretreatments such as liquid hot water and organosolv processes, mechanical pretreatments with different crushing and pressing systems as well as enzymatic procedures to release monosaccharides.

Together with the University of Applied Sciences Aachen and the Julius Kühn Institute, the cascaded use of *Lolium perenne* was examined to create a value-added chain from grasslands. Within the project, the biomass was separated into a solid fiber fraction and a liquid press juice. The latter was successfully used as fermentation medium or medium supplement for the fermentative production of platform chemicals, allowing for the integration of agricultural primary products into the chemical industry.

Municipal green waste is another facet of a lignocellulosic waste stream. Here, the heterogeneity of the material is implicated. It consists of various components such as grass clippings, hedge pruning, tree cuttings and foliage arising in municipal gardens and parks as well as cemeteries and roadsides. Currently, the material needs to be disposed of by the city authorities and is mostly either composted or used in biogas plants, which usually constitutes a cost factor instead of a revenue stream. The department of bioprocess engineering developed a process scheme to exploit the heterogenous feedstock depending on its lignin and moisture content. Together with the University of Applied Sciences Mittelhessen and ifn FTZ GmbH, process routes for the valorization of municipal green waste were established. It served as a feedstock for the sustainable production of electrodes for the application in electrobiotechnology. Additionally, different media or media supplements for the cultivation of microorganisms were derived from the biomass. They were used for the fermentative production of carboxylic acids and solvents by *Ustilago maydis* and *Clostridium acetobutylicum*.

These findings are further applied with Karlsruhe Institute of Technology and ifn FTZ GmbH in a follow-up project. It focusses on the use of press juices as fermentation medium for the exemplary production of humulene, butyric acid and itaconic acid to realize a resource-saving and sustainable biotechnology. Here, the fermentation processes are scaled up to fermentations in a 30-liter scale.

The various joint research projects presented in this talk demonstrate the continuous work of the department of bioprocess engineering to contribute to a more sustainable chemical industry.

Janus-type materials as heterogeneous catalysts

Werner R. THIEL¹ and Majid VAFAEEZADEH¹

¹Fachbereich Chemie, RPTU Kaiserslautern-Landau, Allemagne

w.thiel@rptu.de

ABSTRACT

Chemical processes occurring in interphases, which are "regions within a material in which a stationary and a mobile component penetrate each other on a molecular level without formation of a homogeneous mixture" (Lindner, E. in 1999), play important roles in particular in biochemistry, geochemistry and heterogeneous catalysis. To optimize the molecular interactions on the gas-solid or liquid-solid interphase for example is one way to improve the performance of heterogeneous catalysts. However, this strategy is still a challenge. Janus materials, which are anisotropic particles possessing two (or more) types of surface functionalities with different (physico) chemical properties, may provide a solution for this. They allow a perfect adaption of material and solvent/reagent properties. Depending on the chemical patterning of the particle's surface, these systems can additionally act as heterogeneous surfactants and are thus able to stabilize emulsions with the great advantage, that the detergent can be removed from the emulsion by simple filtration.

We prepare such Janus particles by first generating hollow silica spheres using a decane in water/ethanol emulsion. The inner surface of the hollow spheres is hereby decorated with a hydrophobic functional group (Vafaezadeh, M. in 2020). Subsequently the outer surface is functionalized with a second functional group, the chemical properties of which are almost freely selectable. Figure 1 presents an example for the synthesis of such a Janus material. After ion exchange with Na_2WO_4 , a highly active, completely water-dispersible catalyst for the oxidation of cyclohexene to adipic acid using H_2O_2 as the oxidizing agent, is obtained.

Further catalysts, being accessible by comparable routes, have been synthesized in our group during the last five years. They turned out to be highly efficient in esterification reactions, Knoevenagel condensations, C-C coupling reactions or the oxidation of styrene (Vafaezadeh, M. in 2019-2022). Quite recently, we were able to synthesize a Janus material with a separated fluorophilic and ionic decoration. This material acts as a photosensitizer for the generation of $^3\text{O}_2$ after electrostatic immobilization of Rose Bengal on the ionic side of the particles (Pourshani, O. in 2024).

THEMATIC KEYWORDS

Industrial and energetic transition

FREE KEYWORDS

Catalysis, Janus material, interphase reactivity

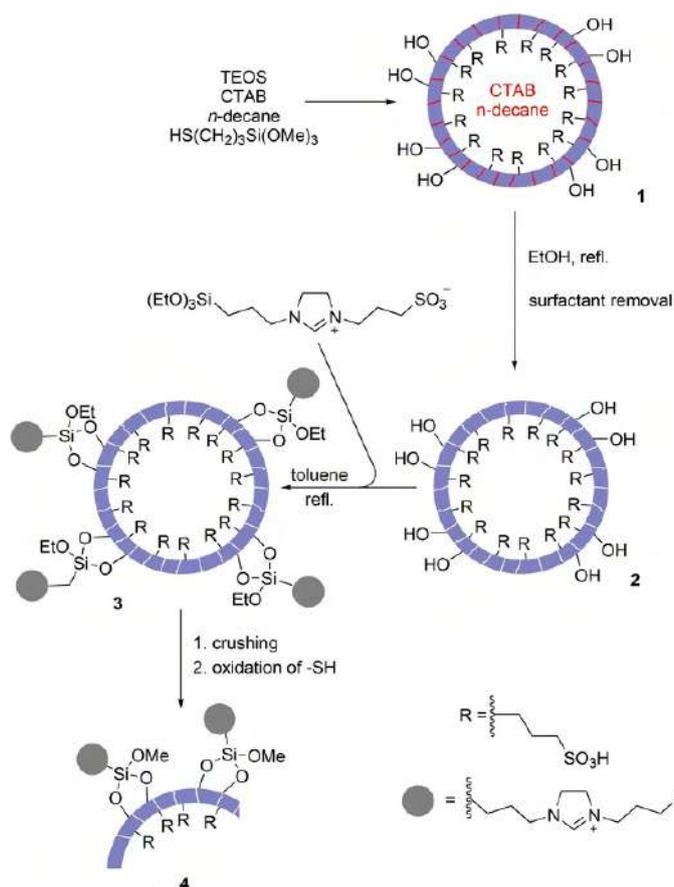


Fig. 1. Generation of a water-dispersible Janus material.

REFERENCES

- Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F. and Mayer, H.A.; 1999, Chemistry in interphases - a new approach to organometallic syntheses and catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38:2154-2174, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990802\)38:15<2154::AID-ANIE2154>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990802)38:15<2154::AID-ANIE2154>3.0.CO;2-T)
- Vafaezadeh, M.; Wilhelm, C.; Breuninger, P.; Ernst, S.; Antonyuk, S. and Thiel, W.R.; 2020, A Janus-type Heterogeneous Surfactant for Adipic Acid Synthesis, *ChemCatChem* 12: 2695-2701, <https://doi.org/10.1002/cctc.202000140>
- Vafaezadeh, M.; Breuninger, P.; Lösch, P.; Wilhelm, C.; Ernst, S.; Antonyuk, S. and Thiel, W.R.; 2019, Janus Interphase Organic-Inorganic Hybrid Materials: Novel Water-Friendly Heterogeneous Catalysts, *ChemCatChem* 11:2304–2312, <https://doi.org/10.1002/cctc.201900147>
- Vafaezadeh, M.; Schaumlöffel, J.; Lösch, A.; De Cuyper, A. and Thiel, W.R.; 2021, Dinuclear Copper Complex Immobilized on a Janus-Type Material as an Interfacial Heterogeneous Catalyst for Green Synthesis, *ACS Appl. Mater. Interf.* 13: 33091-33101, <https://doi.org/10.1021/acscami.1c08267>
- Vafaezadeh, M.; Saynisch, R.; Lösch, A.; Kleist, W. and Thiel, W.R.; 2021, Fast and selective aqueous-phase oxidation of styrene to acetophenone using a mesoporous janus-type palladium catalyst, *Molecules* 26:6450, <https://doi.org/10.3390/molecules26216450>
- Vafaezadeh M.; Weber, K.; Demchenko, A.; Lösch, P.; Breuninger, P.; Lösch, A.; Kopnarski, M.; Antonyuk, S.; Kleist, W. and Thiel, W.R.; 2022, Janus bifunctional periodic mesoporous organosilica, *Chem. Commun.* 58: 112-115, <https://doi.org/10.1039/d1cc06086d>
- Pourshiani, O.; Romero, Z.; Ganji, N.; Herrendorf, T.; Seifert, A.; Demchenko, A.; Prosenc, M.H.; Kleist, W.; Kopnarski, M.; Karimi, B. and Thiel, W.R.; 2024, Perfluoralkyl/Rose Bengal Functionalized Janus Silica Nanoparticles for Photocatalytic Transformations with Singlet Oxygen, *ChemCatChem* 16:e202301162, <https://doi.org/10.1002/cctc.202301162>

Power-to-X processes with catalysts derived from metal-organic frameworks

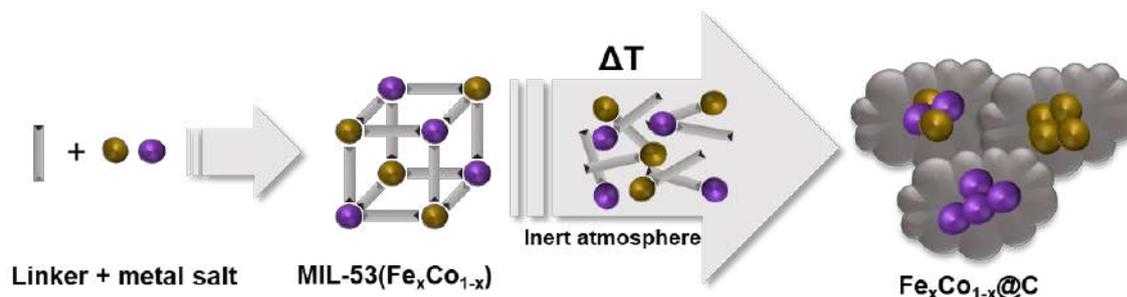
Leif ROHRBACH¹, Tim HERRENDORF¹, Christian WILHELM¹ and Wolfgang KLEIST¹,

¹Department of Chemistry, RPTU Kaiserslautern-Landau, Allemagne

wolfgang.kleist@rptu.de

ABSTRACT

The energy storage capabilities of C-C and C-H bonds in hydrocarbons and the easy release of this energy via combustion results in a global energy demand based on fossil fuels of about 80 %. [1] Since the common use of fossil energy carriers is limited due to its declining resources as well as climate-damaging emissions, the long-term storage of renewable energy became a major challenge in recent years. The hydrogenation of carbon dioxide, including the utilization of hydrogen produced by water electrolysis with renewable energy, is a promising approach within the “Power-to-X” (PtX) concept to generate a renewable hydrocarbon-based energy source. However, to meet the industrial requirements highly active and robust catalysts systems are required for the Fischer-Tropsch synthesis and the methanation of carbon dioxide. [2] In general, metal-organic frameworks (MOFs) feature many advantageous characteristics for heterogeneous catalysis, but their framework structure does usually not possess the necessary thermal and chemical stability to sustain industrial gas phase processes under elevated pressures and at high temperatures. One promising strategy to overcome this issue and to obtain catalysts with improved properties, is the so-called MOF-mediated synthesis (MOFMS) approach, a controlled thermal decomposition of metal-organic frameworks under well-defined conditions (see Scheme 1). This can lead to highly active metal nanoparticles, which are embedded in various support matrices. Since the decomposition of the organic linker molecules can lead to the formation of a carbonaceous shell, which stabilizes the resulting metal nanoparticles against sintering and oxidation, an improved stability is expected for gas-phase applications of the resulting materials. [3]



Scheme 1: Schematic representation of the MOFMS approach for bimetallic FeCo@C catalysts derived from MIL-53(Fe,Co) precursors.

Mono- and bimetallic MOF precursors have been synthesized based on different framework structures. The precursors were thermally decomposed under various conditions (atmospheres and temperatures). The MOF precursors and the resulting MOFMS-derived catalyst materials were thoroughly characterized using well-established and sophisticated methods like elemental analysis (ICP-OES), nitrogen physisorption, thermogravimetric analysis, powder x-ray diffraction, temperature-programmed reduction, and X-ray absorption spectroscopy. The catalytic experiments were carried out in a high-pressure bench-type setup equipped with a fixed-bed flow-type reactor made from stainless steel. The gas flows were adjusted by digital mass-flow controllers (F-201CV-100-RBD-11-V, Bronkhorst Hi-Tec). In the case of the methanation reaction, the reactor effluent was analyzed by using an X-STREAM Enhanced XEGP from Emerson with three IR detector channels for CO₂, CH₄, and CO and a TCD detector for H₂. For the Fischer-Tropsch synthesis, on-line gas chromatography (Agilent HP 6890) equipped with a HP-PLOT/Q column was used for analyzing the reactor effluent.

The MOF-derived catalyst systems featured high activity and long-term stability in both the methanation reaction and the Fischer-Tropsch synthesis. A particular focus was put on dynamic operating conditions like fluctuating feed gas streams, which often lead to a fast deactivation of the respective catalyst systems.

THEMATIC KEYWORDS

MOF-mediated synthesis, renewable energy storage, chemical energy storage

FREE KEYWORDS

Catalysis, Methanation, Fischer-Tropsch

REFERENCES

- [1] BP Statistical Review of World Energy 2020.
- [2] L. Oar-Arteta, T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn, J. Gascon, 2017, *Nanotechnol. Catal.* 1, 225
- [3] N. Prinz, L. Schwensow, S. Wendholt, A. Jentys, M. Bauer, W. Kleist, M. Zobel, 2020, *Nanoscale* 12, 15800-15813,

SPONSORS & PARTENAIRES

SPONSOR PLATINE



ROQUETTE

Offering the best of nature™

SPONSORS ARGENT



METTLER TOLEDO

sanofi



AUTRES SPONSORS



SPONSORS & PARTENAIRES

AUTRES SPONSORS



ENTITÉS PORTEUSES



AVEC LE SOUTIEN DE

