

Journées Recherche et Industrie biogaz méthanisation

16-17-18 octobre 2013

Palais des Archevêques de Narbonne

Etude interlaboratoires pour l'harmonisation des protocoles de mesure du potentiel méthanogène des matrices solides hétérogènes

R. Cresson^α, S. Pommier^β, F. Béline^γ, T. Bouchez^δ, P. Buffière^ε, J. Cacho^ζ,
P. Camacho^η, A. Pauss^θ, P. Pouech^ι, T. Ribeiro^κ, M. Torrijos^λ

^α INRA Transfert Environnement

^β CRITT Génie des Procédés Technologies Environnementale (GPTE), INSA de Toulouse

^γ Gestion Environnementale et traitement biologique des déchets (GERE), IRSTEA de Rennes

^δ Hydrosystèmes et bioprocédés (HBAN), IRSTEA d'Antony

^ε Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE), INSA de Lyon

^ζ VEOLIA Environnement Recherche & Innovation (VERI)

^η Centre International de Recherche sur l'Eau et l'Environnement (CIRSEE), Suez Environnement

^θ Université de Technologie de Compiègne (UTC)

^ι Pôle APESA Technologies

^κ Institut Polytechnique LaSalle Beauvais

^λ Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement (LBE), INRA de Narbonne

...une passerelle entre deux cultures

Recherche Académique

Industrie

Répondre à une
question de
recherche

Etudier la faisabilité
d'un projet

Adapter de la
méthode à
l'objectif

Dimensionner
une installation

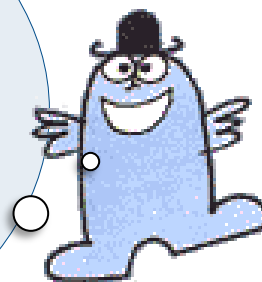
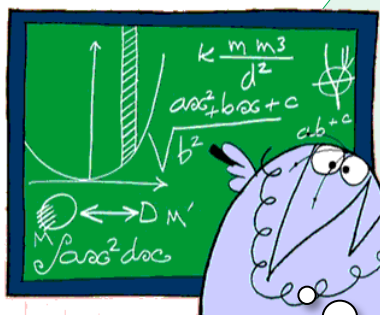
Exploiter une
unité de
méthanisation

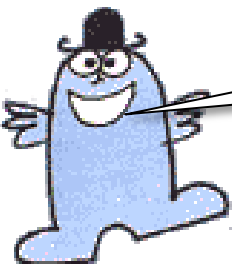
Publier

BMP

On va faire une
super publi !

On va produire du
méthane!

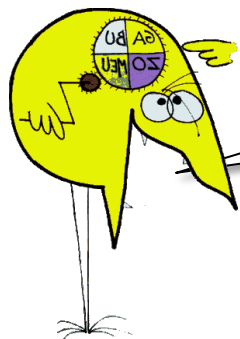




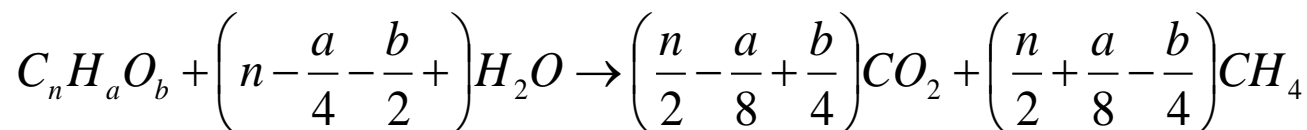
Le potentiel méthanogène, PBM, BMP ... qu'est-ce que c'est?



Le Potentiel Bio-Méthanogène (BMP) correspond à la quantité maximale de méthane produit par un composé lors de sa biodégradation, en absence d'oxygène (anaérobiose).



La théorie (Buswell)



$$PM_{th} = \frac{\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}}{12n + a + 16b} \times 22,4 \times [MO]$$

Exemple : le glucose $C_6H_{12}O_6$

$$PM_{th} = 0,373 \text{ LCH}_4 / \text{g}$$

Le potentiel méthanogène s'exprime :

- en Nm^3 de méthane par kg de déchet frais (rare)
- en Nm^3 de méthane par kg de matière organique (ou volatile) : $\text{m}^3\text{CH}_4.\text{kgMV}^{-1}$
- pour les effluents, en m^3 de méthane par kg de DCO



Il faudrait caractériser les différentes matières organiques à traiter, au minimum pour les **comparer** entre elles, et si possible pour être en mesure de **prévoir** leurs comportements dans les digesteurs!

Des gisements très variés...

Biomasse type

- Déchets agricoles,
- Déchets agro-industriels,
- Déchets de restauration,
- Déchets verts...



Déchets municipaux résiduels

- Résidus de TMB d'OMR,
- Fractions organiques d'OMR,

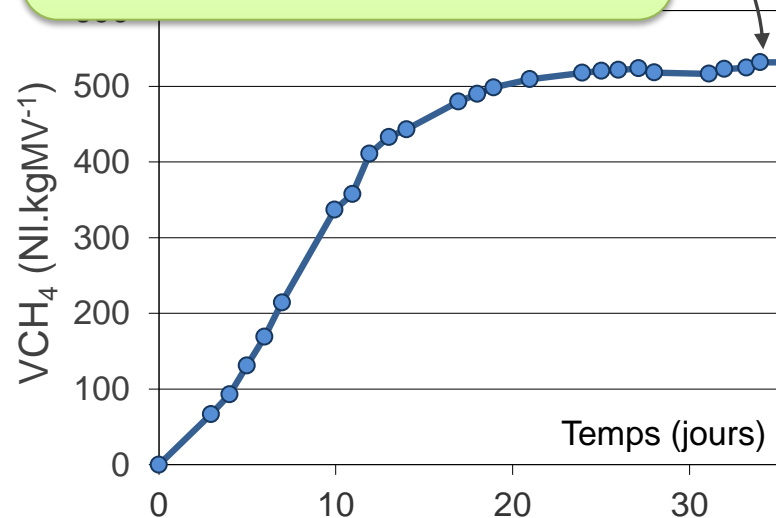
...



Protocoles exp'imentaux



- Potentiel m'thanog'ne
- Cin'tique de production
- Biod'gradabilit' ana'robie



Volume et
composition biogaz



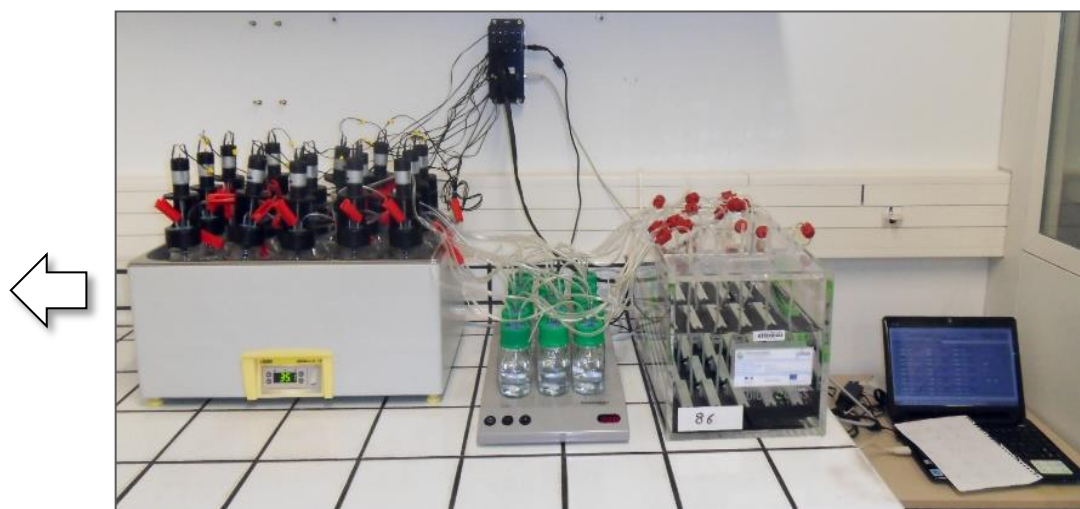
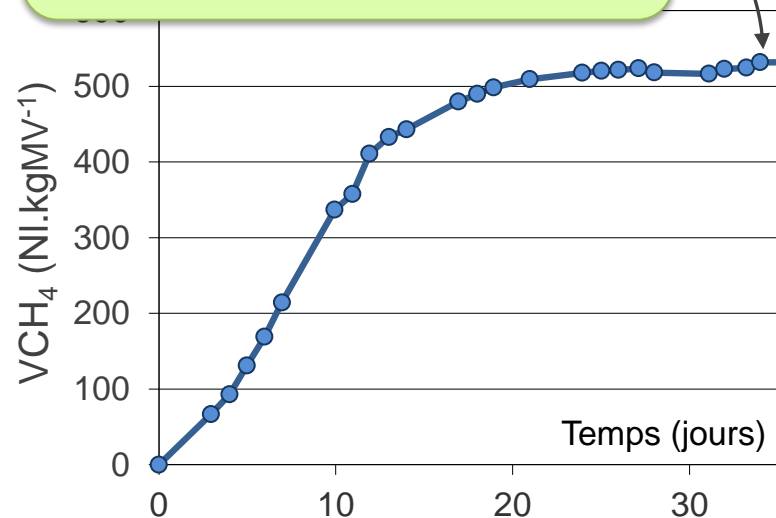
Environnement (T°, agitation)

Pression, CPG

Protocoles expérimentaux



- Potentiel méthanogène
- Cinétique de production
- Biodégradabilité anaérobie



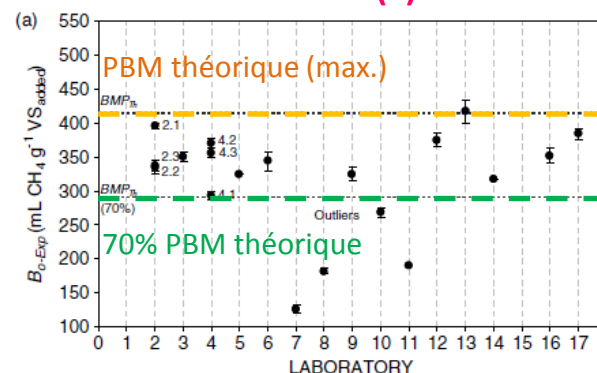
Mesure volumétrique de la production de méthane
(CO₂ piégé)

BMP : une mesure reproductible / répétable?

ADRIL Project - Test interlaboratoires

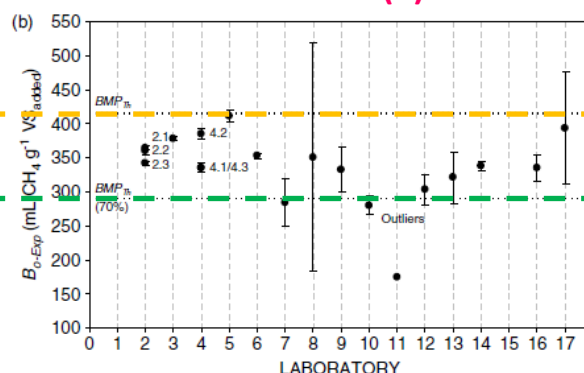
romain.cresson@supagro.inra.fr

Amidon (a)



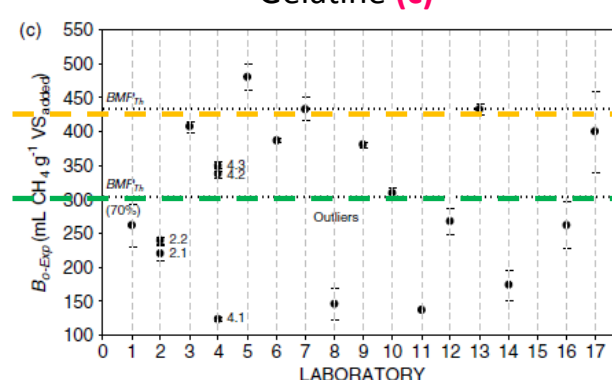
126 à 417 ml CH₄.gMV⁻¹
320 ± 77 (RSD 24%) mlCH₄.gMV⁻¹

Cellulose (b)



175 à 412 ml CH₄.gMV⁻¹
340 ± 52 (RSD 15%) mlCH₄.gMV⁻¹

Gélatine (c)



124 à 480 ml CH₄.gMV⁻¹
300 ± 110 (RSD 37%) mlCH₄.gMV⁻¹

"Most of the BMP yield results reported ...were satisfactory, with a low number of outliers"...
... "The biodegradation rates differed significantly according to the experimental approaches."

(a) 500 t
(b) 1000 t
(c) 500 t

Méthanisation?

Lab. 13 : 310 000 m³ CH₄

Lab. 11 : 770 000 m³ CH₄

???



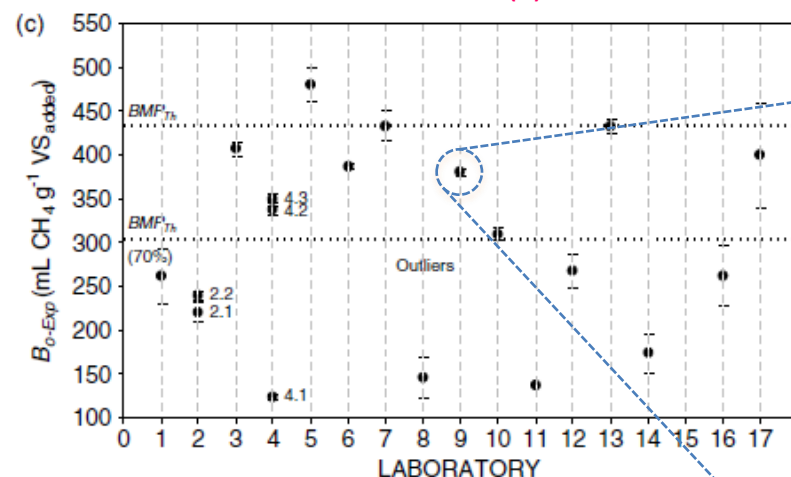
BMP : une mesure reproductible / répétable?



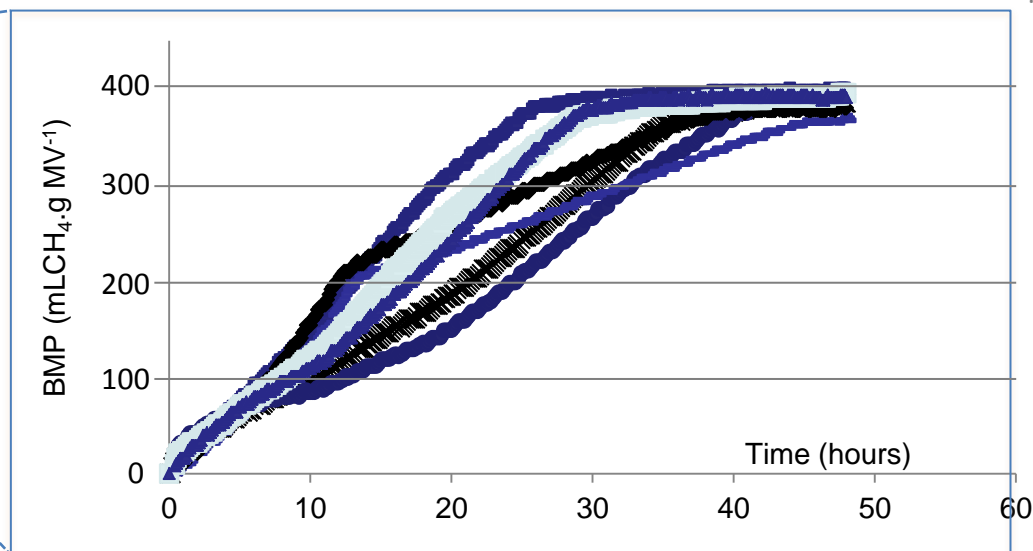
... "The biodegradation rates differed significantly according to the experimental approaches!" ...

Gélatine (c)

Mauvaise reproductibilité interlaboratoires
Répétabilité acceptable (intra laboratoire)



⇒ Un protocole différent pour chaque laboratoire (pour chaque étude...)



355 à 395 mLCH₄.gMV⁻¹
375 ± 20 (RSD ~ 6%) mLCH₄.gMV⁻¹

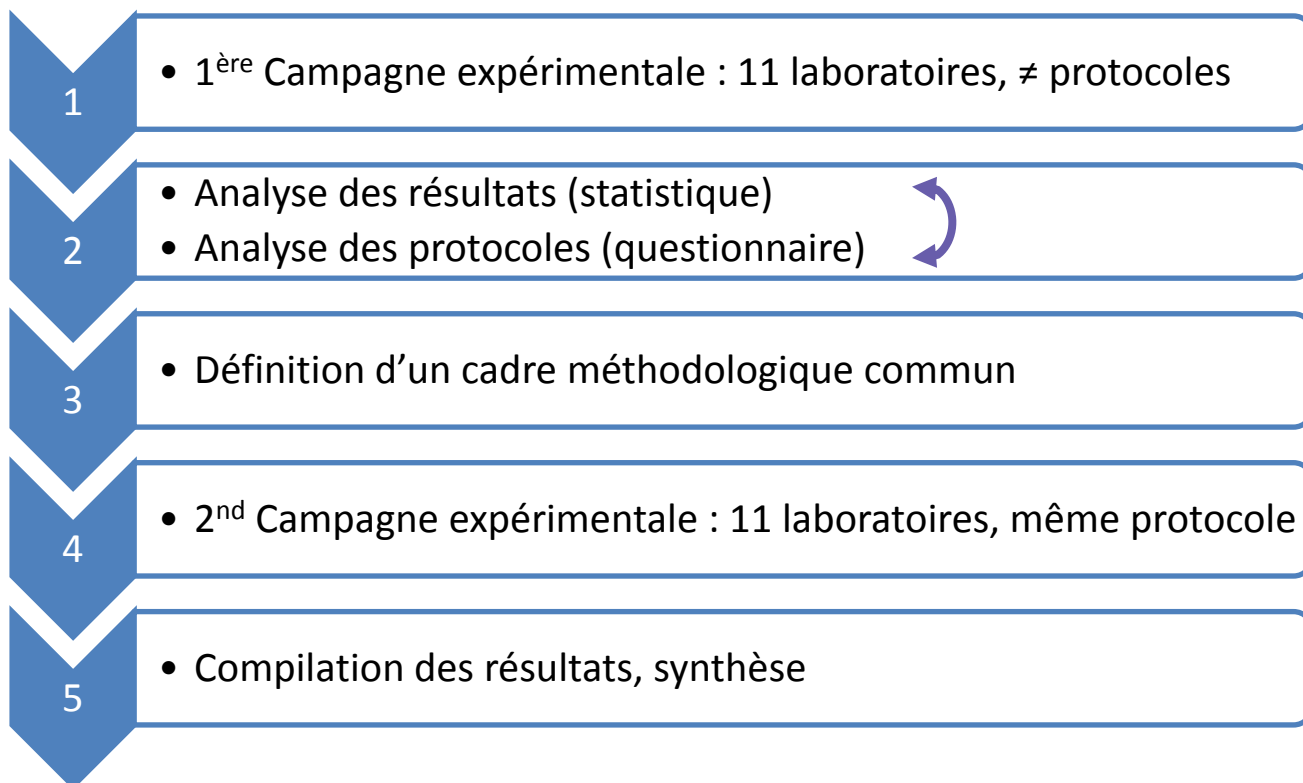
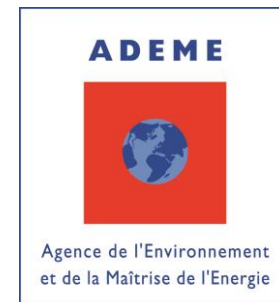
- ⇒ De nombreux protocoles "standards" (ISO, DIN, ASTM, VDI...), aucun réellement adapté
- ☹ Comparer les résultats dans ces conditions peut s'avérer compliqué...

Etude interlaboratoires « BMP des matrices solides hétérogènes »

11 partenaires : INRA (2), INSA (2), IRSTEA (2), APESA, SUEZ, VEOLIA, UTC, LaSalle Beauvais

Objectif(s) :

- Analyser les méthodologies actuellement mises en œuvre
- Identifier les points clés de la mesure et définir les bonnes pratiques expérimentales
- Proposer un cadre méthodologique adapté

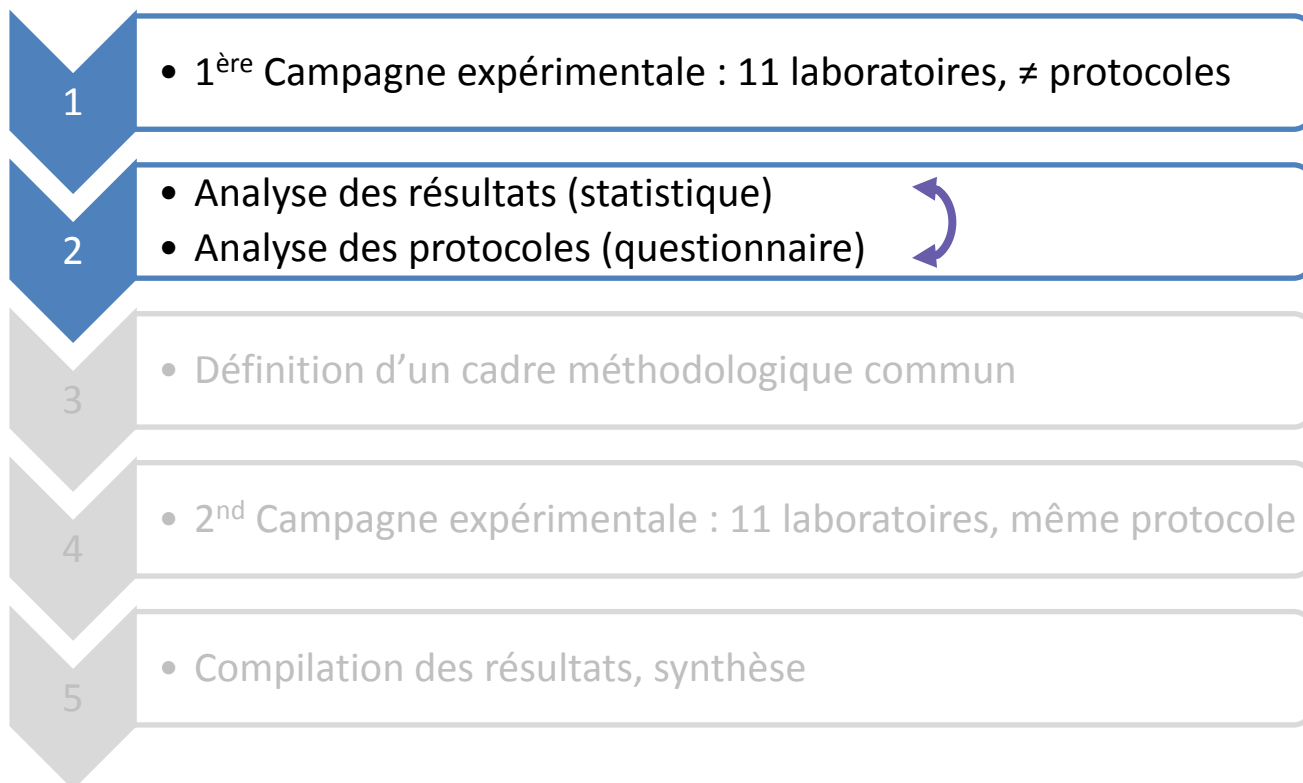
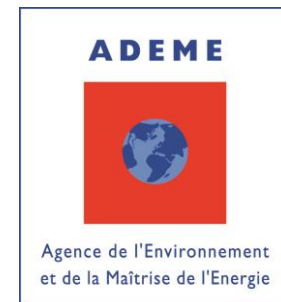


Etude interlaboratoires « BMP des matrices solides hétérogènes »

11 partenaires : INRA (2), INSA (2), IRSTEA (2), APESA, SUEZ, VEOLIA, UTC, LaSalle Beauvais

Objectif(s) :

- Analyser les méthodologies actuellement mises en œuvre
- Identifier les points clés de la mesure et définir les bonnes pratiques expérimentales
- Proposer un cadre méthodologique adapté



Substrat SA



+



*Séchage
Broyage*

Substrat SA'



romain.cresson@supagro.inra.fr

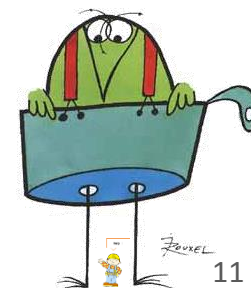
	% MB dans mélange	% MV dans mélange
Pommes de terre	40%	27%
Maïs	20%	18%
Steack haché	30%	26%
Paille	10%	29%

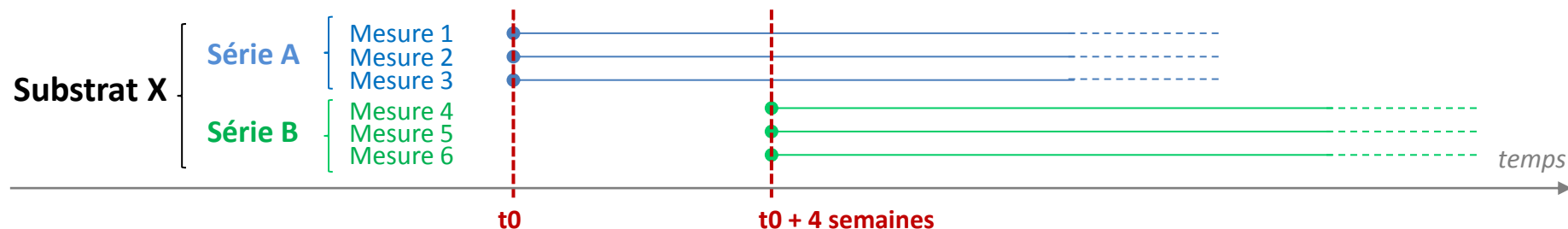
Substrat SB



Objectifs

- Diversité de biodégradabilité (composition chimique)
- Hétérogénéité (structure)
- SA' → Découpler mode de préparation et protocole expérimental





Objectifs

- Tester la répétabilité (3 mesures simultanées/série)
- Tester la reproductibilité inter et intra-laboratoire → 2 séries à un mois d'intervalle

Analyse statistique

- Confiée à un prestataire « extérieur »
 - **Norme métrologique ISO (NF ISO 5725-1)**
 - **Valeurs atypiques considérées au cas par cas :**
 - **écartées** (résultats considérés comme non exploitables par les Labos),
 - **prises en compte** → permettent de quantifier les effets des paramètres des protocoles
 - **Plan d'expérience**
 - Protocole expérimental non imposé = **plan d'expériences incomplet et non équilibré**
- ⇒ Précautions :
- **écarter les modalités à effectifs trop faibles**
 - prendre en compte le caractère imbriqué de certains facteurs (méthode/mesure gaz/agitation)

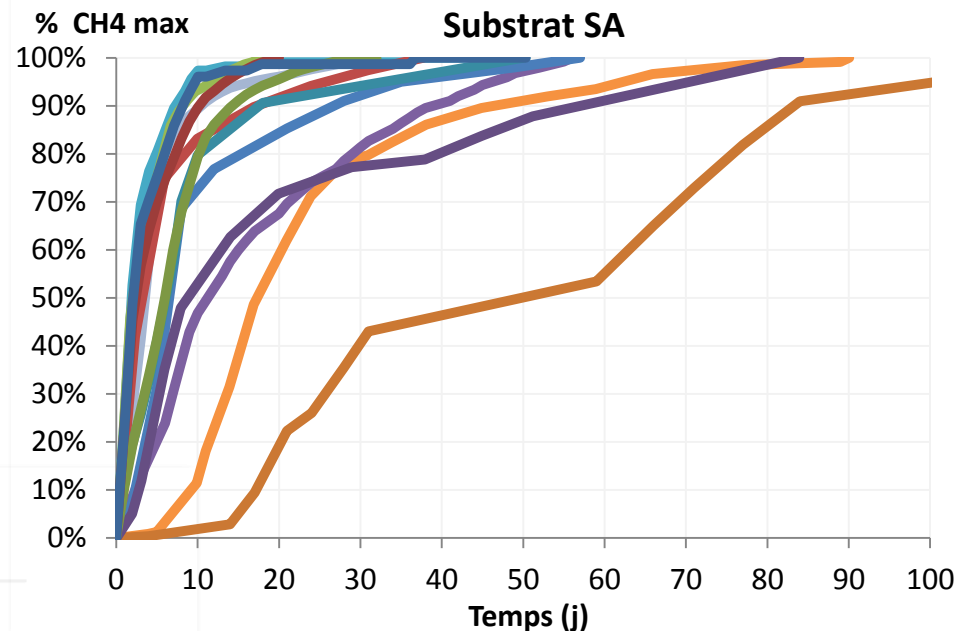
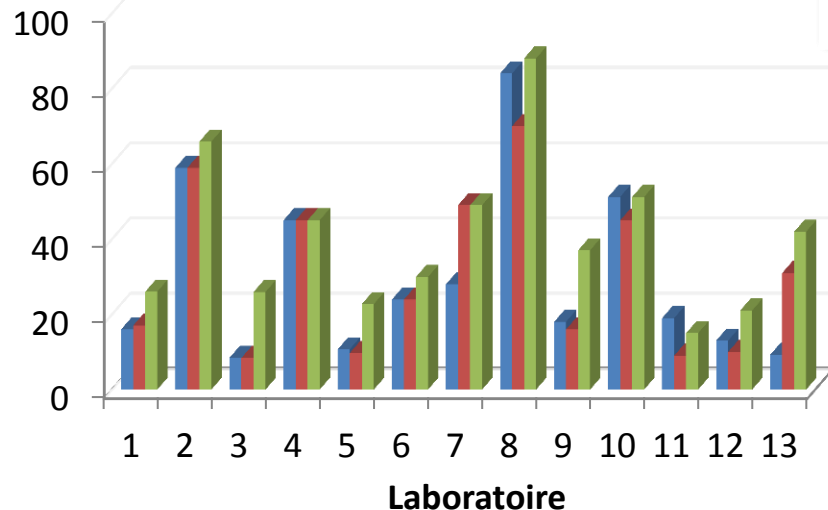
Résultats:

- I. Statistiques descriptives et visualisation
- II. Effets des paramètres du protocole de mesure
- III. Différence entre SA et SA' ?

Combien de temps pour
avoir une valeur de BMP ?

Temps pour 95% CH₄max

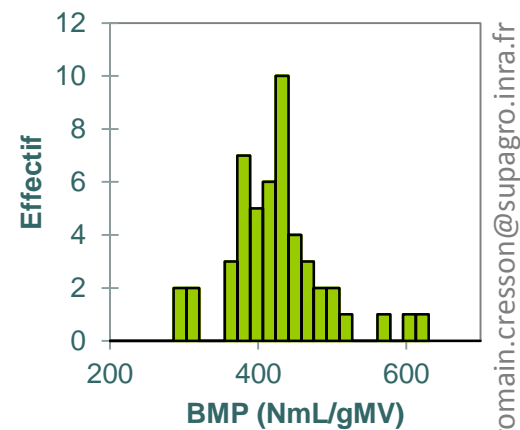
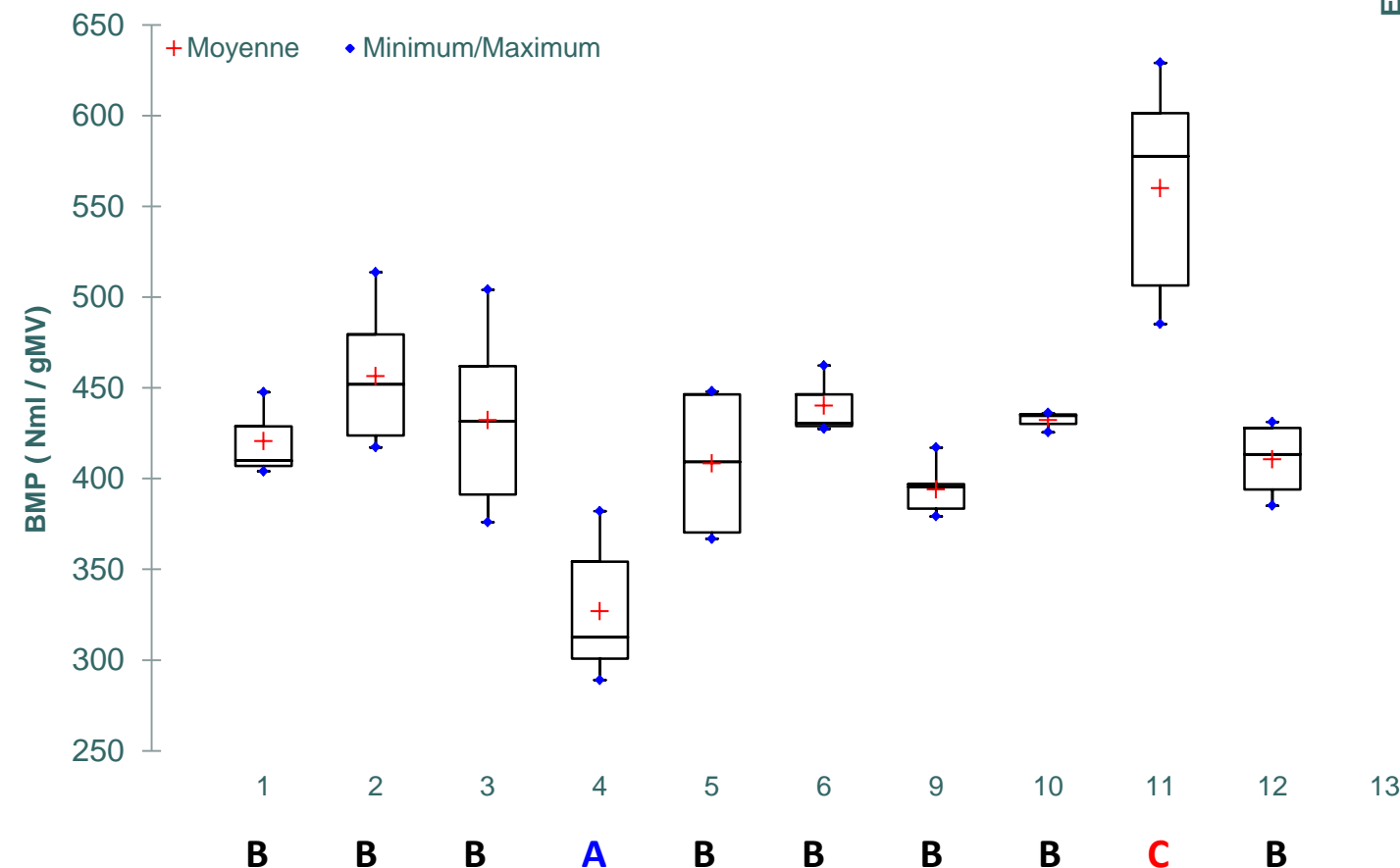
jours



Entre 10 et 100 jours !

Statistiques descriptives et visualisation

Echantillon SA

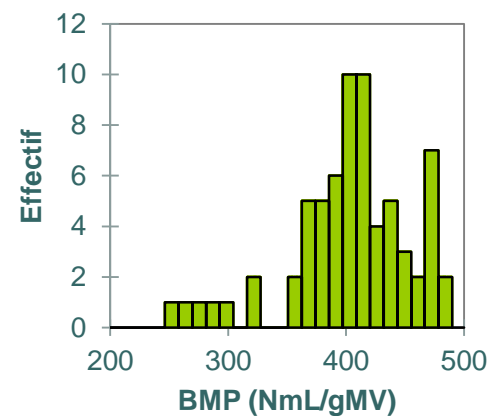
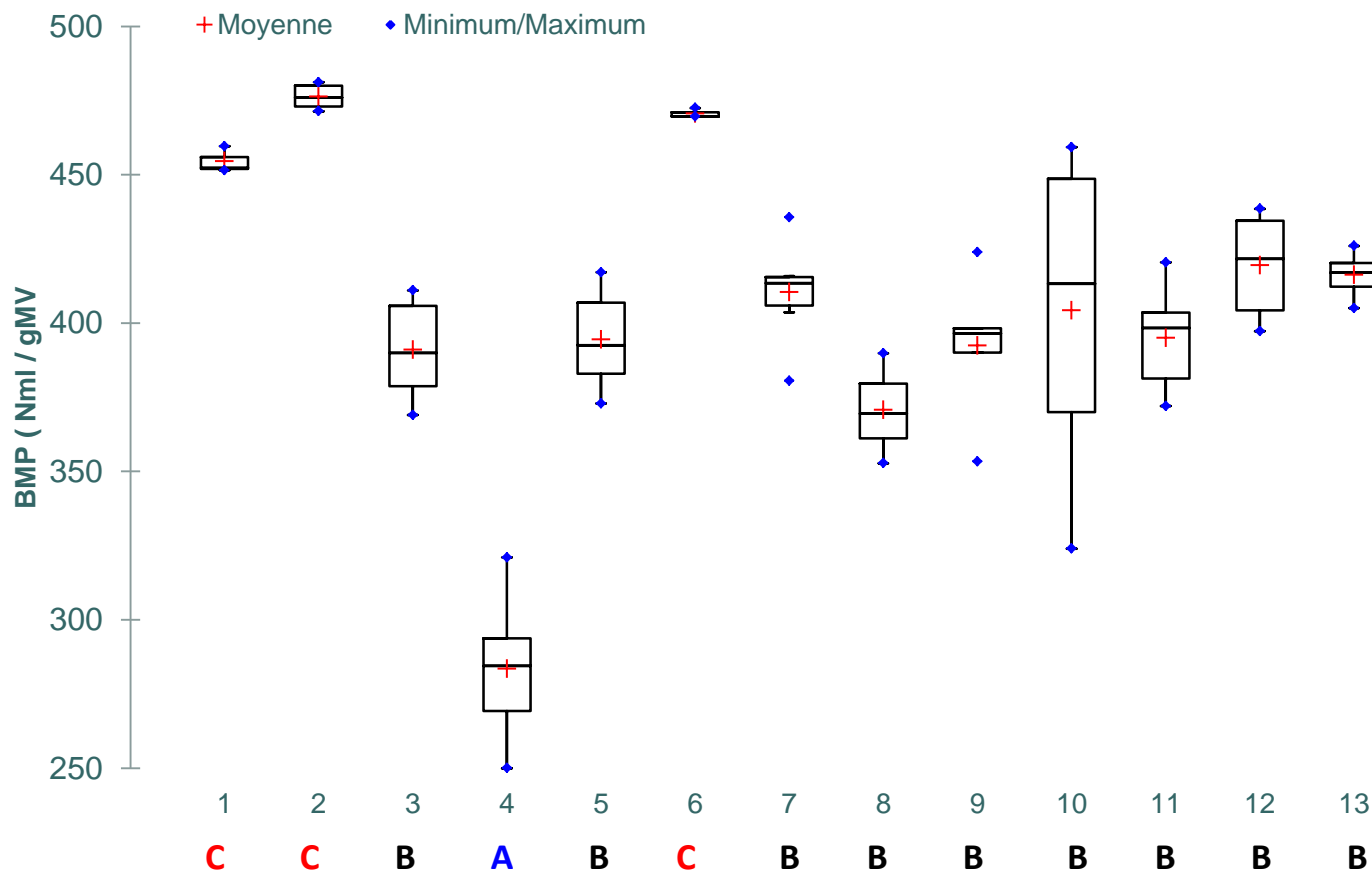


Statistiques

Nombre de valeurs	50
Valeurs manquantes	16
Moyenne	425
Médiane	422
Min.	289
Max.	629
sr (répétabilité intra-labo)	30
CVr	7%
sRi (reproductibilité intra-labo)	37
CVRi	9%
sR (reproductibilité inter-labos)	84
CVR	20%

Statistiques descriptives et visualisation

Echantillon SA'

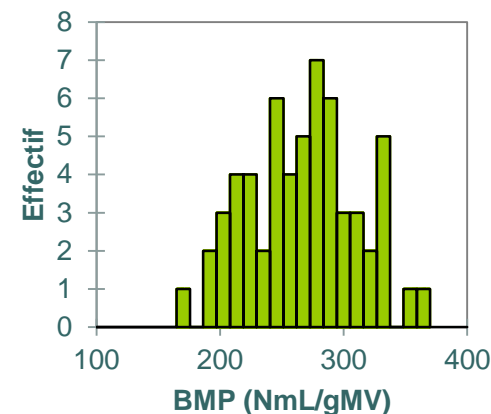
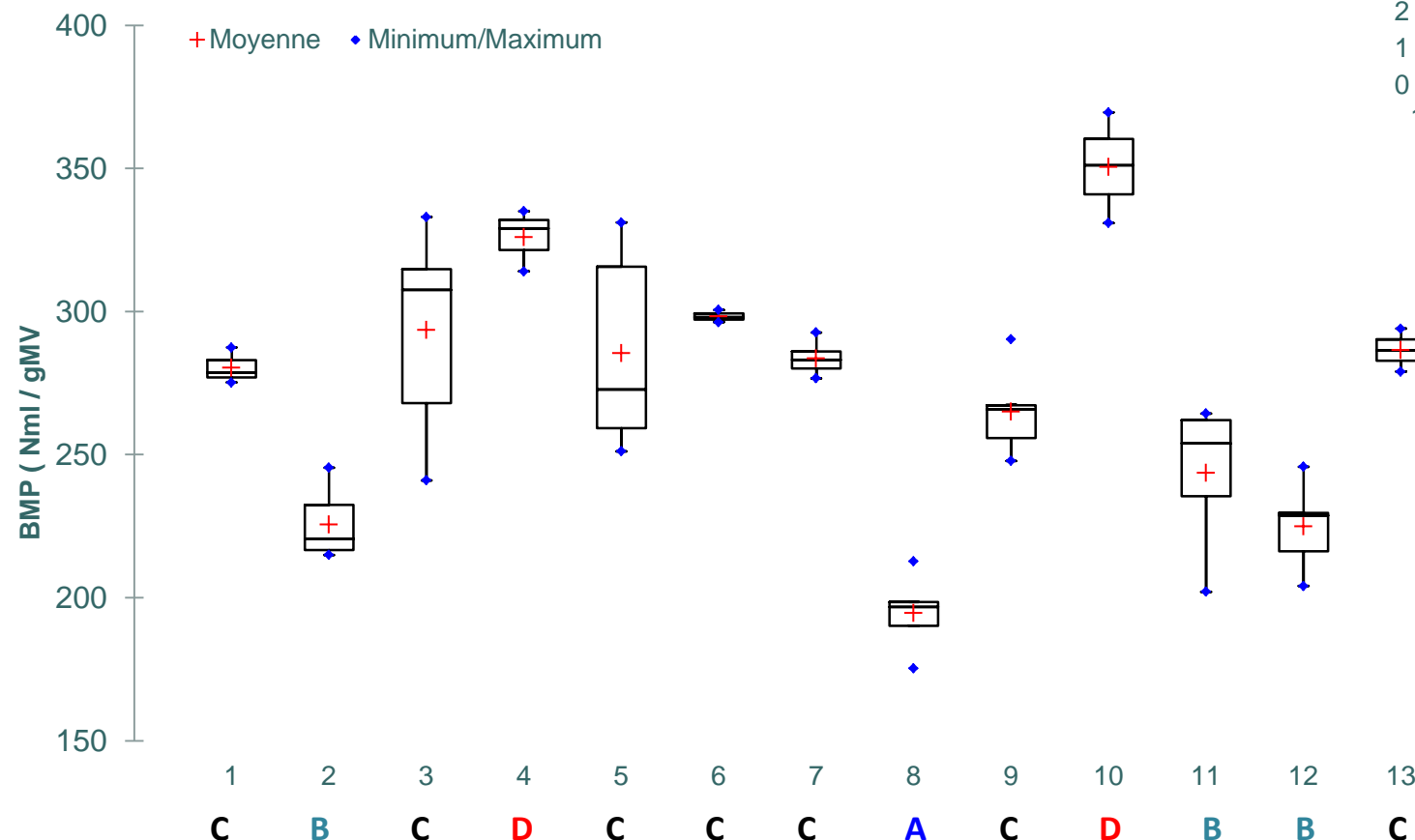


Statistiques

Nombre de valeurs	68
Valeurs manquantes	10
Moyenne	403
Médiane	407
Min.	250
Max.	481
sr (répétabilité intra-labo)	16
CVr	4%
sRi (reproductibilité intra-labo)	23
CVri	6%
sR (reproductibilité inter-labos)	67
CVR	17%

Statistiques descriptives et visualisation

Echantillon SB

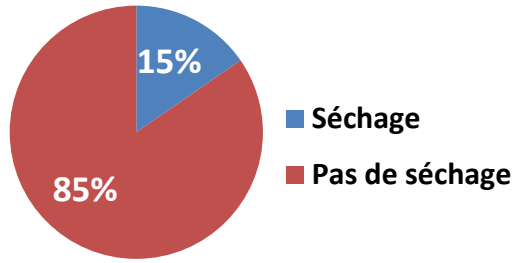


Statistiques

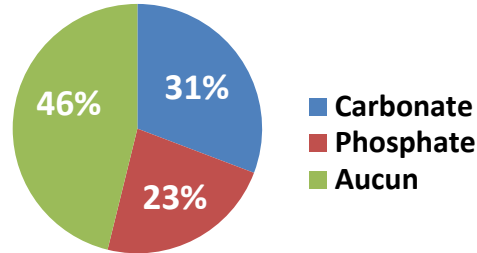
Nombre de valeurs	59
Valeurs manquantes	19
Moyenne	267
Médiane	267
Min.	175
Max.	370
sr (répétabilité intra-labo)	17
CVr	6%
sRi (reproductibilité intra-labo)	21
CVri	8%
sR (reproductibilité inter-labos)	54
CVR	20%

Pratiques expérimentales

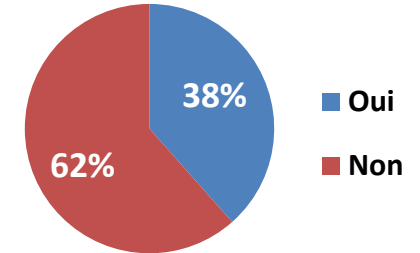
Séchage du substrat



Tampon pH

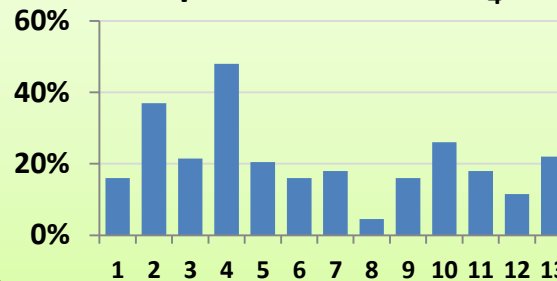


Solution nutritive

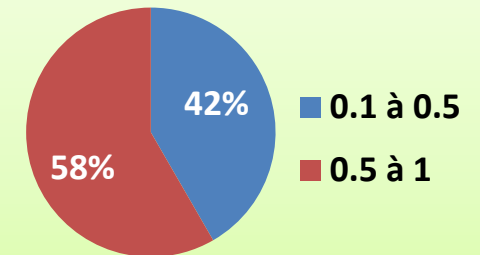


= Activité endogène

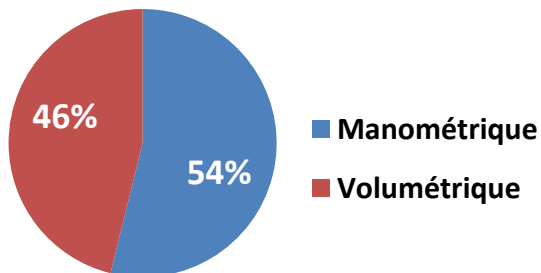
Part de l'inoculum dans la production de CH₄



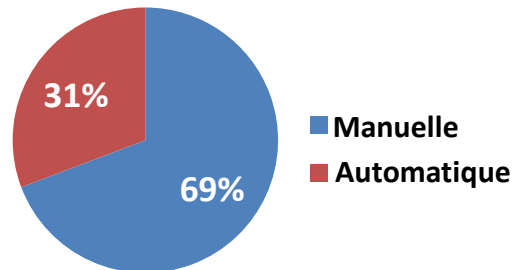
Ratio S/X



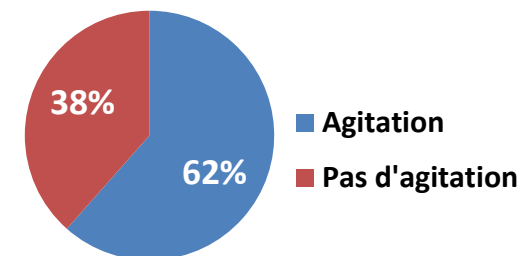
Mesure du gaz



Méthode



Agitation



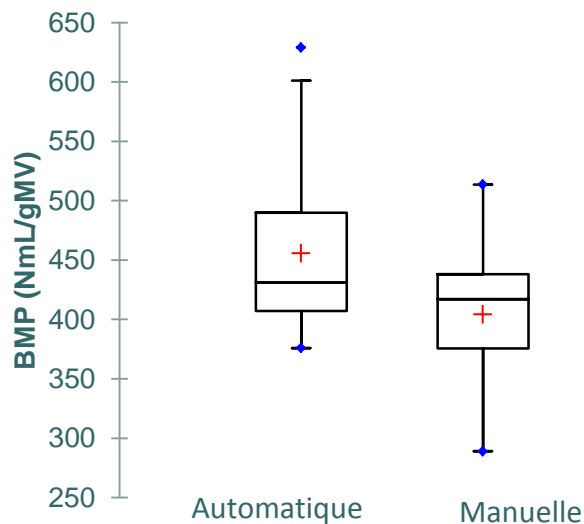
Influence des paramètres du protocole

Analyse de variance (ANOVA) à p facteurs

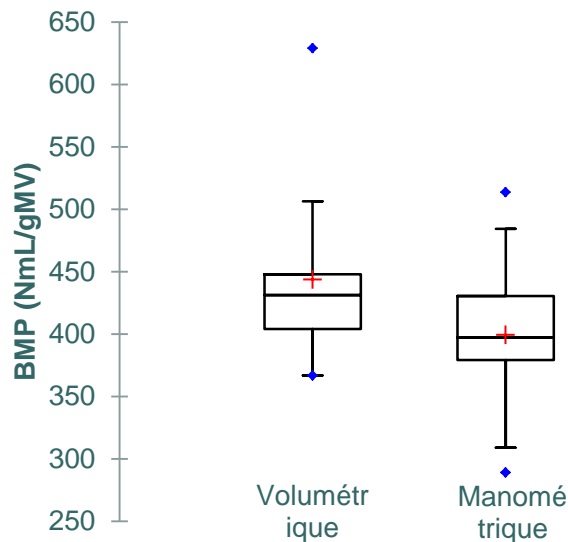
Echantillon SA



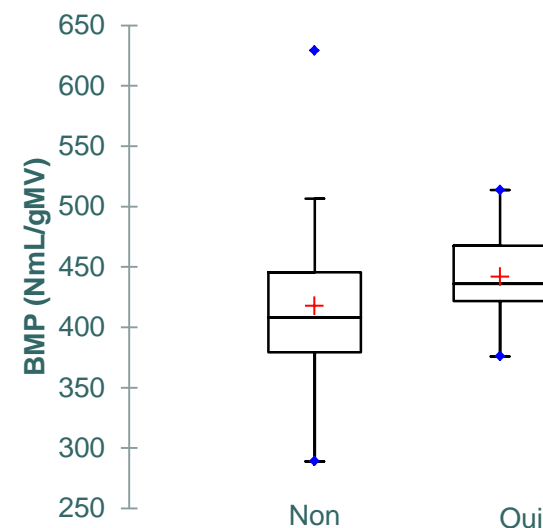
Méthode



Mesure du gaz



Solution nutritive

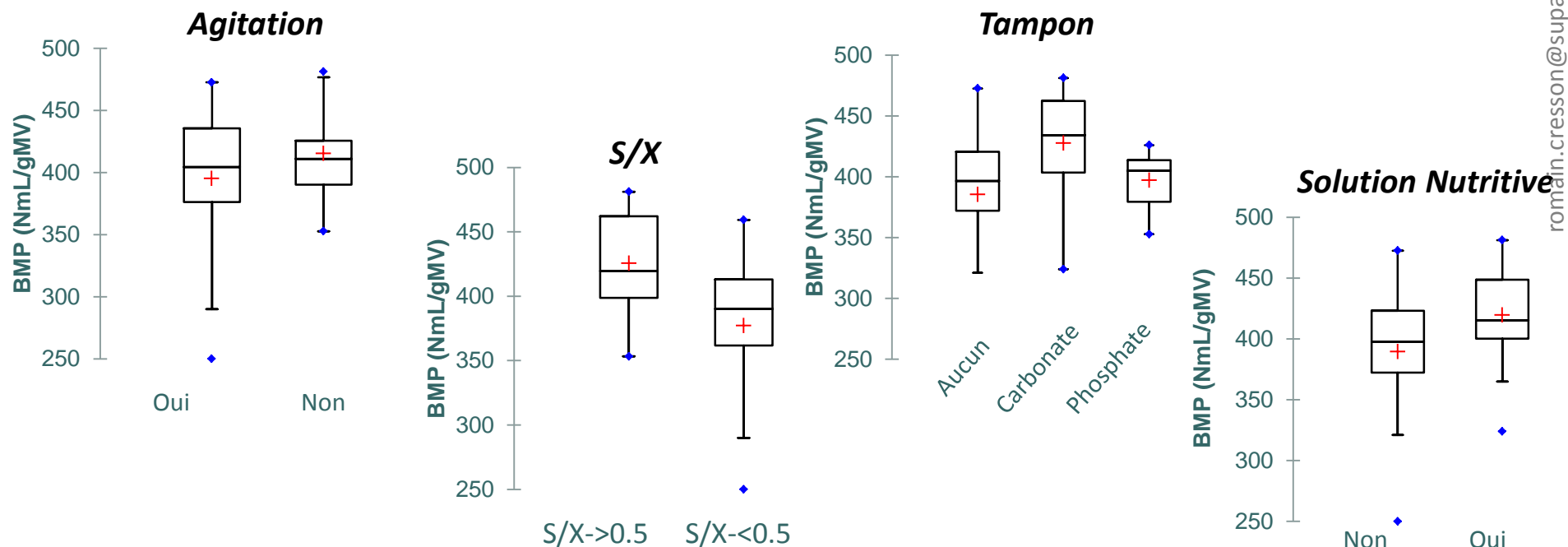


Facteur	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	65906.255	65906.255	24.810	< 0.0001
Mesure gaz	1	33002.034	33002.034	9.594	0.003
Agitation	1	10726.401	10726.401	2.702	0.108
S/X	1	5725.674	5725.674	2.155	0.150
(Tampon)	(2)	(33595.824)	(16797.912)	(6.323)	(0.004)
Solution Nutritive	1	18960.097	18960.097	7.137	0.011
(% CH4 endogène)	(2)	(15389.224)	(7694.612)	(2.897)	(0.066)

Influence des paramètres du protocole

Analyse de variance (ANOVA) à p facteurs

Echantillon SA'

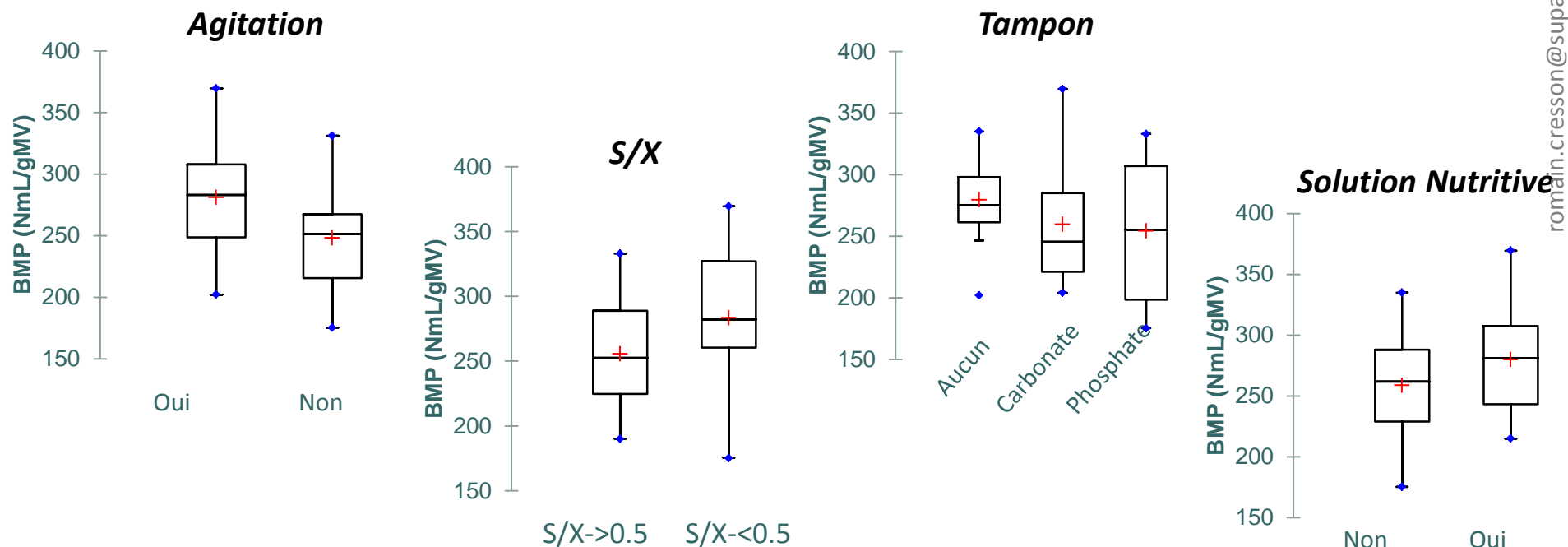


Facteur	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	427.376	427.376	0.283	0.597
Mesure gaz	1	4632.923	4632.923	3.215	0.078
Agitation	1	6451.936	6451.936	4.313	0.042
S/X	1	55313.658	55313.658	36.606	< 0.0001
Tampon	2	35193.232	17596.616	11.645	< 0.0001
Solution Nutritive	1	11421.127	11421.127	7.558	0.008
(% CH4 endogène)	(2)	(12762.812)	(6381.406)	(4.223)	(0.019)

Influence des paramètres du protocole

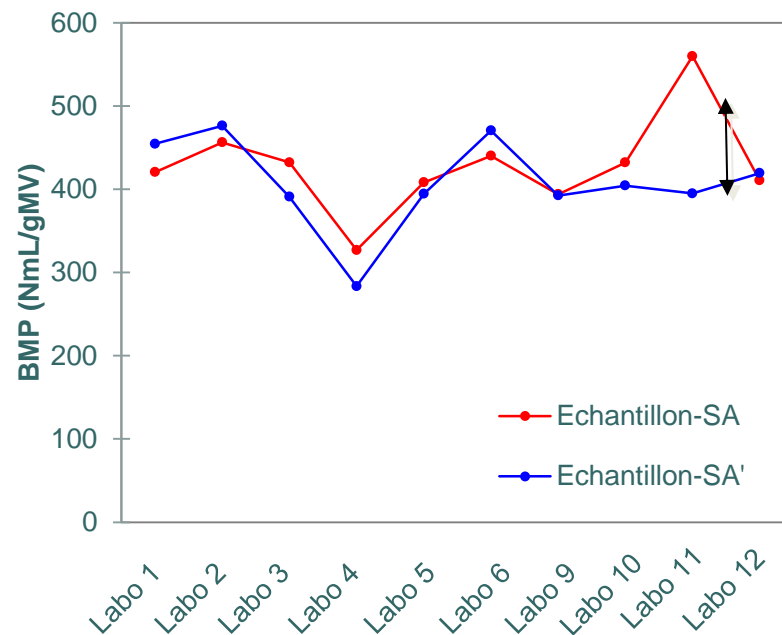
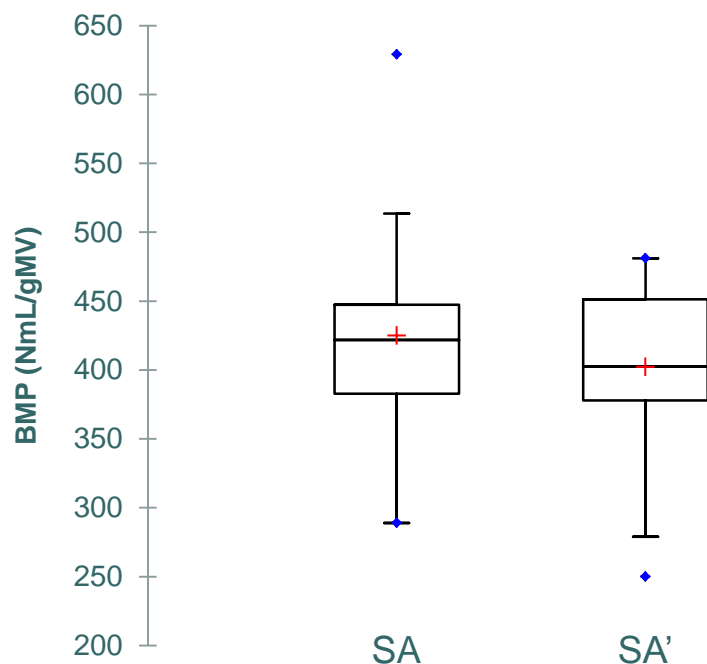
Analyse de variance (ANOVA) à p facteurs

Echantillon SB



Facteur	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Méthode	1	0.126	0.126	0.000	0.991
Mesure gaz	1	2746.786	2746.786	2.674	0.108
Agitation	1	6640.339	6640.339	6.982	0.011
S/X	1	10938.857	10938.857	10.117	0.003
Tampon	2	18121.017	9060.509	8.380	0.001
Solution Nutritive	1	9132.829	9132.829	8.447	0.005
(% CH4 endogène)	(2)	(11370.468)	(5685.234)	(5.258)	(0.008)

Différence entre SA et SA' ?



romain.cresson@supagro.inra.fr

Facteur	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Labo	9	239305.744	26589.527	26.525	< 0.0001
Echantillon (=préparation)	1	9367.807	9367.807	9.345	0.003

Sans labo 11

Facteur	DDL	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr > F
Labo	8	190697.074	23837.134	26.615	< 0.0001
Echantillon	1	302.846	302.846	0.338	0.563

Etude interlaboratoires : conclusions de la phase 1

Effets des paramètres du protocole de mesure :

- Dépendent du type d'échantillon

	SA	SA'	SB
Méthode - automatique	+		
Mesure gaz - volumétrique	+		
Agitation - continue		-	+
S/X - <0.5		-	+
Tampon - carbonate		+	-
Tampon - aucun		-	+
Solution Nutritive - oui	+	+	+

- Présence de solution nutritive augmente significativement le BMP quelque soit le type d'échantillon
- Pas de différence significative entre les moyennes de SA et SA'

Limitations méthodologiques :

- Protocole expérimental non imposé = plan d'expériences incomplet
- Effectif restreint = impact fort des valeurs atypiques (cf. SA vs SA')

⇒ Introduire de l'expertise pour analyser ces résultats!

Etude interlaboratoires : conclusions de la phase 1

Ecart-types de répétabilité et reproductibilité :

- **Même ordre de grandeur pour les 3 échantillons**, un peu plus faibles pour SA' (préparation de l'échantillons)
- **Ecart-type de reproductibilité inter-labos avant harmonisation des protocoles $\approx 20\%$**

	SA	SA'	SB
sr (répétabilité intra-labo)	30	16	17
CVr	7%	4%	6%
sRi (reproductibilité intra-labo)	37	23	21
CVRi	9%	6%	8%
sR (reproductibilité inter-labos)	84	67	54
CVR	20%	17%	20%

Poursuite de l'étude

- ⇒ Définir un cadre méthodologique commun
- ⇒ 2nd Campagne expérimentale : 12 laboratoires, même protocole
- ⇒ **Objectif : augmenter la reproductibilité!**



