

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé
FACULTE des Sciences et Techniques

THESE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau
présentée et soutenue

par

Audrey PEVERE

le 13 octobre 2006

APPORT DES MESURES RHEOLOGIQUES A
L'ETUDE DES BIOMASSES EPURATOIRES
GRANULAIRES ANAEROBIES

Directeur de Thèse :
Dr Gilles GUIBAUD, Université de Limoges

JURY

M. ROCHE N.,	Professeur, Université de Aix- Marseille III (Rapporteur)
M. MOLETTA R.,	Directeur de recherche INRA, Université de Savoie (Rapporteur)
M. LENS P.,	Directeur de recherche, Université de Wageningen
M. DAGOT C.,	Professeur, ENSIL, Université de Limoges
M. BAUDU M.,	Professeur, Université de Limoges
M. GUIBAUD G.,	Maître de Conférences HDR, Université de Limoges

INVITE AU JURY

M. DUPUY de CRESCENZO C., Professeur émérite, Université de Montpellier II

REMERCIEMENT

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont été menés au sein du Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement (LSEE) de l'Université des Sciences et Techniques de Limoges. Je remercie Monsieur BAUDU Michel, Directeur du LSEE, pour m'avoir accueillie en 2003 au sein de son laboratoire.

Je tiens, en premier lieu, à témoigner ma sincère reconnaissance à Monsieur Gilles Guibaud qui a encadré cette thèse avec rigueur et disponibilité. Il m'a inculqué une partie de ses qualités scientifiques grâce à de nombreux conseils et avis sur les travaux que j'ai pu mener. De plus, il a su partager son expérience au cours de discussions afin de m'éclairer lors de mes moments de doutes. Ainsi, pour tous les côtés positifs que je veux retenir ici, je voudrais lui exprimer un grand merci.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance, à Messieurs Roche Nicolas, Professeur à l'Université de Aix- Marseille III et Moletta René, Directeur de recherche INRA à l'Université de Savoie d'avoir accepté de rapporter ce travail et d'avoir ouvert à la discussion lors de la soutenance.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Piet Lens, Directeur de recherche à l'Université de Wageningen pour sa présence lors de la soutenance de cette thèse mais aussi pour le témoignage de ces encouragements au cours de ces trois années ainsi que son active participation à l'avancement de mes travaux.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Christophe Dagot, Professeur à l'ENSIL de l'Université de Limoges pour avoir accepté de présider le Jury de ma soutenance.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur le Professeur Claude Dupuy de Crescenzo de l'Université de Montpellier II pour avoir participé à ma soutenance mais surtout pour avoir toujours cru en moi et m'avoir fait confiance durant toutes ces années d'études. Merci de toujours être un fidèle soutien ainsi que de m'aider à prendre davantage confiance en moi.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail :

A Eric van Hullebusch, Maître de conférences à l'Université de Marne la Vallée, pour son étroite collaboration ainsi que le partage de ces connaissances dans le domaine des boues granulaires issues de bioréacteurs anaérobies.

A Monsieur Al Shukri, Ingénieur de recherche, pour son aide analytique.

A mes chers DEA, Walid Boughzala et Emmanuel Goin, sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est.

A Christiane, Lourdès et Karine pour leur bonne humeur biensûr et les services rendus.

J'exprime aussi aux membres anciens et actuels du LSEE et de l'ENSIL (Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges) un grand merci pour avoir partagé de bons moments ensemble que se soit au laboratoire ou à l'extérieur et d'avoir trouvé des conseils qui ont su me faire redémarrer lors des baisses de régime. Un grand merci à Sophie qui a été la première à m'accueillir sur Limoges et à m'ouvrir la porte de chez elle. Stella, je voulais te témoigner toute mon amitié et te remercier car grâce à toi j'ai pu m'adapter plus facilement à ma nouvelle vie sur Limoges.

Merci aux membres du bureau de l'Aquatech et surtout à toi Véronique pour tous les moments partagés lors des manifestations.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer les plus vieux complices de ma vie, à savoir mes parents et ma sœur. Je voudrais leurs exprimer ici toute ma gratitude pour tout ce qu'il m'ont transmis et les remercier du fond du cœur pour m'avoir soutenu sans réserve et jusqu'au bout de mes études.

Enfin, mon dernier Grand Merci s'adresse à toi Jérôme pour tout ce que tu m'as appris et donné, pour tous les moments passés ensemble et les sentiments partagés. Tout simplement merci d'être là à côté de moi.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE A ₁ : BOUES GRANULAIRES ISSUES DE BIOREACTEURS ANAEROBIES.....	3
--	---

I - CARACTERISTIQUES DES BOUES GRANULAIRES ANAEROBIES.....	4
--	---

I - 1 - COMPOSITION.....	4
I - 2 - MICROSTRUCTURE.....	5
I - 3 - TAILLE, FORME, DENSITE ET SEDIMENTATION.....	6
I - 4 - CAVITES ET CANAUX.....	8
I - 5 - POROSITE.....	8
I - 6 - RESISTANCE.....	9
I - 7 - AUTRES PROPRIETES.....	9

II - FORMATION DES BOUES GRANULAIRES ANAEROBIES.....	10
--	----

II - 1 - THEORIES PHYSIQUES.....	10
II - 1 - 1 - Modèle de sélection par les flux hydrodynamiques.....	10
II - 1 - 2 - Modèle du noyau inerte.....	11
II - 2 - THEORIES MICROBIENNES.....	12
II - 2 - 1 - Modèle des PEC et cations liants.....	12
II - 2 - 2 - Modèle 'CapeTown'.....	14
II - 2 - 3 - Modèle 'Spaghetti'.....	14
II - 2 - 4 - Modèle 'multicouche'.....	15
II - 3 - THEORIES THERMODYNAMIQUES.....	17
II - 3 - 1 - Modèle selon la théorie DLVO.....	17
II - 3 - 2 - Modèle 'Tension de surface'.....	19
II - 3 - 3 - Modèle 'Translocation/déshydratation du proton'.....	19
II - 4 - VERS UN MODELE UNIVERSEL.....	21

III - PRINCIPAUX FACTEURS AFFECTANT LA GRANULATION ANAEROBIE.....	23
---	----

III - 1 - NATURE DE L'INOCULUM ET DEMARRAGE DU REACTEUR.....	23
III - 2 - VITESSE D'ENTREE DU LIQUIDE/TEMPS DE SEJOUR HYDRAULIQUE.....	24
III - 3 - TEMPERATURE.....	25
III - 4 - pH.....	26
III - 5 - SUBSTRAT.....	27
III - 6 - ADDITION DE 'PORTEUR BIOLOGIQUE' INERTE.....	28
III - 7 - ADDITION DE POLYMERES, CATIONS, METAUX.....	29
III - 8 - TYPE DU REACTEUR / MELANGE.....	31
III - 9 - CONCLUSION.....	33

CHAPITRE A₂ : RHEOLOGIE DES BOUES.....	34
I - GRANDEURS RHEOLOGIQUES	35
I - 1 - NOTION DE MOUVEMENT DE CISAILLEMENT SIMPLE.....	35
I - 1 - 1 - Vitesse de cisaillement.....	36
I - 1 - 2 - Contrainte de cisaillement.....	37
I - 2 - VISCOSITE.....	38
II - MODES D'ECOULEMENTS DES FLUIDES.....	39
II - 1 - QUELQUES RAPPELS THEORIQUES	39
II - 2 - LES DIFFERENTS COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES APPLICABLES AUX BOUES.....	40
II - 2 - 1 - Comportement sans contrainte critique	41
II - 2 - 1 - 1 - Définition	41
II - 2 - 1 - 2 - Modélisation mathématique.....	42
II - 2 - 1 - 3 - Application aux différentes suspensions de boues.....	43
II - 2 - 2 - Comportement avec contrainte critique	44
II - 2 - 2 - 1 - Définition	44
II - 2 - 2 - 2 - Modélisation mathématique.....	45
II - 2 - 2 - 3 - Application aux différentes suspensions de boues.....	46
II - 2 - 3 - Comportement thixotrope	47
II - 2 - 3 - 1 - Définition	47
II - 2 - 3 - 2 - Modélisation mathématique.....	48
II - 2 - 3 - 3 - Application aux différentes suspensions de boues.....	49
II - 2 - 4 - Comportement viscoélastique.....	50
II - 2 - 4 - 1 - Définition et modélisation mathématique.....	50
II - 2 - 4 - 2 - Application aux différentes suspensions de boues.....	51
III - METHODES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES BOUES.....	51
III - 1 - APPAREILLAGE.....	51
III - 2 - PROTOCOLE DE MESURE.....	53
IV - RELATION ENTRE LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET RHEOLOGIQUES DES BOUES	53
IV - 1 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SOLIDE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES BOUES	53
IV - 2 - EFFET DE LA CHARGE DE SURFACE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES BOUES..	54
IV - 3 - EFFET DE LA STRUCTURE ET DE L'ORIGINE DES BOUES.....	56
IV - 4 - EFFET DES POLYMERES EXTRACELLULAIRES SUR LA RHEOLOGIE DES BOUES	57
IV - 5 - EFFET DE LA TEMPERATURE	57

CHAPITRE A₃ : CONCLUSION	58
I - CONCLUSION	59

PARTIE B : MATERIELS ET METHODES

I - APPAREILLAGES	60
I - 1 - CARACTERISATION RHEOLOGIQUE	60
I - 1 - 1 - Rhéomètre.....	60
I - 1 - 2 - Cellules de mesures rhéologiques	61
I - 2 - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES	62
I - 2 - 1 - pH-mètre, Conductimètre	62
I - 2 - 2 - Zétamètre	62
I - 2 - 3 - COTmètre.....	62
I - 2 - 4 - Spectrophotomètre	62
I - 2 - 5 - Spectrométrie d'adsorption Atomique Flamme.....	62
I - 2 - 6 - Microscope électronique à balayage (MEB)	63
I - 2 - 7 - Micro-onde	63
II - BIOMASSES	64
II - 1 - SOURCE DES BOUES GRANULAIRES	64
II - 2 - PRE-TRAITEMENT DES BOUES GRANULAIRES	65
III - METHODES	66
III - 1 - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES.....	66
III - 1 - 1 - Teneurs en matières en suspensions et en matières volatils en suspensions	66
III - 1 - 2 - Extraction et dosage des PEC	66
III - 1 - 3 - Eléments métalliques majeurs	67
III - 1 - 4 - Détermination de la charge de surface	67
III - 1 - 5 - Capacité d'adsorption des Na ⁺ /Ca ²⁺ sur les boues granulaires tamisées.....	67
III - 2 - MODIFICATION DES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES DES BOUES GRANULAIRES ANAEROBIES.....	68
III - 2 - 1 - Evolution de la MES	68
III - 2 - 2 - Evolution du pH	68
III - 2 - 3 - Evolution de la force ionique.....	68
III - 2 - 4 - Evolution de la température	68
III - 2 - 5 - Evolution de la granulométrie	69
III - 3 - MESURES RHEOLOGIQUES	69
III - 3 - 1 - Mode de mesure employé	69
III - 3 - 2 - Protocoles de mesure rhéologique	69
III - 3 - 3 - Exploitation des enregistrements.....	70
III - 3 - 3 - 1 - Détermination de la viscosité limite	70
III - 3 - 3 - 2 - Modélisation des rhéogrammes	71

PARTIE C : RESULTATS EXPERIMENTAUX

-CHAPITRE C₁ - IDENTIFICATION DE PARAMETRES RHEOLOGIQUES DECRIVANT
LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUSPENSIONS DE BOUES
ANAEROBIES REDUCTRICES DE SULFATES.....73

- CHAPITRE C₂ :

- Article 1: EFFET DE L' INOCULUM ET DE LA CONCENTRATION EN BOUE SUR L'
EVOLUTION DE LA VISCOSITE DES BOUES GRANULAIRES ANAEROBIES.....94

- Article 2: EVOLUTION DE LA VISCOSITE DES BOUES GRANULAIRES
ANAEROBIES.....106

- CHAPITRE C₃ - EFFETS DES FACTEURS PHYSICO-CHIMIQUES SUR L' EVOLUTION
DE LA VISCOSITE DES BOUES GRANULAIRES.....123

- CHAPITRE C₄ - EFFET DES IONS Na⁺ ET Ca²⁺ SUR LES PROPRIETES D'
AGREGATION DE LA BOUE GRANULAIRE ANAEROBIE.....145

PARTIE D : DISCUSSION, CONCLUSIONS et PERSPECTIVES.....167

ANNEXES.....194

Liste des travaux obtenus à l'issu de ce travail au Laboratoire des Sciences de l'Eau et de
l'Environnement.....195

FIGURES

PARTIE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE A₁ : BOUES GRANULAIRES ISSUES DE BIOREACTEURS ANAEROBIES

Figure 1 : Représentation schématique du modèle du noyau inerte (Lettinga et al., 1980).....	11
Figure 2 : Modèle de distribution en taille pour les granules anaérobies des réacteurs UASB (Pereboom, 1994).....	12
Figure 3 : Rôle de la charge de la surface et de la production de PEC dans le développement des granules.....	13
Figure 4 : Structure multicouche (MacLeod et al., 1990).....	15
Figure 5 : Modèle multicouche proposé par Ahn (2000) pour la granulation anaérobie.....	16
Figure 6 : Représentation de la théorie DLVO (GT, l'effet combiné de GA, forces d'attraction de type van der Waals et GE forces de répulsions électrostatiques)	18
Figure 7 : Les modèles d'écoulement dans un réacteur de type UASB (a) et dans un réacteur de type CSTR (b) (Liu et Tay, 2002).....	32

CHAPITRE A₂ : RHEOLOGIE DES BOUES

Figure 8 : Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles.....	36
Figure 9 : Forces agissant sur deux éléments de couches voisines.....	37
Figure 10 : Rhéogrammes des fluides newtoniens et non newtoniens.....	39
Figure 11 : Rhéogrammes des principales catégories de fluides sans contrainte critique.....	41
Figure 12 : Courbes d'écoulement de fluides présentant une contrainte critique.....	45
Figure 13 : Rhéogramme enregistré par un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposée (a) où à contrainte de cisaillement imposée (b).....	48
Figure 14 : Relations impliquées dans le procédé de granulation (Alphenaar, 1994).....	59

PARTIE B : MATERIELS & METHODES

Figure 15 : Rhéomètre PHYSICA MC 100.....	60
---	----

Figure 16 : Cellule de mesure Z1 DIN à double entrefer	61
Figure 17 : Cellule de mesure ST24-1D/2V-Q0 à pâles.....	61
Figure 18 : Détermination de la viscosité limite selon la viscosité apparente enregistrée..	71
Figure 19 : Exemple de rhéogramme obtenu pour une suspension de boue granulaire....	72

PARTIE C : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre C₁ :

Figure 1 : Example of rheogram and evolution of apparent viscosity as function of the shear rates for the sludge from the MBR reactor taken at day 0 ($E_{(MBR)0day}$) and after 30 days reactor operation ($E_{(MBR)30days}$).....	78
Figure 2 : Correlation of Casson, Bingham and Herschel-Buckley mathematic models on the rheograms of sludges E_{0day} , $E_{(MBR)30days}$ and $E_{(CSTR)30days}$ at different TSS contents	79
Figure 3 : Rheograms obtained with the application of the 3 steps measurement procedure described in Table 2 for the E_{0day} and $E_{(MBR)30days}$ prepared at $18 g l^{-1}$ TSS content.....	84
Figure 4 : Evolution of the rHa parameter with TSS for three sludges E_{0day} , $E_{(MBR)30days}$ and $E_{(CSTR)30days}$	85

Chapitre C₂ :

Article 1 :

Figure 1 : Example of evolution of apparent viscosity as function of time for different steady shear rate varying between 200 and $1000s^{-1}$ (N granular sludge; diameter < 315 μm , TSS = 18 $g l^{-1}$).....	96
Figure 2 : Evolution of limit viscosity with shear rate for four different TSS concentrations of nedalco granular sludge (diameter < 315 μm).....	97
Figure 3 : Evolution of the limit viscosity with TSS content for Nedalco granular sludge sieved on different diameter mesh sizes (20, 50, 100 and 315 μm).....	98
Figure 4 : Evolution of limit viscosity with TSS content for three granular sludges (N, E and H) sieved on 20 and 100 μm	100

Article 2 :

Figure 1 : Determination of limit viscosity according to the recording of apparent viscosity.....	106
---	-----

Figure 2 : Example of apparent viscosity evolution as a function of time for different steady shear rate varying between 200 and 1000s ⁻¹ (Ea granular sludge; diameter<20 μm, TSS=16g l ⁻¹)	110
Figure 3 : Evolution of the limit viscosity as a function of the shear rate for three different TSS concentrations of N (sieved on 315 μm) and Ea (sieved on 20 μm) granular sludges	111
Figure 4 : Evolution of limit viscosity with TSS content for N and Ea granular sludges sieved on different diameter mesh sizes (20, 50, 100 or 315 μm) at γ=500s ⁻¹	112
Figure 5 : Evolution of limit viscosity (A) and zeta potential (B) with pH for three granular sludges (E, N and H) sieved on 50 μm at γ=500s ⁻¹	113
Figure 6 : Evolution of limit viscosity with TSS content for four granular sludges (N, E, H and Ea) sieved on 100 μm (A) or 20 μm (B) at γ=500s ⁻¹	114

Chapitre C₃ :

Figure 1 : ESEM photograph from E (E1, magnification x50 – E2 magnification x250) and N (N1, magnification x50 – N2 magnification x250) ° granular sludges.....	128
Figure 2 : Evolution of the apparent viscosity with the time for different steady shear rate varying between 50 and 500 s ⁻¹ . E granular sludge is prepared 80 g l ⁻¹ of TSS content.....	129
Figure 3 : Evolution of the limit viscosity as a function of the shear rate for non-sieved N and E granular sludges at a TSS content of respectively 40 and 80 g l ⁻¹	129
Figure 4 : Evolution of limit viscosity as a function of the shear rate for N, E and EM granular sludges sieved on 500 μm at respectively 40, 80 and 40 g l ⁻¹ TSS content.....	130
Figure 5 : Evolution of limit viscosity with the TSS content for E, N, H, Ea and EM non-sieved granular sludges at shear rate of 200s ⁻¹	131
Figure 6 : Evolution of the limit viscosity with the pH for N, H and E non-sieved granular sludges at γ=200s ⁻¹ and prepared at 50 g l ⁻¹ of TSS.....	132
Figure 7 : Evolution of zeta potential with pH for E granular.....	133
Figure 8 : Evolution of the limit viscosity recorded at shear rate of 200 s ⁻¹ with the size for N, Ea and E granular sludges prepared respectively at 80, 40 and 70 g l ⁻¹	134
Figure 9 : Evolution of the limit viscosity recorded at shear rate of 200 s ⁻¹ with the temperature for N, E and EM non-sieved granular sludges prepared respectively at 80, 40 and 40 g l ⁻¹	135

Chapitre C₄ :

Figure 1 : Determination of the limit viscosity from the recorded apparent viscosity.....148

Figure 2 : Evolution of the limit viscosity for three types of granular sludges (N, E and H) sieved on 50 μm at $\gamma=600\text{s}^{-1}$ as a function of the conductivity from Na^+ or Ca^{2+} in chloride form for a TSS of 12 g l^{-1} and pH 7.0.....151

Figure 3 : Evolution of the zeta potential with conductivity from Na^+ or Ca^{2+} in chloride form at pH 7.0 for E, N, and H granular sludges sieved on 50 μm 153

Figure 4 : Sorption isotherms of Na^+ or Ca^{2+} for three types of granular sludges (N, E and H) sieved on 50 μm at a TSS of 12 g l^{-1} and pH 7.0 (± 0.1) 155

TABLEAUX

PARTIE A : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE A₂ : RHEOLOGIE DES BOUES

<i>Tableau 1 : Lois rhéologiques les plus usuelles de fluides ne présentant pas de contrainte critique (d'après Midoux, 1988).....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau 2 : Modèles rhéologiques décrivant l'écoulement de fluides à contrainte critique (d'après Midoux, 1988).</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 3 : Coefficients permettant de déterminer le caractère thixotrope de fluides de Bingham.....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau 4 : Comparaison entre un viscosimètre tubulaire et rotationnel (Seysiecq et al., 2003).....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau 5 : Choix d'une géométrie de mesure (ThermoRhéo, 2001).....</i>	<i>52</i>

PARTIE B : MATERIELS & METHODES

<i>Tableau 6 : Origines des boues granulaires anaérobies utilisées.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 7 : Présentation du protocole de mesure rhéologique appliqué aux boues.....</i>	<i>70</i>

PARTIE C : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre C₁ :

<i>Tableau 1 : Main bioreactors functioning parameters and sludges characteristics</i>	<i>75</i>
<i>Tableau 2 : Rheological measurement procedure.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 3 : Coefficient of determination obtained from the three rheological models selected and applied on rheograms for E_{0day}, $E_{(CSTR)30days}$ and $E_{(MBR)30days}$ anaerobic sludges at different TSS content</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 4 : Evolution of rheological parameters as a function of the TSS content for sludges E_{0day}, $E_{(MBR)30days}$ and $E_{(CSTR)30days}$.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau 5 : Statistics on the correlations reported in Table 3 obtained with the polynomial regression at 95% confidence level.....</i>	<i>83</i>

Chapitre C₂ :

Article 1 :

Tableau 1 : Comparison of the characteristics and metal content of the two anaerobic granular sludges95

Article 2 :

Tableau 1 : Comparison of the characteristics and metal content of the four anaerobic granular sludges.....109

Chapitre C₃ :

Tableau 1 : Comparison of the characteristics and metal content of the five anaerobic sludges investigated127

Tableau 2 : Determination of energy of activation for viscosity (Ea) for E, N and EM granular sludges prepared respectively at 80, 40 and 40 g l⁻¹135

Chapitre C₄ :

Tableau 1 : Comparison of the characteristics and metal content of the three anaerobic sludges investigated150

LISTE D'ABREVIATION

Boue granulaire anaérobie

AAS - Specific Acidogenic Activity

VFA - Volatile Fatty Acids

COD - Chemical Oxygen Demand

BOD - Biological Oxygen Demand

ECP - Extracellular Polymer

EPS - Exopolysaccharides

SS - Suspended Sludge

VSS - Volatile Suspended Solid

SVI - Sludge Volume Index

WAP - Water Absorbing Polymer

GAC - Granular Activated Carbon

PAC - Powdered Activated Carbon

Biomasses et réacteurs

$E_{0\text{day}}$ - Initial sludge at 0 day

$E_{(\text{MBR})30\text{days}}$ - Sludge from MBR bioreactor at 30 days

$E_{(\text{CSTR})30\text{days}}$ - Sludge from CSTR bioreactor at 30 days

CSTR - Anaerobic Continuous Stirred Tank Reactor

EGSB - Expanded Granular Sludge Bed

MBR - Membrane Reactors

UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket

HRT - Hydraulic Retention Time

MLI - Microbial Load Index

OLR - Organic Loading Rate

SLR - Sludge Loading Rate

Rhéologie

τ - Shear stress

$\dot{\gamma}$ - Shear rate

μ_{app} - Apparent viscosity

μ_c - Casson viscosity

τ_c - Casson shear stress

μ_B - Bingham viscosity

τ_B - Bingham shear stress

τ_H - Herschel-Bulkey shear stress

K - Herschel-Bulkey consistency index

n - Herschel-Bulkey fluid behaviour index

rHa - Reduced hysteresis area

Ha - Hysteresis area

Généralité

R^2 - Determination coefficient

V - Volume of sludge used for rheological measurement (ml)

P - Statistical probabilities

DOC - Dissolved Organic Carbon

INTRODUCTION GENERALE

Le succès des bioréacteurs anaérobies d'épuration des eaux usées de type UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) ou EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) s'explique par les nombreux avantages que présentent ces technologies par rapport aux procédés de traitement plus conventionnels : faible production de boue, faible coût d'investissement et de maintenance, espace d'installation minimum, production de biogaz valorisable et une grande adaptabilité aux effluents chargés en pollution organique (Lettinga, 1995). Cependant, l'aspect essentiel du succès de ces bioréacteurs anaérobies est l'utilisation d'une biomasse active sous la forme granulaire dense de diamètre compris généralement entre 0,5 et 2 mm. Cette forme particulière confère aux boues des propriétés avantageuses (vitesse de sédimentation, rétention de la biomasse dans le système, solidité, bonne séparation entre la boue granulaire et l'effluent traité, bonne adaptation aux effluents fortement chargés en pollution carbonée) par rapport à d'autres types de technologies anaérobies (Hulshoff Pol et al., 2004). Le point de départ de la granulation anaérobie est l'adhésion microbienne ou l'auto immobilisation d'organismes anaérobies (Liu et al., 2003). L'agrégation des microorganismes implique des interactions biologiques entre bactéries et/ou groupes de bactéries ainsi qu'une physico-chimie complexe. Ce processus dynamique a lieu progressivement au cours de la période de fonctionnement du réacteur et dépend des conditions d'exploitation du réacteur (paramètres de fonctionnement, phénomènes hydrodynamiques) ainsi que des caractéristiques de l'effluent à traiter (McCarty, 2001).

Une approche microbiologique des phénomènes de granulation (formation des granules) est indispensable pour optimiser ce type de traitement anaérobie mais s'avère insuffisant pour caractériser de façon complète les propriétés des boues. C'est pourquoi d'autres caractéristiques comme des grandeurs physiques doivent être fournies afin de mieux comprendre les phénomènes régissant ces agrégats de boues.

La rhéologie est connue pour décrire la déformation d'un corps sous l'influence d'un cisaillement imposé (Seyssiecq et al., 2003). L'application de la rhéologie dans le domaine des boues, s'est révélée utile pour répondre à des problèmes concrets de type transport hydraulique (pompage), stockage des boues, optimisation de procédés de traitement, etc (Lolito et al., 1997). Cependant quelques études ont montré que la rhéologie permettait d'aborder aussi des aspects plus fondamentaux comme par exemple l'estimation de la force impliquée dans la formation d'agrégats de microorganismes (Li et al., 2002), l'évaluation de l'état de floculation des boues activées (Abu-orf et al., 2005) ou la mise en évidence de la présence excessive de bactéries filamenteuses (Tixier

et al., 2003, 2003a, 2003b). Des études ont été menées sur la caractérisation des boues résiduaire provenant de stations d'épuration (Seyssiecq et al., 2003) et des boues granulaires aérobies (Su et Yu, 2005), cependant des investigations portées sur la caractérisation rhéologique des boues granulaires anaérobies provenant de bioréacteur sont inexistantes.

Ainsi, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse consistent en la caractérisation rhéologique des boues granulaires anaérobies. On s'attachera à évaluer à travers l'exploitation des courbes d'écoulement obtenues sur les granules, les modifications structurelles engendrées par des variations artificielles de l'environnement physico-chimique des granules. Les paramètres rhéologiques seront considérés comme des outils supplémentaires de caractérisation physique de la granule et d'étude d'interactions de la granule-granule.

La première partie (Partie A) de ce mémoire consiste en une synthèse bibliographique visant à développer, dans un premier chapitre ; les caractéristiques, la formation et les principaux facteurs affectant le mécanisme de formation des granules anaérobies issues de bioréacteur d'épuration. Le second chapitre sera consacré à la présentation de notions théoriques utilisées en rhéologie ainsi qu'un état des connaissances de l'application de la rhéologie dans le domaine des boues.

L'appareillage de mesure et l'origine des boues utilisées sont référencés dans la seconde partie de ce mémoire (Partie B). Les méthodes utilisées pour la caractérisation et les modifications physico-chimiques des divers échantillons de boues granulaires anaérobies ainsi que les modes de mesure rhéologique sont aussi présentées dans cette partie de manuscrit.

La partie suivante (Partie C) présente les résultats obtenus sous forme de publications et s'organise en quatre chapitres. Les diverses expérimentations menées dans le chapitre 1 et 2 visent, dans un premier temps, à la mise au point d'un protocole de mesure permettant la validation d'un paramètre rhéologique capable de rendre compte de l'état de la boue anaérobie. Les paramètres sélectionnés seront ensuite soumis à l'influence de la variation des conditions physico-chimiques de la suspension de boue afin d'en apprécier leurs sensibilités (chapitre 3). Enfin, le chapitre 4 présente les effets de cations monovalents et divalents sur les propriétés d'aggrégation et les répercussions sur la granulation des boues anaérobies seront discutés.

La dernière partie de ce manuscrit (Partie D), sous forme d'une conclusion-discussion est consacrée à l'apport des mesures rhéologique sur la caractérisation ou la mise en évidence des propriétés des boues granulaires anaérobies. Afin de poursuivre le travail, quelques perspectives seront proposées.

PARTIE A :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE A₁:

BOUES GRANULAIRES ISSUES DE BIOREACTEURS ANAEROBIES

I - CARACTERISTIQUES DES BOUES GRANULAIRES ANAEROBIES

Le succès des bioréacteurs anaérobies de type UASB, EGSB, CSTR... réside dans l'utilisation d'une biomasse sous forme de boues granulaires pour la dégradation de la pollution organique (Hulshoff Pol et al., 2004). Le caractère granulaire de la boue génère des propriétés particulières, déterminées par leurs caractéristiques microbiologiques et physico-chimiques. Ainsi, l'étude de ces caractéristiques permettra une meilleure compréhension du comportement général de la granule.

I - 1 - COMPOSITION

Les granules anaérobies sont constituées de microorganismes, de polymères extracellulaires (PEC) et de minéraux inorganiques (silicates, carbonates, oxydes ferriques, phosphate de calcium, sulfures) (Bhatti et al., 1995). 30 % de la fraction inorganique est composée de sulfures de fer, conférant aux granules leur couleur noirâtre (Dolfing et al., 1987). Le taux de PEC présent dans les granules représente entre 0,6 et 20 % de la matière volatile en suspension (MVS) (Morgan et al., 1991a). Les PEC proviennent de débris cellulaires ou de bactéries lysées et se composent essentiellement de protéines, de polysaccharides et dans une moindre mesure de lipides (Bhatti et al., 1995).

La composition bactérienne des granules anaérobies est complexe, à cause de la présence de plusieurs espèces bactériennes, représentant plusieurs millions d'organismes par gramme de biomasse (Liu et Tay, 2002). Une partie des groupes microbiens présents dans les boues granulaires anaérobies sont similaires à ceux, généralement trouvés dans les digesteurs anaérobies. Les étapes d'hydrolyse ou solubilisation des substrats et de fermentation acidogène produisant des acides gras volatils (acide acétique), sont réalisées par des bactéries anaérobies strictes ou facultatives. A ce stade, les bactéries sulfato-réductrices peuvent être observées, permettant la conversion des sulfates en sulfures. Ensuite les produits issus de la fermentation acide (acides à longues chaînes) sont transformés en une production d'acétate et de H₂. L'acétogénèse fait intervenir des bactéries acétogènes productrices de H₂ et diverses bactéries permettant la production d'acétate par la conversion du propionate par les bactéries du genre *Syntrophobacter*, du butyrate par la bactérie de l'espèce *Syntrophomonas wolfei* et du benzoate par la bactérie de l'espèce *Syntrophus buswellii*. Enfin la phase finale du processus est la fermentation méthanogène permettant la production de méthane soit par décarboxylation de l'acétate, soit par réduction du CO₂ en présence de H₂.

La production de méthane est possible grâce aux bactéries méthanogènes utilisatrices de H₂ tels que les bactéries des genres *Methanobrevibacter*, *Methanospirillum*, *Methanosaeta*, *Methanosacirna*, *Methanococcales* (Hickey et al., 1991).

Cependant, le groupe des bactéries méthanogènes est le plus largement représenté (20-50%) dans les boues granulaires anaérobies (Dubourguier et al., 1987, De Zeeuw, 1987 ; Hickey et al., 1991 ; Hulshoff Pol et al., 2004) avec deux genres bactériens méthanogènes majeurs : les *Methanosaeta* et *Metanosarcina*.

Methanosarcina est un microorganisme de forme sphérique, producteur de PEC qui peut utiliser d'autres substrats en plus de l'acétate tel que : le méthanol, les méthylamines et H₂/CO₂ (Chen et Lun, 1993 ; Hulshoff Pol et al., 2004). *Methanosaeta* est un microorganisme de forme allongée qui peut se développer en chaîne courte, de 4 à 10 cellules, ou en chaîne longue. Cette bactérie utilise uniquement l'acétate comme substrat. Ces organismes peuvent aussi produire des PEC (Quarmby et Forster, 1995c ; Hulshoff Pol et al., 2004).

Les bactéries produisant le méthane sont les espèces les plus nombreuses dans les granules anaérobies. Les granules peuvent rester viables sans nutriments et l'activité méthanogène spécifique (AMS) peut être facilement rétablie après plusieurs mois d'arrêt des bioréacteurs (Bae et al., 1995 ; Liu et Tay, 2004). L'activité métabolique peut aussi être utilisé comme un indicateur d'évaluation de la performance d'un réacteur et des effets d'éventuel toxiques ou inhibiteurs sur les granules anaérobies.

I - 2 - MICROSTRUCTURE

Initialement, certains auteurs pensaient que la distribution des différents groupes trophiques, dans tout l'espace de la granule, était complètement aléatoire (Dolfing, 1987). Plus récemment, une approche plus structurale a permis de décrire la microstructure des boues granulaires anaérobies (MacLeod et al., 1990 ; Guiot et al., 1992b ; Quamby et Forster, 1995b ; Liu et al., 2003i). Kalogo et Verstraete (2001) ont montré des différences dans la répartition des espèces de microorganismes entre la surface et l'intérieur de la granule anaérobie. En effet, les bactéries de forme sphérique sont plutôt abondantes sur la surface de la granule alors que, des bactéries plus filamenteuses tels que les *Methanosaeta* sont prédominantes dans la partie la plus intérieure (Kalogo et Verstraete, 2001). Cependant, l'organisation spatiale des bactéries dans la granule diffère d'un auteur à l'autre.

Basés sur des observations microscopiques, certains auteurs proposent une microstructure sous forme de multicouches concentriques (MacLeod et al., 1990 ; Guiot et al., 1992b ; Ahn, 2000) alors que d'autres n'observent pas de structure en couche mais plutôt une structure homogène (Dubourguier et al., 1987 ; Grotenhuis et al., 1991b ; Fang et al., 1995). Dubourguier et al. (1987) propose une structure de granule composée de groupes de microflocs, agrégés par un réseau de microorganismes filamenteux : les *Methanosaeta* qui sont prédominants dans toute la granule. Quelques années après, Grotenhuis et al. (1991b) ont montré, pour des granules développées avec des substrats riches en éthanol, propionate ou sucrose, une structure organisée en clusters composés de différentes espèces bactériennes. Ces recherches ont permis d'aboutir à la conclusion que la microstructure des granules méthanogènes est largement dépendante de la nature du substrat présent dans les effluents à traiter. Ainsi, des granules alimentés avec du propionate (Fang et al., 1995), des protéines (Rocheleau et al., 1999) ou avec des acides gras volatiles (AGV) (Ahn, 2000) ne développeront pas de structure en couche. A l'inverse, un substrat riche en sucre développera des granules avec une microstructure multicouches (Fang et al., 1995).

La complexité du substrat et la vitesse de dégradation de ce dernier, sont considérés comme des éléments majeurs pour expliquer la localisation et l'organisation des bactéries dans la granule anaérobie. Lorsque l'étape initiale de la dégradation du substrat par les bactéries responsables de l'hydrolyse, présentes en surface des granules, est beaucoup plus rapide que celle effectuée par les bactéries à l'intérieur des granules, la quantité de substrat consommée par les bactéries responsables de l'hydrolyse des substrats sera plus importante. Ainsi, un gradient de concentration est généré, provoquant une diffusion des produits de l'hydrolyse du substrat vers l'intérieur de la granule, où ils seront ensuite dégradés. Par conséquent, les substrats facilement fermentescibles ou hydrolysables favoriseront la croissance de granules avec une structure en deux ou trois couches (selon la complexité du substrat), tel est le cas des sucres. A l'inverse, lorsque la dégradation initiale du substrat est lente, la structure de la granule sera uniformément simple ou complexe, comme pour la dégradation des protéines.

I - 3 - TAILLE, FORME, DENSITE ET SEDIMENTATION

Les granules anaérobies ont une forme grossièrement sphérique et une surface bien définie mais variable selon les conditions opératoires du bioréacteur (De Zeeuw, 1987 ; Hulshoff Pol, 1989 ; Alphenaar, 1994 ; Schmidt et Ahring, 1996).

Généralement, la littérature rapporte les caractéristiques physiques suivantes pour les boues granulaires anaérobies issues de bioréacteurs de type UASB ; une taille de granule comprise entre 0,1 et 5 mm de diamètre et une densité de 1,00 à 1,05 (Tay et Yan, 1996, Ahn, 2002). Les vitesses de sédimentation des boues granulaires anaérobies se situent entre 2 et 100 m h⁻¹ avec une proportion importante des valeurs comprises entre 18 et 50 m h⁻¹ (Hulshoff Pol, 1989 ; Forster, 1991 ; Guiot et al., 1992a ; Schmidt et Arhing, 1996). Dans les bioréacteurs de type UASB, les granules avec de bonnes caractéristiques présentent des vitesses de sédimentation supérieures à 36 m h⁻¹ (Ghangrekar et al., 2005). La fraction volumique des boues granulaires varie entre 10 et 20 ml g⁻¹ de matière sèche (Lettinga et al., 1980).

Les variations de certains paramètres de granules comme la taille et la densité, ont une influence sur les performances du bioréacteur. En effet, une granule de taille et/ou de densité trop faible peut être facilement entraînée hors du réacteur, lors de l'entrée de l'effluent dans le système. De la même façon, des granules trop grosses peuvent s'effriter ou se désagréger sous l'influence des forces hydrodynamiques (entrée de l'effluent, ascension des biogazs..) et être aussi entraînées à l'extérieur du réacteur. C'est pourquoi, dans la pratique industrielle, un diamètre moyen de granule de 1 à 2 mm et une densité d'environ 1,06 semblent être les plus recherchés pour obtenir une meilleure performance du réacteur.

Plusieurs facteurs influençant la taille et la densité des granules anaérobies doivent donc être maîtrisés, à savoir : les conditions hydrodynamiques (Pereboom 1997), la nature et la concentration du substrat (Grotenhuis et al., 1991a ; Thaveesri et al., 1995b ; Schmidt et Ahring, 1996), la population microbienne (Grotenhuis et al., 1991b). Ces influences seront développées dans le chapitre A-I-III.

Certains auteurs ont utilisé des caractéristiques physiques pour différencier les types d'agrégats de boues entre eux ; comme par exemple les floccs et les granules. Ainsi, Alphenaar (1994) utilise la vitesse de sédimentation comme critère de distinction et montre que, des agrégats de boues avec des vitesses de sédimentation supérieures à 15 m h⁻¹ sont considérés comme étant des granules. A l'inverse, des vitesses inférieures à 15 m h⁻¹ sont attribuées à des floccs.

I - 4 - CAVITES ET CANAUX

La présence de cavités dans les granules anaérobies ont été observés par beaucoup d'auteurs (Kosaric et al., 1990b ; MacLeod et al., 1990) et sont probablement à relier avec la taille des granules (Kosaric et al., 1990b). En effet, le substrat pénètre à l'intérieur de la granule seulement par diffusion et lorsque la taille des granules excède une certaine limite, la concentration de substrat à l'intérieur peut devenir insuffisante pour la survie des bactéries. A cet endroit, l'absence de substrat va provoquer l'autolyse de la population microbienne, diminuant ainsi la densité de la granule anaérobie. Les gaz présents dans le milieu pourront y être plus facilement piégés et entraîner la flottaison des boues granulaires anaérobies dans le réacteur. De plus, dans certaines granules, l'existence de canaux (Dubourguier et al., 1987) et d'orifices de tailles variables (Hichey et al., 1991) ont été rapportés comme favorisant le transport et la libération des biogaz mais aussi le transport de nutriments à l'intérieur de la granule.

Plus récemment, Macario et De Macario (2001) ont observés des ouvertures circulaires, le plus souvent localisées dans la moitié la plus extérieure du cortex (zone périphérique de la granule). Ces ouvertures circulaires sont interprétées comme étant des sections de microtubes permettant la communication des différentes zones de la granule entre elles et l'environnement extérieur.

I - 5 - POROSITE

Le transport de substrats solubles (produits intermédiaires et produits finis) au travers des granules est déterminé par la vitesse de diffusion et par le volume total de pore. Les processus de convection peuvent aussi accroître le transport, au travers de pores les plus grands. Le transport des molécules de différentes tailles est contrôlé par la porosité et la distribution en taille de pores (Alphenaar, 1994).

Selon Alphenaar (1994), pour la plupart des boues granulaires, le volume total de pore disponible dans la granule varie de 40 à 80%. Toutefois, des valeurs au dessous de 10 % et au dessus de 95 % ont été rapportées pour certaines boues granulaires. Ce même auteur a aussi observé que les petites granules ont une porosité plus élevée que les granules de tailles plus importantes. Une explication serait que les populations bactériennes dans les grosses granules (et supposées les plus anciennes) sont plus compactes due à une croissance bactérienne continue à l'intérieur des granules. Une autre hypothèse avancée pourrait être que les pores peuvent être colmatés par les produits d'autolyse des cellules.

I - 6 - RESISTANCE

La résistance des granules est généralement associée à leur stabilité. La résistance de la granule peut être définie comme étant la résistance à la friction et/ou cassure générée par des forces de compression (Hulshoff Pol, 1989) ou par une contrainte de cisaillement exercée par le liquide (Pereboom, 1997).

Différentes méthodes ont été utilisées afin de déterminer la résistance des boues granulaires anaérobies : test de compression (Hulshoff Pol, 1989), sonication (Quarmby et Forster, 1995a), méthode d'agitation (Ghangrekar et al., 1996), détermination d'une vitesse d'abrasion des granules entre elles en fonction des vitesses superficielles de gaz (Pereboom, 1997).

Ainsi, certains auteurs (Quarmby et Forster, 1995c ; Zhou et al., 2006) ont montré l'importance du caractère filamenteux des *Methanosaeta* ainsi que leurs capacités à produire des PEC, pour le maintien de la stabilité des granules. En effet, les *Methanosaeta* produisent davantage de PEC que les *Methanosarcina*. Pereboom (1997) a montré que l'élimination du calcium de la matrice granulaire réduisait la résistance structurelle de la granule. De plus, les plus grosses granules montrent une plus faible résistance. Toutefois, la tendance est inversée avec les granules dénitrifiantes. Ceci indique que les différences de structures et de résistances entre les tailles des granules varient en fonction du type de la granule.

D'autres facteurs comme les caractéristiques des bactéries, la composition de la fraction inorganique, les caractéristiques et la vitesse d'entrée de l'effluent à traiter sont aussi reconnues pour affecter la résistance de la granule anaérobie.

I - 7 - AUTRES PROPRIETES

Dafonchio et al. (1995) ont montré que les surfaces bactériennes des granules anaérobies étaient majoritairement hydrophobes. Parmi les microorganismes présents dans les granules anaérobies, ses auteurs constatent que les bactéries acidogènes sont hydrophiles alors que les bactéries acétogènes et méthanogènes sont hydrophobes. L'étude de Mahoney et al. (1987) a montré que les granules lessivées hors du bioréacteur présentent un caractère plus hydrophile que les granules retenues à l'intérieur du système. Ceci semble indiquer l'influence des conditions opératoires du bioréacteur sur l'hydrophobicité des boues granulaires anaérobies. De plus, beaucoup d'auteurs (Tay et al., 2000 ; Teo et al., 2000 ; Liu et al., 2004a) ont rapporté le rôle important joué par l'hydrophobicité des surfaces bactériennes dans le procédé de granulation anaérobie.

II - FORMATION DES BOUES GRANULAIRES ANAEROBIES

Dans la littérature, de nombreuses théories ou modèles ont été proposées pour expliquer le procédé de formation des boues granulaires dans un bioréacteur anaérobie. De récentes publications ont synthétisé les différents modèles rencontrés sur le procédé de granulation, en les répertoriant selon différentes approches de compréhension du phénomène (Liu et al., 2003 ; Hulshoff Pol et al., 2004 ; Tiwari et al., 2006)).

Dans ce chapitre, le procédé de formation des granules méthanogènes sera abordé selon les trois approches suivantes : physique, microbienne et thermodynamique (Hulshoff Pol et al., 2004). Toutefois cette division n'est pas stricte et certains modèles ont des caractéristiques qui peuvent répondre à d'autres classifications. De plus, la liste des théories abordées dans cette partie n'est pas exhaustive.

II - 1 - THEORIES PHYSIQUES

Dans cette approche, le phénomène de la granulation est basé sur l'adhésion purement physique entre les matières en suspension (MES) présentes dans l'effluent à traiter et/ou avec un support de boue.

II - 1 - 1 - Modèle de sélection par les flux hydrodynamiques

En anglais, le modèle nommé 'Selection pressure' sera traduit en français par le terme de 'sélection par les flux hydrodynamiques' présent dans le bioréacteur et généré par la résultante de plusieurs facteurs comme le temps de séjour hydraulique, la vitesse d'entrée du fluide, la turbulence due à la production de biogaz, elle-même dépendante de la quantité de boue initialement introduite dans le réacteur.

Ainsi, selon ce modèle, le procédé de granulation est basé sur la sélection continue de particules de boues par les flux hydrodynamiques existant dans le bioréacteur (Hulshoff Pol et al., 1983). Les particules de boues légères et dispersées seront lessivées alors que les composés les plus lourds seront retenus dans le bioréacteur (Hulshoff Pol et al., 1987). De cette façon, le développement bactérien se concentre sur un nombre limité de noyaux restant dans le réacteur. Lorsque, ces flux hydrodynamiques sont trop faibles, aucun phénomène de granulation anaérobie n'est observé (Alphenaar et al., 1993, O'Flaherty et al., 1997).

A l'inverse, lorsque le flux est élevé ; les forces hydrodynamiques présentes dans le système sont suffisantes pour favoriser l'agrégation physique des particules de boue et ainsi obtenir plus rapidement une production de boues granulaires anaérobies.

II - 1 - 2 - Modèle du noyau inerte

Le modèle du noyau inerte, représenté schématiquement sur la Figure 1, est initialement proposé par Lettinga et al. (1980), pour expliquer le phénomène de la granulation anaérobie.

En présence de microparticules ou noyaux inerts et de flux hydrodynamiques suffisamment importants dans le bioréacteur, les bactéries anaérobies peuvent adhérer aux surfaces de ces noyaux inerts et former les premiers biofilms, constituant ainsi les granules embryonnaires (Figure 1). Les granules matures peuvent être ensuite développées au travers de la croissance du biofilm.

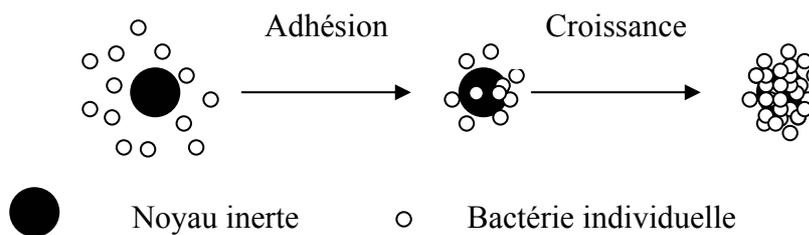


Figure 1 : Représentation schématique du modèle du noyau inerte (Lettinga et al., 1980))

L'adhésion bactérienne nécessite, dans ce modèle la présence de microparticules comme première étape vers la granulation anaérobie, contrairement au modèle développé par Pereboom (1994).

En 1994, Pereboom propose une autre approche sur la formation de la granule embryonnaire. En effet, elle serait la résultante d'une colonisation de solides en suspensions présents dans l'effluent à traiter, où de débris de granules issus du frottement des granules entre elles. L'existence d'un support inerte n'est pas nécessaire dans le schéma (Figure 2) proposé par Pereboom, (1994). De plus, selon cet auteur, la distribution en taille, de granules anaérobies est fortement influencée par la quantité de boue granulaire présente dans le réacteur UASB. Ainsi, l'épuration d'un effluent fortement chargé en MES, entraîne une distribution en taille de granule plus réduite qu'un effluent faiblement chargé en MES.

C'est pourquoi, afin de favoriser la distribution en taille de granule, Pereboom (1994) préconise une extraction régulière de boues granulaires excédentaires.

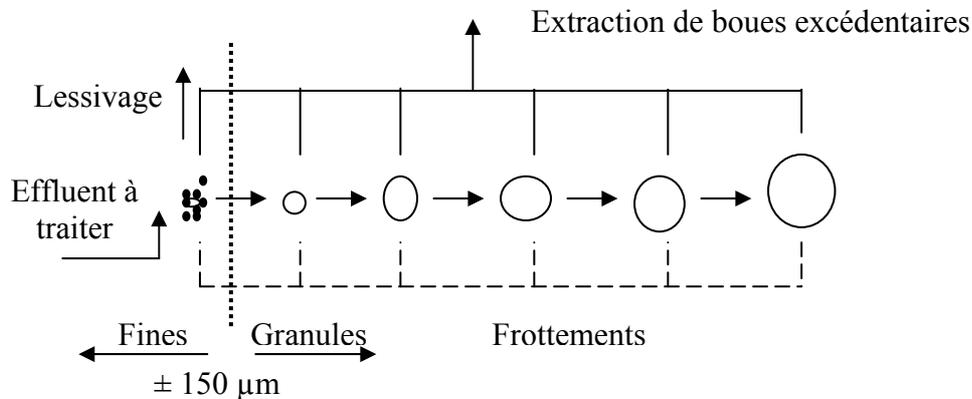


Figure 2 : Modèle de distribution en taille pour les granules anaérobies des réacteurs UASB (Pereboom, 1994)

II - 2 - THEORIES MICROBIENNES

L'observation de la structure de la granule, couplée aux conditions existantes dans le bioréacteur (hydrodynamique, substrat, ...) sont à la base des théories microbiennes.

II - 2 - 1 - Modèle des PEC et cations liants

Dolfing (1987), puis de nombreux autres auteurs (Grotenhuis, 1992; Shen et al., 1993; Schmidt et Ahring 1994, 1996 ; Quarmby et Forster, 1995c; Jia et al., 1996a; Cammarota et San'Anna, 1998) ont attribué la formation des granules anaérobies à la production de PEC par les microorganismes. La présence de PEC peut aussi provenir de la lyse cellulaire de bactéries ou de l'effluent à traiter.

Les constituants majeurs des PEC sont les protéines et les polysaccharides. On trouve aussi, dans certains cas des lipides et des constituants mineurs tels que les acides nucléiques et d'autres biopolymères (Flemming et Wingender, 2001). Dans les granules anaérobies, la teneur en PEC varie entre 0,6 et 20 % de la teneur en MVS. Cette teneur est dépendante du type de boue granulaire considéré, de la méthode d'extraction des PEC et des méthodes analytiques de caractérisation utilisées (Schmidt et Ahring, 1996).

Les PEC, accumulés à la surface des bactéries, présentent de nombreux groupes fonctionnels chargés. Ces derniers conditionnent fortement la charge totale portée par les granules. En effet, la nature positive ou négative des groupements fonctionnels est dépendante du pH. Ainsi, à pH neutre les groupes de type carboxylique ou phosphate, portent des charges négatives alors que les groupes de type amine portent des charges positives. De plus, Jia et al. (1996b) ont rapporté que la charge de surface de la boue granulaire est fortement dépendante de la composition chimique et de la concentration des PEC.

La Figure 3 montre qu'une production de PEC peut diminuer la charge globale portée par les surfaces bactériennes, généralement chargées négativement au pH proche de la neutralité, et favoriser l'agrégation entre bactéries dispersées en réduisant les répulsions électrostatiques (Shen et al., 1993 ; Schmidt et Ahring 1996, Batstone, 2000). L'adhésion entre bactéries est basée sur des interactions physico-chimiques de faibles énergies (interactions électrostatiques, liaisons hydrogènes et forces de dispersions de London) et non sur des liaisons covalentes (Flemming et Wingender, 2001).

De plus, Jia et al. 1996b ont montré que les groupes négatifs portés par les protéines ou les acides uroniques (constituants des polysaccharides) des PEC peuvent fournir d'importants sites de fixation par adsorption de cations. Les répulsions électriques seraient diminuées et l'adhésion cellule-cellule initiée (Figure 3) (Jia et al. 1996b ; Batstone, 2001 ; Zhou et al., 2006).

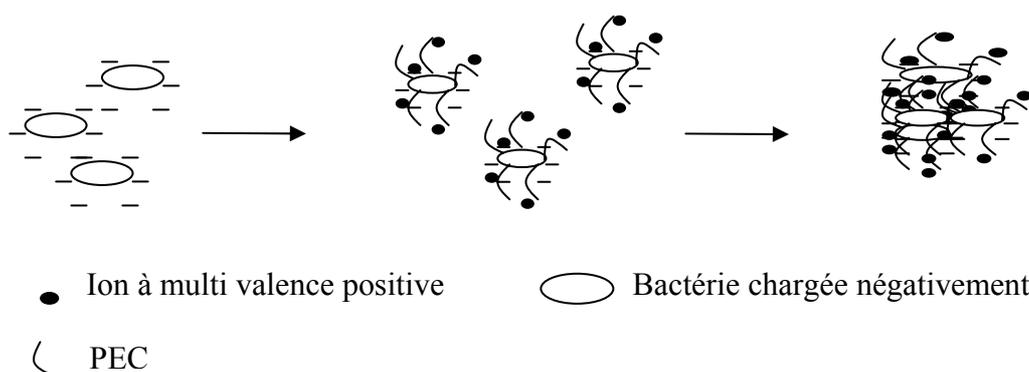


Figure 3 : Rôle de la charge de la surface et de la production de PEC dans le développement des granules

La quantité de PEC produits est dépendante du type de bactéries présentes dans la granule. Par conséquent, le genre d'espèces bactériennes développées au sein de la granule aura une influence sur le procédé de granulation, au travers de leurs capacités à produire les PEC.

Ainsi, dans les boues granulaires anaérobies, les bactéries acidogènes sont de plus grandes productrices de PEC que les bactéries méthanogènes et acétogènes (Jia et al., 1996a).

II - 2 - 2 - Modèle 'CapeTown'

Le modèle de 'Cape Town' est développé par Sam-Soon et al. (1987). Il suggère que la granulation anaérobie est liée à l'action des bactéries du genre *Methanobacteries* de type AZ.

Ceux sont des microorganismes capables de produire la totalité de leurs acides aminés à l'exception de la cystéine, en utilisant, comme seule source d'énergie, le H₂. Lorsque, ces organismes se trouvent dans un environnement où la pression partielle en H₂ est élevée ; la croissance cellulaire et la production d'acides aminés seront stimulées. Cependant, comme les *Methanobacteries* de type AZ ne peuvent pas produire de cystéine ; la synthèse cellulaire sera limitée par la quantité de cystéine disponible dans le milieu. Ainsi, sous des conditions opératoires favorables (en présence d'un excès de substrat, d'ammonium et de cystéine), la production d'acides aminés par les *Methanobacteries* de type AZ sera élevée et la formation de polypeptides extracellulaires sera favorisée. Ces derniers permettront l'adhésion des *Methanobacteries* de type AZ avec d'autres bactéries pour former la granule.

II - 2 - 3 - Modèle 'Spaghetti'

Wiegant (1987) propose le modèle dit 'spaghetti' pour expliquer la granulation anaérobie. Il s'appuie sur l'observation, de la microstructure d'une boue granulaire UASB, à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB).

La formation de la granule est considérée, dans un premier temps, comme une formation de précurseurs puis, dans un second temps, d'une croissance de ces derniers pour aboutir à la granule.

La première étape est rapportée comme étant la plus importante de la formation de la granule. Elle consiste à un rassemblement de bactéries filamenteuses du genre *Methanosaeta*, en de très petits agrégats. Cette adhésion est possible grâce, à la turbulence générée par la production de gaz ou à la présence de MES favorisant l'adhésion. Une fois les précurseurs formés, la granulation est inévitable. Selon certains auteurs, les précurseurs constitueraient un réseau tridimensionnel favorisant le processus : adhésion - croissance. Ainsi, d'autres bactéries dispersées, telles que les *Methanosarcina*, pourront y être facilement piégées (Wu et al., 1996).

La croissance des agrégats et la multiplication cellulaire des bactéries piégées, entraîneront le développement d'une granule. Grâce aux forces de cisaillements hydrodynamiques, générées par l'ascension du fluide et des biogaz, la structure de la granule acquiert la forme sphérique.

II - 2 - 4 - Modèle 'multicouche'

Le modèle multicouche est aussi basé sur des observations microscopiques. Il a été proposé, initialement, par MacLeod et al. (1990) puis confirmé par beaucoup d'autres auteurs (Guiot et al., 1992b ; Ahn, 2000 ; Fang, 2000 ; Liu et al., 2002) .

Selon ce modèle, la composition microbienne des granules anaérobies est différente dans les diverses couches constitutives des granules. La Figure 4 donne une représentation du modèle multicouche proposé par MacLeod et al. (1990).

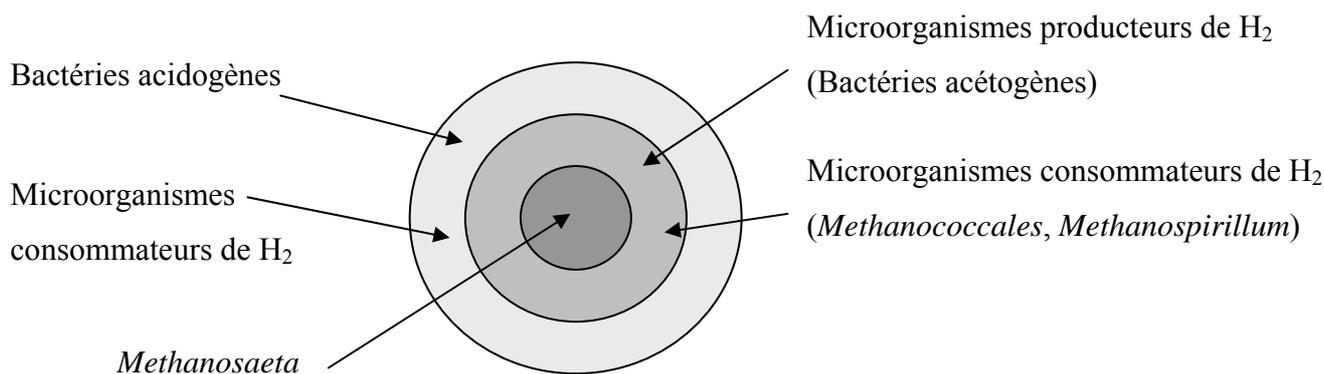


Figure 4 : Structure multicouche (Mac Leod et al., 1990)

La couche la plus intérieure est constituée par des bactéries méthanogènes de formes allongées : les *Methanosaeta*. Ces bactéries peuvent agir comme des centres de nucléation nécessaire à l'initiation du développement de la granule. La couche intermédiaire est représentée par deux espèces dominantes ; les bactéries acétogènes, productrices de H₂ et les bactéries utilisatrices de H₂ tels que les genres *Methanococcales* et les *Methanospirillum* (Kalogo et Verstraete, 2001). La couche la plus externe est constituée de bactéries fermentaires, d'espèces hydrolytiques et d'une association syntrophique de bactéries de forme sphérique et allongée.

La conversion de composés organiques en méthane dépend de l'organisation spatiale des bactéries méthanogènes et des autres espèces présentes dans les réacteurs UASB (Figure 4).

Cette structure en multicouche des granules issues de réacteurs UASB a aussi été observée à l'aide des méthodes immunologiques et histologiques (Morgan et al., 1991a), des études utilisant des microélectrodes (Lens et al., 1995 ; Yumaguchi et al., 2001) et des méthodes utilisant la fluorescence ciblée sur les ARN ribosomiaux 16S (Sekiguchi et al., 1999 ; Tagawa et al., 2000 ; Liu et al., 2002).

Plus récemment, Ahn (2000) a proposé un modèle de granulation multicouche (Figure 5) basé sur des agrégats de bactéries méthanogènes filamenteuses comme centre de nucléation et une production de PEC par les bactéries utilisatrices d'H₂.

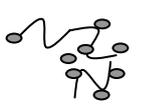
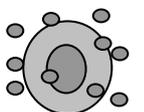
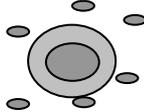
Apparences	Etapes	Diamètres	Conditions de pH ₂ (log pH ₂ , atm)
	(A) croissance de bactéries méthanogènes filamenteuses (acétoclastiques) et autres microorganismes dans de faible condition de pression partielle de H ₂ .	Filament	Faible (≈ -6)
	(B) pontage et croissance en 'pelote' des bactéries méthanogènes filamenteuses grâce aux conditions hydrodynamiques du réacteur UASB.	<100 μm	 Forte (-2,7 ~ -3,7)
	(C) fixation et relation syntrophique des bactéries acétogènes autour de la surface du noyau des conglomérats de bactéries méthanogènes.	< 1mm	
	(D) formation d'une petite granule avec un noyau dense ; activité syntrophique des bactéries acidogènes et des bactéries consommatrices de H ₂ autour de la surface de la granule.	1-2 mm	
	(E) croissance en taille de la granule avec une structure multicouche, due à une accumulation de PEC par les bactéries hydrogénéotrophes.	2-5 mm	

Figure 5 : Modèle multicouche proposé par Ahn (2000) pour la granulation anaérobie

Cependant, selon Rocheleau et al. (1999), les méthodes utilisant la fluorescence ciblée sur les ARNr 16S ont permis de montrer que les granules UASB présentent de grands centres obscurs traduisant aucune présence de bactéries. L'absence de coloration du centre de la granule peut s'expliquer par l'accumulation d'une inactivité métabolique engendrant la mort de la biomasse et la présence de matériel inorganique (Sekiguchi et al., 1999).

II - 3 - THEORIES THERMODYNAMIQUES

Certains auteurs ont considéré le mécanisme de granulation en tant que phénomène énergétique se basant sur les interactions physico-chimiques, entre les parois de cellules ou entre les parois de cellules et les surfaces étrangères.

II - 3 - 1 - Modèle selon la théorie DLVO

Schmidt et Ahring, (1996) ont suggéré que le procédé de granulation dans les réacteurs UASB pouvait suivre les quatre étapes correspondantes à la formation d'un biofilm :

- (1) transport des cellules sur la surface du matériel inerte ou autres cellules (*substratum*)
- (2) adsorption initiale réversible due à des forces physico-chimiques de faibles énergies sur le *substratum*.
- (3) adhésion irréversible des cellules sur le *substratum* par adhésion des surfaces microbiennes et/ou par l'intermédiaire de polymères.
- (4) multiplication des cellules et développement des granules.

Dans un réacteur UASB, les cellules sont transportées selon les mécanismes suivants : la diffusion (mouvement brownien), la convection, la flottaison des gaz et/ou la sédimentation. L'adsorption initiale peut avoir lieu après une collision entre les cellules et le *substratum*. La nature du *substratum* peut être de type, agrégats bactériens présents dans la boue ou de type, matériel organique ou inorganique.

L'adsorption initiale peut être décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek).

Cette théorie permet d'expliquer et/ou prédire l'adhésion microbienne par l'estimation de l'énergie d'interaction totale engagée entre les particules, laquelle résulte de la somme d'un terme répulsif (répulsions électrostatiques entre charges de même signe) et d'un terme attractif (forces attractives de type Van Der Waals).

La Figure 6 représente la théorie DLVO, selon laquelle trois situations différentes peuvent se présenter ; situation de répulsion lorsque les interactions électrostatiques sont dominantes ou situations de fortes attractions irréversibles lorsque les forces de van der Waals sont dominantes (premier minimum) ou situation de faibles attractions réversibles lorsque les cellules sont localisées à une certaine distance l'une de l'autre (second minimum).

Il apparaît, à partir de ce modèle que la granulation anaérobie pourrait démarrer avec une auto immobilisation des bactéries à travers des interactions microbiennes réversibles puis irréversibles. En effet, l'adhésion réversible peut devenir une adhésion irréversible soit en modifiant la barrière d'énergie ou soit en considérant la présence de *Fibriae* ; organites capables de faire des liaisons entre les bactéries (Van Loosdrecht et al., 1990 ; Schmidt et Ahring, 1996). Cependant, selon Schmidt et Ahring, (1996), l'ordre des phases engendrant l'adhésion n'est pas encore élucidé : à savoir si les bactéries s'adhèrent de façon réversibles, en premier et ensuite produisent les PEC ou si les bactéries produisent en premier les PEC et ensuite s'adhèrent de façon irréversibles.

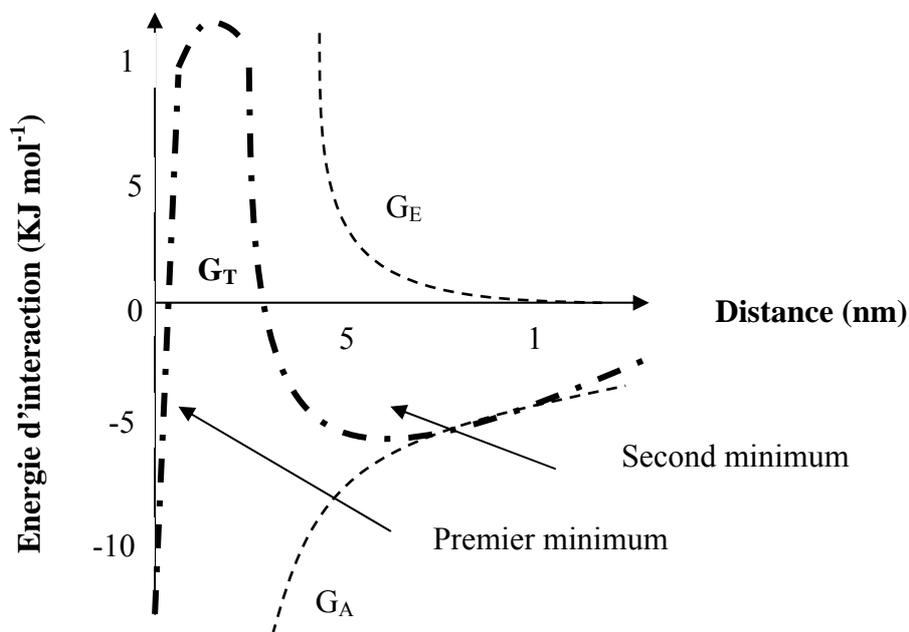


Figure 6 : Représentation de la théorie DLVO (G_T , l'effet combiné de G_A , forces d'attraction de type van der Waals et G_E forces de répulsions électrostatiques

Lorsque les bactéries sont agglomérées, la colonisation par multiplication cellulaire peut commencer. La matrice granulaire peut aussi contenir des molécules étrangères piégées tels que des précipités minéraux. L'organisation des bactéries dans les granules peut faciliter le transport des substrats et de leurs produits. Cependant cet arrangement de bactéries peut dépendre de facteurs tels que l'hydrophobicité des surfaces bactériennes, la forme des bactéries et la présence de PEC.

II - 3 - 2 - Modèle 'Tension de surface'

Selon les lois thermodynamiques, la granulation microbienne est un processus permettant de créer de nouvelles interfaces liquide-granule par rupture d'interfaces préexistantes entre liquide-bactérie. Dans les bioréacteurs de type UASB, Thaveesri et al. (1995a) ont montré que le procédé d'adhésion est favorisé lorsque ce processus engendrait une diminution de l'énergie libre (ΔG) du système. Ils ont montré que les bactéries peuvent obtenir un maximum d'énergie libre pour l'adhésion (ΔG_{adh}) lorsque la tension de surface du liquide (γ_{LV}) est suffisamment faible, ou forte.

Ainsi, dans une région de forte γ_{LV} ($\gamma_{LV} > 56 \text{ mN m}^{-1}$), des bactéries possédant de faibles énergies libres de surfaces (γ_{BV}), par exemple des bactéries hydrophobes, peuvent s'agréger afin d'obtenir une énergie minimale. A l'inverse, dans une région de faible γ_{LV} ($\gamma < 50 \text{ mN m}^{-1}$), des bactéries possédant de fortes énergies libres (γ_{BV}) de surface comme par exemple les bactéries hydrophiles peuvent s'agréger. Une troisième zone est arbitrairement définie entre les valeurs de γ_{LV} situées entre 50 et 55 mN m^{-1} , dans laquelle aucune agrégation de bactéries hydrophobes ou hydrophiles n'est favorisée. Selon, la tension de surface du liquide, l'agrégation des bactéries pourra conduire à des structures de granules différentes, comme par exemple une structure multi couches ($\gamma_{LV} < 50 \text{ mN m}^{-1}$), ou une structure de conglomerats mélangés ($\gamma_{LV} > 56 \text{ mN m}^{-1}$).

II - 3 - 3 - Modèle 'Translocation/déshydratation du proton'

Basée sur l'activité de translocation du proton au niveau des surfaces des membranes bactériennes, la théorie du procédé de granulation proposée par Teo et al. (2000) et Tay et al. (2000) est divisée en quatre étapes :

- (1) Déshydratation des surfaces bactériennes
- (2) Formation de la granule embryonnaire
- (3) Maturation de la granule
- (4) L'après maturation

Les interactions hydrophobes entre surfaces bactériennes sont considérées comme le premier facteur provoquant l'initiation de l'adhésion bactérienne (Mahoney et al., 1987). Comme les surfaces bactériennes sont très hydrophobes (Grotenhuis et al., 1992), leurs adhésions sont avantageées. Cependant, lorsque la distance entre deux cellules bactériennes diminue, les forces de répulsions engendrées par la couche d'hydratation deviennent plus fortes. En effet, sous des conditions physiologiques normales, les bactéries sont chargées négativement et peuvent créer des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. La configuration géométrique de la molécule d'eau ainsi que sa polarité permet l'obtention d'un réseau de molécules d'eau, environnant la surface extérieure des bactéries. Une telle couche d'hydratation autour des surfaces bactériennes ne permet pas l'adhésion d'une autre bactérie à cause des fortes répulsions mises en jeu. C'est grâce à ces forces de répulsions, que les cellules sont maintenues dispersées dans le milieu. Ainsi, une déshydratation locale des surfaces de bactéries séparées d'une courte distance devrait être la condition préalable pour l'agrégation cellule-cellule.

(1) Déshydratation des surfaces bactériennes : Durant l'hydrolyse et la dégradation des composés organiques complexes, le transport d'électrons dans la chaîne respiratoire au niveau des membranes cytoplasmiques des bactéries est activé. Les bactéries acidogènes, durant la dégradation des substrats, transfèrent les protons de part et d'autre de leurs membranes cytoplasmiques. Cette activité de translocation du proton provoque un gradient de proton de part et d'autre de la membrane cytoplasmique des cellules bactériennes, entraînant par la suite la protonation des surfaces externes (paroi). Les surfaces bactériennes ainsi protonées peuvent induire la rupture de liaisons hydrogènes entre les groupes chargés négativement et les molécules d'eau. Ainsi, une neutralisation partielle des charges négatives sur les surfaces bactériennes est établie et induit la déshydratation des surfaces cellulaires.

(2) Formation de granules embryonnaires : Les bactéries acidogènes, acétogènes et méthanogènes peuvent se regrouper et former des granules embryonnaires.

Cette formation est favorisée par l'action de forces de cisaillements hydrodynamiques externes induites par la vitesse d'entrée du fluide dans le réacteur, l'affaiblissement des forces de répulsions grâce à la déshydratation des surfaces bactériennes et la nature hydrophobe des bactéries.

De plus, à cause des transferts de métabolites entre les cellules, une déshydratation supplémentaire des surfaces bactériennes est générée, entraînant une consolidation de ces granules initialement formées. A ce stade du développement, un environnement physiologique nouveau commence à induire la sécrétion de PEC au niveau des surfaces des granules embryonnaires.

(3) Maturation de la granule : Cette étape est marquée par la multiplication continue des colonies bactériennes dans les granules embryonnaires. Durant la croissance des granules, d'autres bactéries dispersées peuvent aussi adhérer et intégrer l'intérieur des granules embryonnaires. Le transfert de métabolites intermédiaires détermine la distribution des microcolonies à l'intérieur de la granule, générant finalement des agrégats bactériens bien structurés : les granules matures.

(4) L'après maturation : Les bactéries des granules matures gardent leurs surfaces bactériennes dans un état relativement hydrophobe grâce à leur métabolisme actif. Le maintien de la structure des granules matures est gouverné par le mécanisme de translocation du proton et déshydratation des surfaces bactériennes. De plus, l'hydratation de la surface de la granule mature permet de la protéger contre l'adhésion du biogaz et les contraintes de cisaillement présentes dans le réacteur empêchant ainsi la désintégration et le lessivage des granules hors du réacteur (Liu et al., 2003)

II - 4 - VERS UN MODELE UNIVERSEL

Aucun modèle isolé n'est réellement satisfaisant pour décrire le procédé de granulation dans son ensemble. Récemment, Liu et al. (2003) proposent un modèle général en quatre étapes, pour expliquer la granulation anaérobie. Ce modèle s'appuie sur toutes les théories précédemment décrites.

La première étape consiste en un mouvement physique pour initier le contact bactérie-bactérie ou bactérie-surface inerte.

Les forces impliquées dans cette étape sont : les forces hydrodynamiques, les forces de diffusions, la force induite par la gravité, les forces thermodynamiques comme le mouvement brownien et la mobilité des cellules au moyen de leurs flagelles.

La seconde étape consiste en l'action de forces attractives initiales pour garder stable les contacts entre cellules. On distingue trois catégories de forces, les forces physiques (hydrophobicité, forces de van der Waals, forces thermodynamiques avec la tension de surface), chimiques (liaison hydrogène, liaisons interparticulaires) et biochimiques (déshydratation des surfaces cellulaires, fusion des membranes cellulaires). A ce stade, l'hydrophobicité des surfaces bactériennes et la théorie de la translocation du proton et déshydratation, jouent un rôle primordial dans l'initiation de la formation des granules anaérobies.

La troisième étape marque le début de la maturation des agrégats microbiens. Dans cette étape, on pourra observer la production de PEC par les bactéries, la croissance cellulaire et une adaptation métabolique des bactéries générée par des changements environnementaux. Ainsi, les interactions cellule-cellule seront facilitées et il en résultera une structure microbienne fortement organisée.

Enfin, la quatrième étape montre une granule avec une structure d'agrégats microbiens en trois dimensions et relativement active. Les interactions entre les forces de cisaillements hydrodynamiques dans le bioréacteur et les agrégats microbiens mais aussi d'autres facteurs comme le substrat détermineront la forme, la taille mais aussi les espèces microbiennes présentes dans les granules.

III - PRINCIPAUX FACTEURS AFFECTANT LA GRANULATION ANAEROBIE

Le procédé de granulation est un processus dynamique qui a lieu progressivement au cours de la période opérationnelle du bioréacteur (Hulshoff Pol, 1989). Cependant, la longue période de démarrage nécessaire au développement des granules anaérobies (2-8 mois) limite sérieusement l'application de cette technologie. C'est pourquoi, il est important d'identifier les facteurs influençant la granulation de manière à accélérer cette phase de démarrage du procédé de granulation tout en conservant une bonne constitution de granule.

Cette partie s'attache à présenter les principaux facteurs influençant la formation de la granule comme : la nature de l'inoculum et le démarrage du réacteur, la vitesse d'entrée du fluide, la température, le pH, les substrats présents dans les eaux usées à traiter, l'addition de 'porteurs biologiques inertes', l'ajout de polymères, de métaux, de cations et le type de réacteur utilisé.

III - 1 - NATURE DE L'INOCULUM ET DEMARRAGE DU REACTEUR

La sélection d'un support d'ensemencement adapté est essentielle au succès de la granulation anaérobie dans un bioréacteur de type UASB (De Zeeuw, 1987 ; Britz et al., 2002). Généralement, deux types d'inoculums sont utilisés ; l'inoculum à base de boue granulaire où l'inoculum composé de boue non granulaire (Hickey et al., 1991).

L'utilisation de boue granulaire, comme matériel d'ensemencement, permet l'abattement rapide d'une concentration en DCO (Demande Chimique en Oxygène) élevée présente dans un effluent à traiter (Hickey et al., 1991 ; Liu et Tay, 2002). Lorsqu'une boue granulaire d'un réacteur déjà existant est utilisée comme inoculum dans un autre réacteur traitant des effluents aux caractéristiques similaires, il n'y a généralement aucun problème d'acclimatation. Cependant lorsque le type d'effluent à traiter est très différent, des échecs peuvent avoir lieu (Hickey et al., 1991). Dans le cas où l'inoculum réagi bien, une période d'adaptation est toutefois nécessaire pour que des changements dans la population microbienne puissent se faire. Cette période d'adaptation est fonction de la biodégradabilité des composés présents dans l'effluent à traiter et de la vitesse de croissance des microorganismes, nécessaire à cette dégradation (Hickey et al., 1991). Selon Liu et Tay, (2002), le temps d'acclimatation des boues granulaires associé à leurs coûts financiers d'achat et de transport, sont des désavantages pour le choix de cette technique d'inoculation du bioréacteur.

Les premiers réacteurs UASB étaient inoculés avec des boues activées digérées. Ce type d'inoculum, est considéré comme approprié (De Zeeuw, 1987, Liu et Tay, 2002) car il présente une activité méthanogène relativement élevée et un écosystème de microorganismes suffisamment hétérogène pour s'adapter au traitement de plusieurs types d'effluents. Pour une granulation plus rapide avec ce type de support, De Zeeuw (1987) a montré qu'il était préférable d'utiliser un inoculum de boues digérées urbaines concentrées plutôt que diluées. Selon Britz et al. (2002), il sera préférable d'ensemencer des boues digérées urbaines fraîches plutôt que vieilles. Néanmoins, dans tous les cas, le temps de démarrage de la granulation avec cet inoculum, nécessite plusieurs mois.

Plus récemment, Xu et Tay (2002) ont utilisés une boue anaérobie pré cultivée en présence de méthanol puis inoculée dans un réacteur pilote UASB. Cette approche a permis d'accélérer la formation de granules embryonnaires et l'étape de maturation est atteinte au bout de 15 à 20 jours.

Durant la phase de démarrage, la granulation est accomplie par une augmentation graduelle de boue formée dans le bioréacteur. Cette augmentation du taux de chargement en boue dans le bioréacteur, détermine la vitesse de développement de la biomasse. Le procédé doit échapper aux longues périodes de sur-chargement ou de sous-chargement. En effet, une quantité de biomasse dans le bioréacteur insuffisante peut développer des granules trop volumineuses. A l'inverse, une quantité en biomasse trop importante va entraîner une production de biogaz trop forte qui va perturber la granulation. L'existence, dans le bioréacteur, d'un flux trop fort en biogaz, aura pour conséquence une distribution, en taille moyenne de granule, plus petite (Hickey et al., 1991). De plus, la bonne sédimentation des boues sera affectée et ces dernières pourront être entraînées hors du réacteur, par les turbulences hydrodynamiques présentes dans le système (Hulshoff Pol et al., 1983).

Ainsi, le choix d'un taux de chargement en biomasse raisonnablement élevé est importante afin d'assurer d'une part, une granulation rapide et d'autre part la stabilité du procédé (Hulshoff Pol, 1989 ; Torkian et al., 2003). Une stratégie simple et pratique pour un démarrage optimum de la granulation est d'augmenter le taux de chargement en boue jusqu'à atteindre 60-80 % de l'AMS moyenne (Yan et Tay, 1997).

III - 2 - VITESSE D'ENTREE DU LIQUIDE//TEMPS DE SEJOUR HYDRAULIQUE

Les conditions hydrodynamiques dans les réacteurs UASB sont le plus largement représentées par la vitesse d'entrée de l'effluent à traiter.

De nombreuses études ont rapporté qu'une vitesse d'entrée de l'effluent dans les réacteurs UASB relativement élevée était favorable à la granulation anaérobie, alors qu'aucune granulation n'est à observer pour de faibles vitesses (Alphennar, 1994 ; Arcand et al 1994 ; O'Flaherty et al., 1997 ; Alves et al., 2000). Alphenaar (1994) a montré que la combinaison d'une vitesse d'entrée de l'effluent élevée et d'un court temps de séjour hydraulique (3,5 h) étaient bénéfiques au procédé de granulation dans les réacteurs UASB.

Toutefois, des vitesses d'entrée du fluide trop élevées peuvent entraîner la désintégration de granules à cause des forces de cisaillements hydrauliques générées, trop importantes (Kosaric et al., 1990a). La conséquence sera le lessivage de fragments de granules à l'extérieur du réacteur. Aux faibles vitesses d'entrée du fluide (0,25 et 0,5 m h⁻¹), un noyau caverneux peut se développer à l'intérieur de la granule et avec l'action combinée des biogaz entraîner la flottaison et l'élimination des granules à l'extérieur des réacteurs.

Rodriguez et al. (2001) augmentent les vitesses d'entrée de l'effluent de 3 à 9 m h⁻¹ et observent que la densité, la résistance et l'activité méthanogène des granules sont peu affectées par les forces de cisaillement engendrées par la vitesse d'entrée du fluide. De plus, les effets positifs de ses forces de cisaillement se portent sur la structure, le transfert de masse, la production de PEC des biofilms (Liu et Tay, 2002).

III - 3 - TEMPERATURE

Dans les bioréacteurs, un changement de conditions mésophiles (température de 30 à 40°C) à thermophiles (température de 50 à 60°C) peut causer des modifications structurelles aussi importantes que celles générées par la source de substrat (Macario et al., 1991). Ainsi, Bitton (1999) a remarqué que les bactéries méthanogènes se développent en 3 jours à 35°C alors que le temps de croissance est de 50 jours à 10°C (conditions psychrophiles). Lorsque la température du réacteur est au dessous de 30°C, l'activité des bactéries méthanogènes est fortement réduite. C'est pourquoi, pour en assurer un bon fonctionnement, les réacteurs UASB mésophiles doivent opérer à une température comprise entre 30 et 35°C.

Plus récemment, l'étude de Chou et al. (2004) a montré que des réacteurs UASB fonctionnant à 30°C développent des tailles de granules plus grosses que des réacteurs fonctionnant à 25°C. Ainsi, dans ces derniers réacteurs, la perte de biomasse par lessivage est plus importante.

De plus, ces auteurs montrent qu'avec une augmentation de la température, la cinétique de dégradation anaérobie du substrat (phénol) est plus rapide et la constante de saturation (K_s) diminue.

D'autres études visent à étudier l'influence de faible température sur la performance des bioréacteurs à boues granulaires anaérobies (Angenent et al., 2001 ; Lettinga et al., 2001 ; Lew et al., 2003 ; Singh et Viraraghavan, 2003). Ainsi, Singh et Viraraghavan (2003) ont montré qu'une bonne réduction de la DCO (70 à 90 %) peut-être atteinte dans un réacteur UASB fonctionnant en dessous de 11°C et avec un temps de séjour hydraulique de 6H.

III - 4 - pH

Le pH joue un rôle important dans la croissance bactérienne des espèces présentes dans la granule anaérobie. Les espèces microbiennes productrices d'acide, impliquées dans les réactions anaérobies supportent des pH faibles avec un pH optimum à 5,0 et 6,0. Toutefois, les bactéries productrices de méthane peuvent fonctionner, au mieux de leurs capacités, dans un intervalle très restreint de pH, compris entre 6,7 et 7,4 (Bitton 1999).

Sous des conditions opératoires normales, la réduction du pH causée par les bactéries productrices d'acides peut être tamponnée par les hydrogénocarbonates produits par les bactéries génératrices de méthane. Si la suspension de boues granulaires n'est pas bien tamponnée, il se crée une limitation de diffusion des protons générant un gradient de pH dans les granules. En effet, la mesure du profil des pH à l'intérieur des granules dans une suspension de faible capacité tampon, a démontré que les valeurs de pH à plusieurs profondeurs de granules sont plus faibles que le pH du surnageant tamponné (Lens et al., 1995).

Teo et al. (2000) ont étudié les effets d'une variation de pH sur la résistance des granules UASB. Dans les deux situations, les résultats montrent que sous des conditions de pH élevées (8,5-11,0), la structure granulaire est affaiblie alors que dans l'intervalle de pH compris entre 5,5 et 8,0, la structure granulaire est relativement stable.

III - 5 - SUBSTRAT

Selon, beaucoup d'auteurs (Ahn, 2000 ; Tay et al., 2000 ; Batstone et Keller, 2001, Batstone et al., 2004), la composition de l'effluent à traiter est le facteur le plus déterminant dans les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des granules anaérobies. Pour Batstone et Keller, 2001, le substrat affecte davantage la granulométrie des granules que la vitesse d'entrée du fluide, le design du réacteur ou les conditions opératoires tel qu'une pré-acidification de l'effluent.

De plus, Brito et al. (1997) ont conclu qu'une pré-acidification de l'effluent à traiter pouvait favoriser le procédé de granulation. L'augmentation de surface bactérienne déshydratée due aux faibles pH pouvait expliquer ce phénomène (Teo et al., 2000).

Les substrats à forts potentiels énergétiques tel que les sucres, ont un effet positif sur le procédé de granulation (Thaveesri et al., 1995b ; Vanderhaegen et al., 1992 ; Imai et al., 1997). Lorsque les quantités en sucre ne sont pas suffisantes (moins de 7 % de la DCO de l'effluent) aucune granulation n'est observée. Le démarrage de la granulation sera possible grâce à l'addition de sucrose dans une proportion adéquate (par exemple ; 27 % de la DCO de l'effluent) (Thaveesri et al., 1995b).

Grotenhuis et al. (1991a) ont montré que, la taille des granules dans les réacteurs UASB, alimentés avec du propionate, comme source de carbone et d'énergie, est dépendante de la concentration en substrat dans l'effluent. Ainsi, les granules les plus grosses sont obtenues en utilisant une concentration en substrat élevée (DCO de 6900 mg l⁻¹ d'O₂) alors qu'une plus faible concentration (DCO de 2050 mg l⁻¹ d'O₂) entraîne des granules de petites tailles. Lorsque, la concentration est élevée, le substrat pénètre à l'intérieur des granules et leurs diamètres augmentent jusqu'à l'épuisement du substrat. Généralement, cet épuisement a lieu dans la zone la plus intérieure de la granule et va entraîner un déclin de la croissance bactérienne puis finalement un dépérissement de la biomasse. Il en résulte un affaiblissement de la structure granulaire dans leur centre provoquant, à cause des forces de cisaillements présentes dans le réacteur, une désintégration. De faibles concentrations en substrat seront néfastes à la préservation de l'intégrité des granules car elles engendreront de plus importantes zones d'épuisement autour du noyau de la granule.

Hickey et al. (1991) ont rapporté que plus la teneur en sucre dans l'effluent était importante, plus la formation de granules à grosses tailles mais de faibles densités était favorisée. Cependant, la présence de forte concentration en sucre peut entraîner le développement de bactéries filamenteuses et induire des bulking.

Imai et al. (1997), Morvai et al. (1992), Schmidt et Ahring, (1996) entre autres, ont montré que les réacteurs alimentés uniquement avec des AGV produisent des granules de plus petites tailles et plus fragiles. Ils constatent aussi une augmentation du temps de granulation. Imai et al. (1997) ont observé que, les granules développées avec du glucose présentent des *Methanosaeta* sous forme allongées alors que les granules développées avec des AGV montrent des *Methanosaeta* sous forme de filaments.

Avec des effluents riches en protéines, les granules sont petites et fragiles (Moosbrugger et al., 1990) avec une tendance à la flottaison. Plus récemment Batstone et al. (2004) ont rapporté que les granules développées avec un substrat à base de protéines avaient une croissance lente, une solidité et une vitesse de décantation faibles.

Xu et Tay (2002) ont étudié l'effet du méthanol comme un additif à l'effluent constitué de glucose, peptone et extrait de viande, sur le procédé de granulation et n'ont observé aucune différence en terme de vitesse de croissance bactérienne ou réduction en DCO. Cependant les granules développées dans ces conditions sont 15-20 % plus grosses.

Van Hullebusch et al. (2006b), ont montré que les granules nourries avec un substrat riche en glucose, sulfate et fer à 30°C et avec une charge organique de 0,04 g DCO g MVS⁻¹ jour⁻¹, pendant 30 jours développent différentes caractéristiques physicochimiques comme une plus grande solidité, des tailles de granules plus petites et une composition différente dans les PEC. En effet, ce substrat a permis de mettre en évidence une accumulation de certains macroéléments tels que le soufre et le fer dans les granules.

III - 6 - ADDITION DE 'PORTEUR BIOLOGIQUE' INERTE

Un facteur important, dans le développement des granules, est la présence de 'porteur biologique' inerte (Hulshoff Pol, 1989 ; Imai et al., 1997 ; Yu et al., 1999 ; Teo et al., 2000). Les porteurs biologiques peuvent être de différentes natures.

Hulshoff Pol, (1989) a observé que l'addition de particules anthracite (250-420 µm) réduisait significativement le temps de granulation, dans des conditions de fonctionnement des réacteurs mésophiles. Yoda et al. (1989) arrivent à la même conclusion en utilisant de la poudre de zéolite (particule de 100 µm).

Imai et al. (1997) ont démontré que la formation des boues granulaires dans des réacteurs UASB pilotes puis industriels, pouvait être accélérée par l'addition de polymères absorbants d'eau (PAE) à base de composés acryliques. Cette structure complexe en réseau présente une grande surface spécifique pour une fixation microbienne optimum et une faible densité (1,0 g ml⁻¹). Ces avantages permettent un meilleur temps de contact entre les particules et la biomasse. Après la formation des granules, les PAE sont décomposés par les bactéries anaérobies.

Morgan et al. (1991b) et Yu et al. (1999) ont observés un commencement de granulation en présence de charbon actif. Morgan et al. (1991b) ont utilisé un charbon actif en grain (CAG). Le CAG présente deux avantages : une niche écologique bien protégée qui augmente la fixation microbienne et une capacité d'adsorption possible des polluants. De plus, Yu et al. (1999) ont montré que l'addition du CAP (charbon actif en poudre) ou du CAG avait diminué nettement la durée de granulation. Sans addition de matériel inerte, 10 % des granules de tailles supérieures à 2,0 mm sont obtenues en 95 jours. Ce temps est réduit à 25 et 35 jours avec l'addition respective de CAP et CAG dans le bioréacteur.

En résumé, afin de favoriser le procédé de granulation, le matériel inerte doit avoir les caractéristiques suivantes ; une grande surface spécifique, une densité similaire à la boue anaérobie, une bonne hydrophobicité et une forme sphérique de préférence.

Cependant, quelques auteurs ne sont pas convaincus de l'efficacité apportée par les porteurs inertes dans l'amélioration du temps de granulation (Lettinga et al., 1980 ; Hickey et al., 1991). En effet, pour des bioréacteurs thermophiles, Hickey et al. (1991) n'a trouvé aucune différence dans la durée de granulation avec ou sans addition de particules de sable (diamètre de 50-100 µm). L'addition inefficace de certains intermédiaires, tel que le sable, peut être attribuée à leurs très grandes densités, provoquant ainsi leurs décantations dans la partie basse du réacteur limitant le temps de contact de la biomasse avec les porteurs inertes (Imai et al., 1997).

III - 7 - ADDITION DE POLYMERES, CATIONS, METAUX

Les polymères naturels et synthétiques sont connus pour promouvoir l'agglomération de particules et sont utilisés pour accélérer la formation de boues granulaires anaérobies.

El-Mamouni et al. (1998) ont étudiés l'effet de l'addition de polymères synthétiques et naturels sur le procédé de granulation anaérobie.

Les polymères utilisés sont le Percol 763 (polymère cationique de synthèse constitué d'acrylamide) et le Chitosane (polymère cationique naturel constitué de polysaccharides). Les résultats ont montré un effet favorable de l'addition de ces deux polymères sur l'accélération de la granulation avec cependant de meilleurs résultats obtenus par le Chitosane. En effet, la vitesse de granulation pour le réacteur contenant le polymère naturel Chitosane est 2,5 fois plus rapide que celle du réacteur témoin. Ces résultats peuvent être attribués à la structure du Chitosane riche en polysaccharides.

Tiwari et al. (2005) ont étudié l'influence du groupement fonctionnel de polymères ajoutés, sur la vitesse de granulation. Trois polymères ioniques naturels sont testés : la fraction anionique d'un extrait de Reetha (*Sapindus trifoliata*), la fraction cationique de ce même extrait et le Chitosane.

Les résultats ont montré que les polymères cationiques, en particulier le Chitosane, étaient plus efficaces pour une granulation optimum grâce à la neutralisation des charges négatives des bactéries anaérobies.

D'autres polymères ont été utilisés et ont montré leurs efficacités sur l'amélioration de la granulation, comme par exemple le WEMOS (extrait de graines de *Moringa oleifera*) (Kalogo et Verstraeta, 2001).

Jeong et al. (2005), sur des réacteurs UASB pilotes, inoculés par des boues activées digérées, ont montré que l'utilisation de polymères hybrides organiques ou inorganiques à terminaison cationique et anionique pouvait accélérer le temps de granulation de 6 mois à 5 min. Le diamètre des granules obtenues se situe dans un intervalle de taille généralement trouvé pour des granules anaérobies, à savoir entre 1 et 5 mm.

L'ajout de cations divalents et trivalents favorise aussi la formation de granules anaérobies (Lettinga, 1980 ; Kosaric et Blaszczyk, 1990a ; Yu et al., 2001b). Dans la bibliographie, l'influence de l'ion calcium (Ca^{2+}) sur la granulation ainsi que sur la structure de la granule, a été la plus étudiée. Batstone et al. (2002), montrent une corrélation linéaire entre la solidité de la granule et sa concentration en Ca^{2+} . Généralement, l'action positive des cations divalents sur la granulation peut être expliquée par leurs capacités à faire des liaisons entre les PEC et les bactéries (Zhou et al., 2006). Comme les surfaces bactériennes et les PEC sont chargés habituellement négativement, la présence des ions positifs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+}) facilite l'adhésion entre cellule-polysaccharide et polysaccharide-polysaccharide (Shen et al., 1993 ; Yu et al., 2001a, b).

Cependant, la concentration en cation ajoutée et la possibilité pour ces cations de faire des précipités peuvent se révéler néfastes à la granulation.

Hulshoff Pol et al. (1983), Teo et al. (2000) ; Yu et al. (2001b), ont montré que des concentrations en Ca^{2+} , en dessous de 300 mg l^{-1} ont une influence bénéfique sur la granulation mais que des concentrations trop élevées (au dessus de 500 mg l^{-1}) entraînaient un effet négatif. A forte concentration, les ions Ca^{2+} vont occuper tous les sites négatifs des surfaces bactériennes entraînant ainsi la répulsion entre les bactéries nouvellement chargées positivement (Liu et al., 2002). Par conséquent, l'environnement nécessaire à la maintenance de la structure granulaire ou à l'activité bactérienne de la granule est perturbée (Hickey et al., 1991 ; Yu et al., 2001b). Des effets similaires sont observés pour les ions Mg^{2+} (Schmidt et Ahring, 1993) et les ions Al^{3+} (Yu et al., 2001a).

Cependant, les précipités de calcium sous forme de carbonates (CaCO_3) ou d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) sont aussi rapportés pour faire des supports naturels inertes pour la fixation des bactéries (Yu et al., 2001b). Ainsi, certaines granules ayant une structure en couche montrent un noyau de précipités de calcium (Van Langerak et al., 2000 et Batstone et al., 2001).

Quelques études ont rapportées l'influence des métaux traces dans le procédé de granulation (Hickey et al., 1991). Il a été rapporté que les métaux traces (Fe, Co, Ni, Cu, Mo) sont impliqués dans les activités enzymatiques de l'acidogénèse et la méthanogénèse (Kida et al., 2001). Cependant, selon Oleszkiewicz et Sharma (1990), les métaux les plus importants dans le processus de digestion anaérobie sont le Fe, Ni et Co. Le Fe aura un rôle dans l'amélioration de l'agrégation microbienne dans le procédé de granulation anaérobie (Yu et al., 2000). L'addition du Co et Ni, dans de faible concentration jouent un rôle important dans l'activité de production du méthane des boues granulaires anaérobies provenant de réacteur UASB (Zandvoort et al., 2003 ; van Hullebusch et al., 2005a, 2006a).

III - 8 - TYPE DU REACTEUR / MELANGE

Le mélange ou turbulence dans les réacteurs de type UASB dépend de la vitesse d'entrée du liquide et de la production de biogaz. Lettinga et al. (1980) ont observé que la désintégration ou l'érosion des agglomérats de boues peut être évité, en gardant un mode d'agitation et par conséquent une production de biogaz, homogène. La granulation anaérobie a été développée initialement, dans les réacteurs de type UASB. Cependant, d'autres types de bioréacteurs ont été imaginés dans le développement des technologies épuratoires à base de boue granulaire anaérobie. Les réacteurs de type EGSB, à lit de boue fluidisé ont été développés pour améliorer le temps de contact et l'homogénéisation entre le substrat et la biomasse.

Contrairement aux réacteurs UASB, les EGSB peuvent opérer avec de fortes vitesses d'entrée du fluide ($< 12,5 \text{ m h}^{-1}$; Mc Hugh et al., 2004) et de sortie de biogaz. De plus, ces réacteurs peuvent opérer avec des temps de séjour hydraulique extrêmement faibles ($> 1,5 \text{ h}$) et un taux de chargement en boue largement plus important que dans les réacteurs UASB. Grâce à la facilité de recirculation de l'effluent, les réacteurs EGSB sont plus adaptés pour traiter des effluents contenant des composés toxiques et /ou récalcitrants, comme le formaldéhyde.

Vanderhaegen et al. (1992) ont obtenu des granules anaérobies dans un réacteur parfaitement agité (CSTR). Cependant, ils ont observés une disparition des boues granulaires, en moins de trois semaines, lorsque les réacteurs étaient incubés sans agitation. Ceci montre que, dans les réacteurs CSTR, les forces de cisaillement hydrodynamiques jouent un rôle essentiel dans le maintien de la structure de la granule anaérobie. Liu et Tay (2002) ont analysé la contribution, du modèle d'écoulement dans les réacteurs, sur le procédé de granulation. D'un point de vue hydrodynamique, le réacteur UASB et CSTR, présentent des comportements hydrodynamiques très différents, en terme de type d'interaction entre l'écoulement et les agrégats microbiens. Le modèle d'entrée du liquide ou du biogaz dans la colonne des réacteurs UASB, peut créer un écoulement circulaire relativement homogène le long de la hauteur du réacteur. Dans ces conditions, les agrégats microbiens sont constamment soumis à ces forces hydrauliques circulaires (Figure 7a) et peuvent présenter des surfaces de granules régulières. Dans le cas de réacteur CSTR, les agrégats microbiens vont se déplacer avec un écoulement dispersé, dans toutes les directions du système (Figure 7b). Ainsi, les agrégats microbiens sont soumis à des forces de cisaillement localisées, suivant la trajectoire adoptée et la collision possible avec la surface du réacteur.

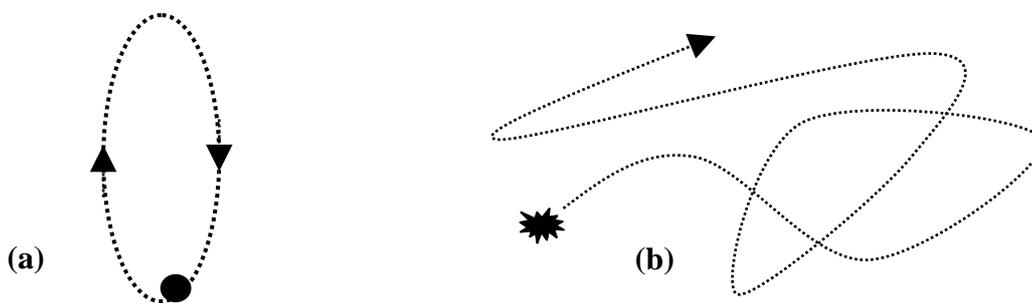


Figure 7 : Modèles d'écoulement dans un réacteur de type UASB (a) et dans un réacteur de type CSTR (b) (Liu et Tay, 2002)

Les nouveaux concepts de bioréacteurs, de type réacteur à membrane (MBR) ont été développés afin de traiter des effluents industriels contenant des composés toxiques. La combinaison d'un traitement biologique, avec l'utilisation de boues granulaires anaérobies et d'une microfiltration sur des membranes séparatives offre une vraie action de synergie pour dégrader des composés toxiques. Ce type de réacteur permet la rétention et la séparation de la biomasse, de l'effluent à traiter. Mack et al. (2004) ont montré l'efficacité des réacteurs à membranes (MBR) dans le piégeage des métaux. Le procédé MBR va transformer les sulfates présents dans l'effluent à traiter en sulfures, lesquels vont, à leurs tours précipiter avec les métaux et s'accumuler dans des compartiments dépourvus en biomasse. Il existe deux configurations de bioréacteurs à membranes : l'une à membrane externe et l'autre à membrane immergée utilisant des conditions opératoires différentes (vitesse de circulation dans la membrane, pression transmembranaire, temps de séjour).

III - 9 - CONCLUSION

Une multitude de facteurs externes (substrats présents dans les eaux usées à traiter, type de réacteur utilisé, addition de porteur biologique inerte, polymères, métaux, cations, vitesse d'entrée du fluide, température, pH, nature de l'inoculum, conditions de démarrage du réacteur...) se combinent pour affecter la formation et les caractéristiques des granules dans les bioréacteurs anaérobies.

Une caractérisation rhéologique des granules anaérobies pourra apporter des données supplémentaires sur les caractéristiques de la boue à travers la détermination de paramètres rhéologique.

CHAPITRE A₂:

RHEOLOGIE DES BOUES

CHAPITRE A₂ : RHEOLOGIE DES BOUES

La rhéologie (rheo=couler et logos=étude) est la science de l'écoulement et de la déformation d'un fluide sous l'effet de contraintes qui lui sont appliquées. Le rapport entre l'effort et la déformation est une propriété du matériau. Cependant, se sont les mêmes lois de comportement et les mêmes grandeurs qui régissent les écoulements.

La rhéologie dans le domaine des boues issues du traitement biologique des eaux usées, a été appliquée pour répondre à des problèmes de type transport hydraulique (pompage), stockage des boues, optimisation de procédés de traitement, épandage (Lolito et al., 1997 ; Baudez, 2001 ; Tabuteau, 2005). La détermination de paramètres rhéologiques comme la viscosité ou la consistance de la boue permet une meilleure anticipation de ses propriétés physiques.

Des études ont été menées sur la caractérisation des boues résiduaires provenant de stations d'épuration, cependant des investigations portées sur la caractérisation rhéologique des boues granulaires provenant de bioréacteur sont inexistantes à l'exception de l'étude de Su et Yu, (2005) sur les granules aérobies de réacteurs SBR.

L'objectif de ce chapitre est de présenter, dans un premier temps, les principales grandeurs rhéologiques utilisées dans la caractérisation des fluides. Dans un deuxième temps, les différents comportements rhéologiques des boues répertoriées dans la littérature et les principaux modèles mathématiques utilisés pour les caractériser, seront décrits. Enfin, des facteurs considérés comme ayant une influence sur la rhéologie des boues seront exposés.

I - GRANDEURS RHEOLOGIQUES

Il convient de définir le mouvement de cisaillement qui est le type de mouvement mis en œuvre en rhéologie (Coussot et Grossiord, 2001).

I - 1 - NOTION DE MOUVEMENT DE CISAILLEMENT SIMPLE.

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer. Les mouvements des différents points du matériau sont dépendants de la répartition et de l'intensité des forces appliquées (d'après Midoux, 1988).

Supposons, le mouvement d'un échantillon à une certaine vitesse (\vec{V}) entre deux surfaces planes d'épaisseur (e), l'une immobile, l'autre animée d'un déplacement parallèle à la première, représenté dans la Figure 8. Le 'cisaillement' du matériau sera quantitativement caractérisé par ; deux grandeurs rhéologiques : la vitesse et la contrainte de cisaillement notées respectivement γ et τ .

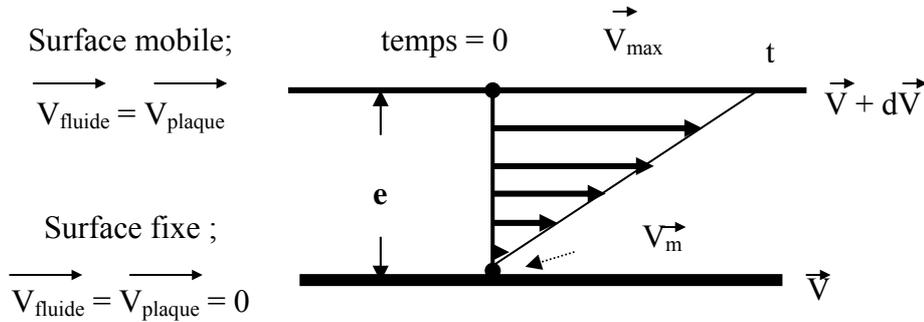


Figure 8 : Mouvement laminaire de cisaillement entre deux plans parallèles

Les hypothèses du système, pendant toute la durée de l'écoulement (du cisaillement) sont :

- Un mouvement laminaire, c'est-à-dire sans turbulence (nombre de Reynolds inférieur à 2100). La structure du matériau est assimilée à une superposition de couches adjacentes (en lamelles) d'épaisseur infiniment minces. La déformation du matériau s'effectue par un glissement relatif des différentes couches les unes sur les autres, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Il s'agit d'un mouvement strictement ordonné qui se produit sans brassage de matériau et sans variation de son volume.
- Un écoulement stationnaire dont la vitesse est stable pour tous les points du système considérés.
- Dans de nombreux cas, les γ et τ sont identiques dans une même couche mais varient d'une couche à l'autre.

I - I - I - Vitesse de cisaillement

La vitesse maximale de l'écoulement est située à la limite supérieure et décroît à travers l'entrefes d'épaisseur 'e' jusqu'à la vitesse minimale $V_{\min} = 0$ ($m s^{-1}$) limite inférieure correspondant au contact avec la plaque fixe (Figure 8).

La vitesse de cisaillement, notée $\dot{\gamma}$, caractérise la variation de la vitesse (dV) entre l'épaisseur des couches limites (de) et s'exprime sous la forme suivante (Equation 1) ;

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{de} \quad (\text{s}^{-1}) \quad \text{Équation 1}$$

La valeur de $\dot{\gamma}$ dépend, non seulement de la vitesse de déplacement de la plaque mobile \vec{dv} mais aussi, de l'épaisseur e cisailée. Si e est faible, il est possible d'obtenir des $\dot{\gamma}$ élevées même avec des vitesses V relativement faibles (Coussot et Grossiord, 2001).

I - 1 - 2 - Contrainte de cisaillement

Sous l'effet, du déplacement relatif des différentes couches, il apparaît à l'interface des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface de ces couches appelées forces de cisaillement (Figure 9).

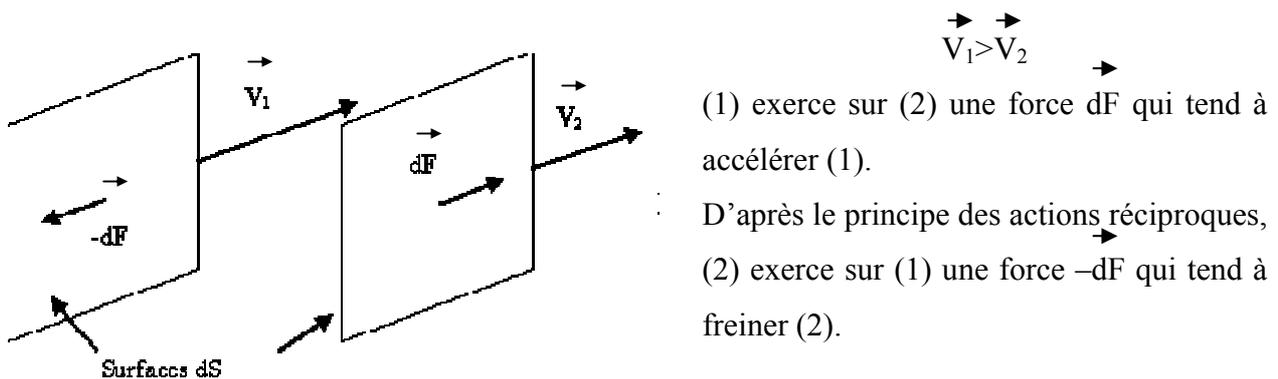


Figure 9 : Forces agissantes sur deux éléments de couches voisines

En rapportant ces forces de cisaillement (F) à l'unité de surface (S), on définit la contrainte de cisaillement τ (Equation 2) :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (\text{N m}^2 \text{ ou Pa}) \quad \text{Équation 2}$$

La contrainte de cisaillement est une grandeur définie en tout point du matériau. Elle varie en général d'une couche à l'autre mais est constante en tout point de la même couche (Coussot et Grossiord, 2001).

Il est à noter que dans le calcul de la résultante des forces, les forces de pression s'exerçant perpendiculairement à la surface ne sont pas prises en compte, du fait de leur faible valeur en comparaison des forces de cisaillement.

I - 2 - VISCOSITE

La détermination de ces deux grandeurs (τ , γ) permet de définir la viscosité du fluide étudié. La contrainte de cisaillement augmente avec la vitesse de cisaillement. Mais le rapport entre ces deux grandeurs va dépendre des propriétés du matériau considéré, c'est la viscosité, notée μ . L'expression de μ est donnée par l'équation 3 et caractérise la résistance à la déformation du fluide sur les forces appliquées (Coussot et Grossiord, 2001).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (\text{Pa.s}) \quad \text{Équation 3}$$

La viscosité est une grandeur suffisante pour caractériser de manière précise le comportement rhéologique d'un fluide, si celui-ci se trouve être un fluide newtonien pour lequel la viscosité est indépendante du cisaillement. Autrement, dans le cas d'un fluide non newtonien, la viscosité varie en fonction du cisaillement et montre ainsi un comportement rhéologique beaucoup plus complexe. Dès lors, on parlera de viscosité apparente définie par la même équation 3.

De plus, la détermination de la contrainte et de la vitesse de cisaillement permet de définir l'équation d'état du matériau étudié, c'est-à-dire la relation $\tau = f(\gamma)$. Les courbes traduisant graphiquement cette équation rhéologique d'état du matériau sont appelées les rhéogrammes.

II - MODES D'ÉCOULEMENTS DES FLUIDES

II - 1 - QUELQUES RAPPELS THEORIQUES

Les rhéomètres permettent d'obtenir directement les rhéogrammes qui servent à décrire les propriétés d'écoulement du matériau. La représentation la plus courante consiste à exprimer la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement. Ainsi, les typologies des rhéogrammes représentatifs des fluides newtoniens et des fluides non newtoniens sont présentées dans la Figure 10 (Coussot et Grossiord, 2001).

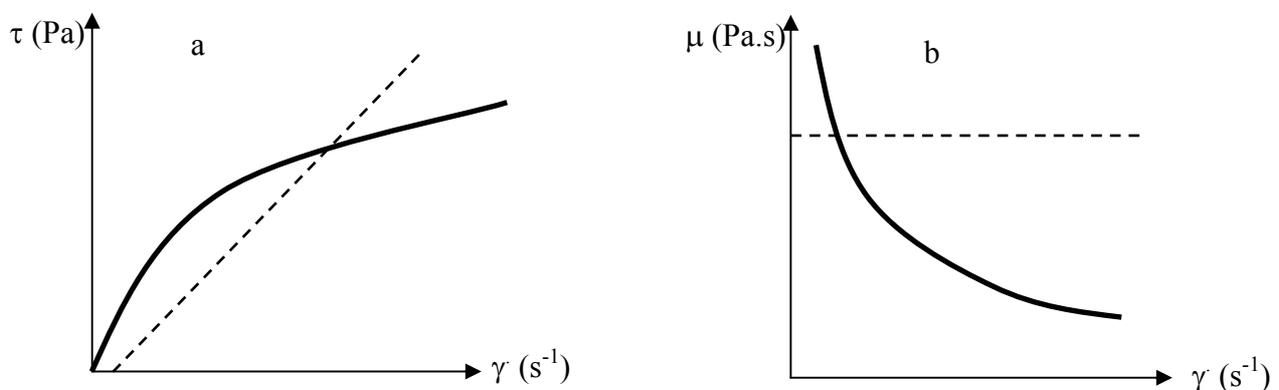


Figure 10 : Rhéogrammes des fluides newtoniens (- - -) et non newtoniens (—)

Les fluides newtoniens ont leurs viscosités constantes en fonction de la vitesse de cisaillement traduisant un comportement indépendant au cisaillement appliqué (Figure 10a).

Cependant de nombreux autres fluides ne présentent pas ce comportement simple lors de l'écoulement, leurs viscosités dites 'apparentes' dépendent du gradient de vitesse (Figure 10b). Ces fluides sont dits 'non newtoniens'. Ce comportement non newtonien se traduit, sous l'effet de la vitesse de cisaillement, par une orientation progressive des particules dans le sens des couches d'écoulement. La diminution des interactions de frottement entre particules, favorise leur glissement relatif. Une seconde interprétation consiste à envisager une modification de la structure du matériau sous l'effet du gradient de vitesse (déstructuration par rupture de liaison de type Van der Waals, défloculation des particules...).

Dans la plupart des cas, les quatre typologies d'écoulement suivantes peuvent décrire les fluides aux comportements non newtoniens (Coussot et Grossiord, 2001) :

- Comportement sans contrainte critique,
- Comportement avec contrainte critique,
- Comportement thixotrope,
- Comportement viscoélastique.

Les suspensions de boues activées, digérées, pâteuses, ont été rapportées dans la littérature comme étant des fluides non newtoniens (Forster, 1982 ; Dentel, 1997 ; Seyssiecq et al., 2003 ; Tixier et al., 2003, 2003a, b ; Baudez et al., 2004) et font appel à l'utilisation de modèles rhéologiques complexes pour décrire leur comportement en écoulement. Cependant, la plupart de ces suspensions de boues peuvent présenter, sur une partie des rhéogrammes expérimentaux, un comportement pseudo-newtonien, généralement exploitée par les auteurs (Seyssiecq et al., 2003, Tixier et al., 2003a, b) par le modèle de Bingham.

La partie qui suit va s'attacher à regrouper pour chacun de ces quatre comportements rhéologiques rencontrés pour la caractérisation rhéologique des boues :

- une définition générale du comportement pour les fluides non newtoniens avec la représentation des courbes d'écoulement (rhéogrammes) les caractérisant.
- une présentation des modèles rhéologiques habituellement utilisés dans la littérature pour décrire la typologie d'écoulement de tels fluides non newtoniens.
- une synthèse des travaux de la littérature scientifique concernant la caractérisation rhéologique des boues.

II - 2 - LES DIFFERENTS COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES APPLICABLES AUX BOUES.

Les trois premiers comportements présentés dans cette partie sont obtenus en cisaillement simple, car ce mode de mesure renseigne essentiellement sur le comportement en écoulement des matériaux.

II - 2 - 1 - Comportement sans contrainte critique

II - 2 - 1 - 1 - Définition

Le comportement sans contrainte critique regroupe deux principales catégories de fluides : les fluides aux comportements rhéofluidifiants et aux comportements rhéoépaississants.

Les courbes d'écoulements (ou rhéogrammes) de ces deux principales catégories de fluides sans contrainte critique sont représentées dans la Figure 11 (Coussot et Grossiord, 2001).

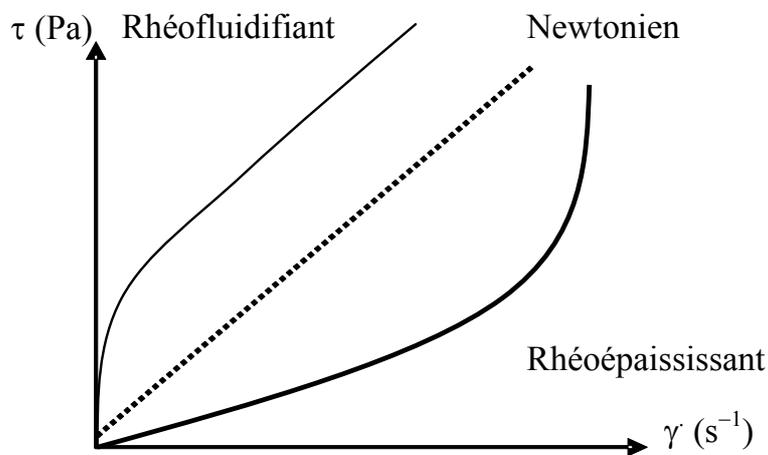


Figure 11 : Rhéogrammes des principales catégories de fluides sans contrainte critique

La première catégorie concerne les fluides aux comportements rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques). La représentation de cette catégorie de fluide est caractérisée par un rhéogramme $\tau = f(\gamma)$ passant par l'origine avec une concavité vers le bas (Figure 11).

Pour les fluides rhéofluidifiants, le rapport $\tau/\gamma = \mu_{app}$ (viscosité apparente) décroît progressivement lorsque le gradient de vitesse augmente jusqu'à atteindre une valeur de viscosité limite (μ_{lim}). A l'échelle microscopique, ces matériaux présentent au repos une structure organisée qui provoque une résistance à l'écoulement. L'accélération du cisaillement force les constituants à s'orienter parallèlement entre eux, dans le sens de l'écoulement.

Les interactions de frottement sont ainsi diminuées et l'ensemble oppose moins de résistance à l'écoulement. La viscosité est moins importante et le liquide devient plus fluide. Ce type de comportement est le plus fréquent.

La deuxième catégorie, beaucoup moins fréquente, concerne les fluides aux comportements rhéoépaississants (ou dilatants), représentée par le rhéogramme $\tau = f(\dot{\gamma})$ passant par l'origine avec une concavité vers le haut (Figure 11). Cette catégorie de fluide voit sa μ_{app} croître avec l'augmentation de la $\dot{\gamma}$. Le volume des fluides augmente sous la contrainte mécanique. Ce type de comportement peut avoir pour cause une origine moléculaire. On peut évoquer l'augmentation du volume libre entre les particules constitutives du fluide. Au repos, ce volume libre serait minimal alors que sous un gradient de vitesse en augmentation, il y aurait gonflement du liquide (les particules sont moins imbriquées). La phase continue n'est plus capable de combler les vides interparticulaires ni d'assurer une bonne lubrification. Ainsi, sous des $\dot{\gamma}$ élevées, les particules sont aléatoirement dispersées, un désordre s'installe au sein du fluide et la viscosité augmente.

II - 2 - 1 - 2 - Modélisation mathématique

Les principales lois rhéologiques décrivant le comportement des fluides sans contrainte critique sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Lois rhéologiques les plus usuelles de fluides ne présentant pas de contrainte critique (d'après Midoux, 1988)

Modèle	Loi rhéologique
Ostwald de Waele	$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$
Ellis	$\tau = [\mu_0 / (1 + (\tau / \tau_{1/2})^{\alpha-1})] \cdot \dot{\gamma}$
Sisko	$\tau = \mu_0 \cdot \dot{\gamma} + k \cdot \dot{\gamma}^n$
Reiner Phillipoff	$\tau = [\mu_\infty + ((\mu_0 - \mu_\infty) / (1 + (\tau/\tau_s)^2))] \cdot \dot{\gamma}$
Prandtl-Eyring	$\tau = \tau_0 \text{sh}^{-1}(\tau_0 \cdot \dot{\gamma})$
Carreau	$\tau = [\mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) \cdot (1 + (\lambda \dot{\gamma})^2)^{-(n-1/2)}] \cdot \dot{\gamma}$
Cross	$\tau = [\mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) / (1 + (\dot{\gamma} t_1)^p)] \cdot \dot{\gamma}$

Parmi ces modèles d'écoulement, la loi Ostwald de Waele ou loi puissance est la plus communément utilisée. Dans ce modèle à deux paramètres, k est appelée la consistance du fluide et n (< 1) l'indice de comportement traduisant l'écart avec le fluide de Newton. D'autres fluides présentent un comportement pseudoplastique et utilise ce modèle tels que les ciments, les colles...

Les limites de ce type de loi interviennent quand le matériau présente des régions de comportement newtonien à faible ou forte vitesse de cisaillement.

Les fluides rhéoépaississants obéissent également à la loi puissance d'Ostwald mais avec un $n > 1$.

II - 2 - 1 - 3 - Application aux différentes suspensions de boues

Les boues activées associées aux bioréacteurs, les boues stabilisées par voie anaérobie ou aérobie, les boues pâteuses sont répertoriées par plusieurs auteurs comme ayant un comportement rhéologique pseudoplastiques (ou rhéofluidifiant) (Lolito et al., 1997 ; Rosenberger et al., 2002 ; Sanin, 2002 ; Tixier et al., 2003a, b ; Baudez et al., 2004 ; Hasar et al., 2004). A l'opposé, la caractérisation rhéologique des boues granulaires issues de bioréacteurs présente une bibliographie réduite. La seule étude déterminant le comportement rhéologique des boues granulaires concerne des procédés aérobies, cultivées en réacteur discontinu séquentiel (SBR : Sequencing Batch Reactor), est celle de Su et Yu, (2005) qui les définissent comme ayant un comportement rhéofluidifiant.

Les modèles rhéologiques choisis pour exploiter ce type de comportement sont différents selon les auteurs. La littérature montre que les modèles d'Ostwald et de Sisko sont, les plus souvent utilisés pour décrire le comportement en écoulement d'échantillons de boue. Généralement, avec des vitesses de cisaillement faibles, la loi puissance du modèle d'Ostwald est plus communément employée, probablement due à la simplicité du modèle (Moeller et al., 1997 ; Hasar et al., 2004). Sur une gamme plus large de vitesses de cisaillements, certains auteurs (Supata, 1996) ont observé une viscosité constante (plateau) dans la région des vitesses les plus élevées. Pour cette raison ils utilisent le modèle Sisko pour représenter les propriétés d'écoulement des boues activées.

D'autres auteurs interprètent conjointement les résultats de mesures rhéologiques selon un modèle rhéofluidifiant (Ostwald) et un modèle plastique (Hershel-Bulkley) (Grant et al., 1990 ; Lolito et al., 1997 ; Rosenberger et al., 2002). Ils recherchent la modélisation fournissant les meilleures corrélations possibles entre les valeurs expérimentales et le modèle, pour décrire l'écoulement de la boue.

Toutefois, dans le cas de boues concentrées, certains auteurs considèrent que le comportement rhéofluidifiant ne se manifeste que pour des contraintes de cisaillement minimales (Slatter 1997). De plus, ils rapportent que ces suspensions de boues concentrées sont des fluides susceptibles de présenter un seuil d'écoulement. Dans un tel contexte, il faudra savoir si la valeur de ce seuil d'écoulement est significatif ou non, afin d'utiliser le modèle le plus approprié (cf A₂-II-2-2-2-).

L'influence de la physico-chimie des boues et en particulier de la MES, sur les paramètres rhéologiques de l'équation mathématique choisie, est rapportée dans la littérature. Sutapa (1996) montre que l'indice d'écoulement n du modèle d'Ostwald augmente avec la concentration en MES, c'est-à-dire que le caractère fluidifiant de la boue devient plus évident avec l'augmentation de la concentration de la boue. Chavarria (1980) détermine les coefficients d'un modèle similaire à celui d'Ostwald qui décrit directement la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour des échantillons de boues activées. Moeller et Torres (1997) utilisent le modèle d'Ostwald pour caractériser des boues primaires, secondaires et de digestion aérobie et anaérobie. Ils montrent que ces différents types de boue ont des propriétés fluidifiantes différentes en étudiant notamment la variation des paramètres K et n .

II - 2 - 2 - Comportement avec contrainte critique

II - 2 - 2 - 1 - Définition

Le comportement avec contrainte critique concerne les fluides dits plastiques (Coussot et Grossiord, 2001). Le comportement plastique de ces fluides se traduit par l'existence d'une contrainte de cisaillement seuil τ_c en dessous de laquelle l'écoulement n'est pas favorisé (Figure 12).

Ce comportement est généralement lié à l'existence d'une structure tridimensionnelle assez rigide (particules emboîtées) ou floculées, qui ne se rompt que si on exerce une force minimale. Le seuil d'écoulement correspond à l'énergie nécessaire pour séparer les particules. Au-delà, l'écoulement s'effectue sous l'effet de la contrainte effective ($\tau - \tau_c$).

On distingue deux types de liquides plastiques: un liquide plastique idéal ou fluide de Bingham et un liquide non idéal ou fluide de Casson avec un comportement plastique fluidifiant. Ce cas est plus répandu que les liquides de Bingham.

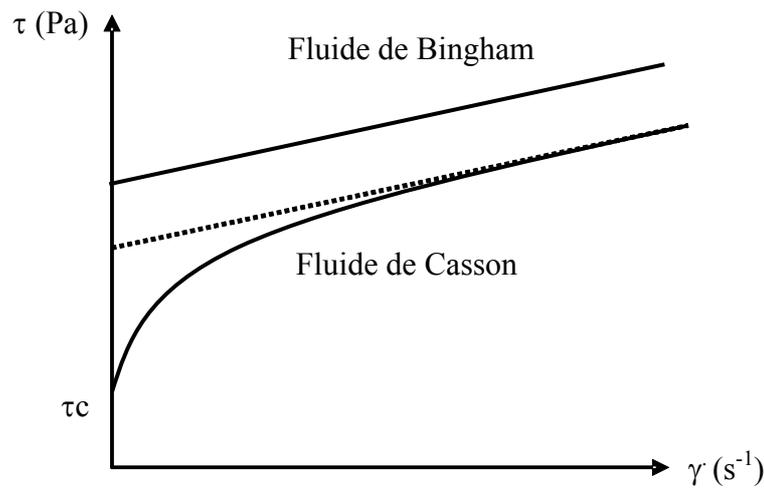


Figure 12 : Courbes d'écoulement de fluides présentant une contrainte critique

II - 2 - 2 - 2 - Modélisation mathématique

Le Tableau 2 récapitule les principales lois d'écoulement rhéologiques utilisées pour décrire le comportement de tels fluides.

Le modèle Herschel-Bulkley est celui permettant de décrire la plupart des fluides plastiques, la courbe d'écoulement de tels fluides finit par devenir rectiligne au-delà d'une contrainte critique appliquée. Le modèle de Bingham est le plus simple de ces modèles ou μ_B désigne la viscosité plastique. Le fluide de Bingham s'écoule lorsqu'un seuil minimal de contrainte τ_B est dépassé.

Tableau 2 : Modèles rhéologiques décrivant l'écoulement de fluides à contrainte critique (d'après Midoux, 1988)

Modèle	Loi rhéologique
Bingham	$\tau = \tau_B + \mu_B \cdot \gamma$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_H + K \cdot \gamma^n$
Casson général	$\tau^n = \tau_C^n + (kc \cdot \gamma)^n$
Casson	$\tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + (kc \cdot \gamma)^{1/2}$

Parmi les fluides présentant un comportement plastique, le modèle de Bingham a été utilisé pour étudier les peintures à l'huile alors que le modèle de Casson a étudié la pâte dentifrice ou la pâte à pain.

II - 2 - 2 - 3 - Application aux différentes suspensions de boues

Afin de décrire le comportement plastique de la boue et de déterminer la valeur du seuil de cisaillement critique au-delà duquel la boue commence à s'écouler, deux modèles sont couramment employés : le modèle de Bingham (Lolito et al., 1997 ; Tixier et al., 2003b) et le modèle d'Herschel-Bulkley (Monteiro, 1997 ; Rosenberger et al., 2002 ; Chaari et al., 2003 ; Baudez, 2004 ; Su et Yu, 2005). Le paramètre rhéologique commun aux deux modèles rhéologiques est la contrainte critique (τ_c).

L'existence de ce seuil pour les suspensions de microorganismes a été démontré par Ducla et al., (1986). Dans le cas de suspensions concentrées tels que les boues de traitement d'eaux usées, il est communément admis que ces fluides ont des contraintes critiques (Seyssiecq et al., 2003). De plus, le comportement plastique a été rapporté comme étant, d'autant plus marqué, que la concentration volumique en matière solide est élevée. Ainsi, Slatter (1997) montre, sur des boues issues de digesteur anaérobie, qu'en doublant la concentration de la suspension de boue (66 g l^{-1}), la valeur de τ_c , dans le modèle d'Herschel-Bulkley, passe de 1,04 à 12,00 Pa. L'augmentation de la valeur de τ_c montre que la boue devient de plus en plus consistante (K augmente) et donc, moins fluide (n diminue). Basé sur ce principe, Spinosa et Lotito (2003) utilisent le seuil de cisaillement, pour des suspensions de boues synthétiques concentrées, comme un indicateur de la capacité de la boue à s'écouler. Ainsi, il propose une valeur limite de τ_c (30 Pa) au delà de laquelle la boue passe d'une consistance liquide à pâteuse.

Dollet (2000) considère que τ_c ne devient évidente qu'à partir de concentrations en MES supérieures à 3 g l^{-1} et prend une valeur de l'ordre de 0,15 Pa. Alors que pour Forster (2002), la valeur de τ_c est négligeable pour des boues activées de $\text{MES} < 9-11 \text{ g l}^{-1}$.

La nature de la boue et plus particulièrement son état de floculation peut aussi favoriser l'apparition d'un seuil d'écoulement à des valeurs de MES variables. Ainsi, Dentel et al. (2000) travaillant sur des boues conditionnées voient la contrainte de cisaillement varier avec la dose de polymère ajoutée.

Les résultats obtenus sur la définition de la valeur du seuil d'écoulement sont très variables. Les auteurs s'accordent pour dire que la détection de cette contrainte critique est d'autant plus aisée que la teneur en MES est élevée (Slatter, 1997, Spinosa et Lotito, 2003). La fluctuation des valeurs de τ_c proposées dans les différentes études ou les mesures non valides de ce seuil, trouve en grande partie pour origine un manque de précision de l'appareillage rhéologique, aux faibles vitesses de cisaillements (Finaud, 1990). Les mesures de τ_c , à très faibles MES, peuvent aussi se heurter à des problèmes d'artefacts de mesure tels des glissements aux parois ou bien des problèmes de sédimentation dans la cellule susceptibles de créer des gradients de concentration induisant une forte erreur de mesure.

II - 2 - 3 - Comportement thixotrope

II - 2 - 3 - 1 - Définition

La thixotropie témoigne de l'importance de l'histoire mécanique antérieure du matériau dans la détermination de son comportement rhéologique (Coussot et Grossiord, 2001). La thixotropie est généralement due à une rupture réversible de la structure particulaire du fluide sous l'effet d'un cisaillement. Tout se passe comme si les contraintes subies dans un passé relativement récent, modifiaient le comportement du fluide à l'écoulement présent. Ce comportement se traduit par des rhéogrammes présentant un cycle ou surface d'hystérèse (Figure 13).

L'obtention de ces rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma})$ consiste en une montée puis une diminution régulièrement d'un cisaillement imposé ($\dot{\gamma}$ ou τ) afin de revenir à la valeur initiale, on réalise ce qu'on appelle une "charge" (cisaillement croissant) puis une "décharge" (cisaillement décroissant).

Sous l'effet du cisaillement, la structure du fluide a été modifiée durablement lors de la charge et le comportement du produit est affecté (rhéogramme de décharge différent, liquide globalement moins visqueux). A la notion de thixotropie est associée un caractère de réversibilité de la déstructuration c'est-à-dire qu'après un temps de repos suffisant, le matériau doit retrouver sa structure initiale. Le comportement thixotrope concerne les corps fluidifiants et les corps plastiques (plus rarement les épaississants). Le comportement va dépendre des mécanismes de réarrangement moléculaire mis en jeu. Certains vont faire intervenir les mouvements locaux, se sont des mouvements à petite échelle qui seront caractérisés par des temps 'courts'.

Ces mouvements mettent en jeu un comportement plutôt élastique. D'autres mécanismes vont faire intervenir des mouvements à grandes échelles qui sont caractérisés par des temps longs et qui correspondent à l'écoulement du matériau c'est-à-dire au comportement visqueux. Le domaine intermédiaire étant celui du comportement viscoélastique.

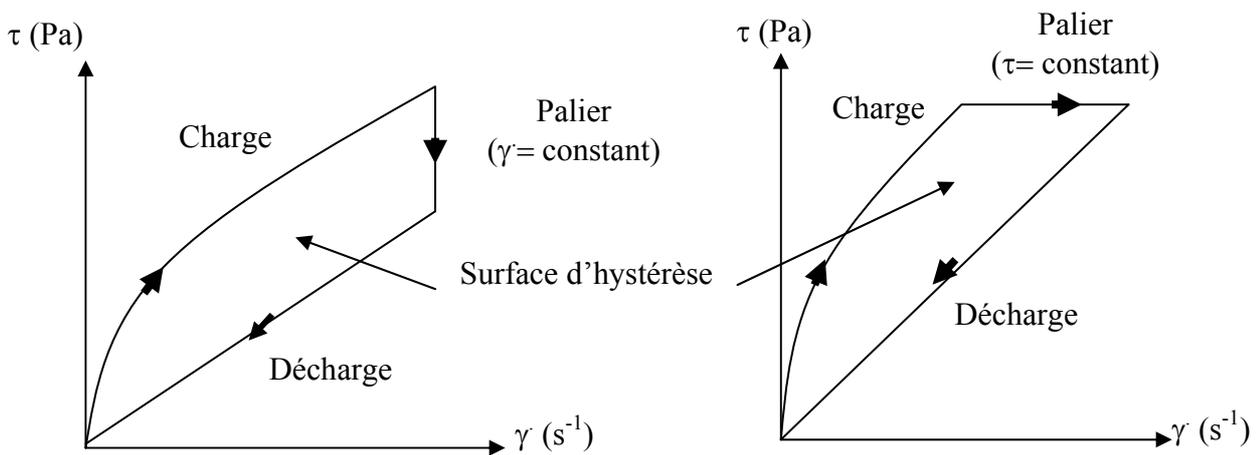


Figure 13 : Rhéogramme enregistré par un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposée (a) où à contrainte de cisaillement imposée (b)

II - 2 - 3 - 2 - Modélisation mathématique

Certains auteurs ont tenté de quantifier les propriétés thixotropes à travers certains coefficients empiriques tels ceux présentés dans le Tableau 3.

Pour l'expression du coefficient de déstructuration B, les indices 1 et 2 se rapportent respectivement aux viscosités plastiques μ_{p1} et μ_{p2} mesurées en rampe de décharge après deux durées de cisaillement t_1 et t_2 au gradient maximum γ_{max} de la rampe de charge. Concernant le coefficient M, les indices 1 et 2 distinguent deux valeurs différentes de gradients de vitesse maximum γ_1 et γ_2 pour des rampes de gradients de vitesse de mêmes accélérations. Les mesures de μ_{p1} et μ_{p2} sont déterminées à partir de la rampe de décharge immédiatement enchaînée après que les gradients de vitesse aient atteint les valeurs de consigne γ_1 et γ_2 . Les viscosités maximales (μ_{max}) et minimales (μ_{min}) obtenues à partir des boucles d'hystérèse peuvent aussi fournir des critères de comparaisons.

La surface de la boucle d'hystérésis ($\tau = f(\dot{\gamma})$) formée par les mesures successives à gradients de vitesses croissants puis décroissants constitue également une mesure relative pour quantifier le degré de thixotropie du fluide (Yen et al., 2002 ; Tixier et al., 2003b ; Guibaud et al., 2005).

Tableau 3 : coefficients permettant de déterminer le caractère thixotrope de fluides de Bingham

$B = -t \cdot d\mu_p / dt = (\mu_{p1} - \mu_{p2}) / \log(t_1 - t_2)$	Coefficient de déstructuration thixotrope en fonction du temps
$M = (\mu_{p1} - \mu_{p2}) / \log(\dot{\gamma}_2 / \dot{\gamma}_1)$	Coefficient de déstructuration thixotrope en fonction de la vitesse de cisaillement
$\mu_{\max} - \mu_{\min}$	
$(\mu_{\max} - \mu_{\min}) / \mu_{\min}$	

II - 2 - 3 - 3 - Application aux différentes suspensions de boues

Les boues sont reportées comme étant des fluides présentant des propriétés thixotropes (Forster 1982 ; Battistoni 1997 ; Yen et al. 2002, Guibaud et al., 2005). Ce genre de comportement est à même de rendre encore plus difficile la détermination des caractéristiques rhéologiques des boues (Dentel 1997). En particulier, le seul fait d'introduire la boue dans la cellule de mesure soumet l'échantillon à une certaine contrainte qui fait que l'on ne peut pas toujours observer le comportement réel de la boue et éluder le comportement faiblement thixotrope de certains échantillons ou bien induire des artefacts de mesure. Pour éviter cela, certains auteurs préconisent l'emploi d'un pré-conditionnement des échantillons par application d'une phase de pré-cisaillement identique de façon à permettre l'homogénéisation des mesures (Baudez, 2001).

Le caractère thixotrope de certains échantillons de boues a été étudié et exploité par certains auteurs. Ainsi, Battistoni (1997) décrit la thixotropie de la boue comme résultant de l'énergie dépensée par la rupture de liaisons solide-solide au sein des floccs structurés. Il quantifie ce phénomène par la surface d'hystérèse développée par des rhéogrammes résultant de l'application d'une montée-descente linéaire en vitesse de cisaillement. Dagot et al. (2001) et Tixier et al. (2003a) montrent un caractère fortement thixotrope d'échantillons de boues filamenteuses (en phase de bulking). Il en est de même pour Yen et al. (2002) sur des échantillons de boues flocculées à l'aide d'un polyélectrolyte cationique.

Dans les deux cas, le paramètre surface d'hystérèse est utilisé comme indicateur de la thixotropie des échantillons de boues en relation avec leur état de floculation bien particulier. Cependant, Baudez, 2006 remet en question l'existence d'un comportement thixotrope pour les boues activées et montre que la surface d'hystérèse de la boue est trop dépendant de la méthodologie et du matériel utilisé. Il souligne que les cycles de vitesse de cisaillement ne sont pas la méthode la plus appropriée pour caractériser la thixotropie des boues.

II - 2 - 4 - Comportement viscoélastique

II - 2 - 4 - 1 - Définition et modélisation mathématique

Beaucoup de matériaux sont dits viscoélastiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent avoir un comportement à la fois visqueux et élastique. L'élasticité se manifeste en particulier par le fait que lorsqu'on applique ou supprime brutalement un cisaillement, il apparaît un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser. La relation générale du comportement viscoélastique est représentée par le modèle de Maxwell (Equation 4), avec l'expression d'une part d'un comportement purement visqueux et d'autre part d'un comportement élastique.

$$\mu\dot{\gamma} = \tau + \lambda \frac{d\tau}{dt} \quad \text{Équation 4}$$

λ étant un temps de relaxation caractérisant l'élasticité du matériau.

Ces matériaux soumis à une contrainte emmagasinent une énergie qui se mesure et s'exprime comme un module d'élasticité (G'). Ce module, exprimé en Pa, que l'on appelle aussi module de conservation est à l'origine du comportement du fluide qui, une fois déformé et dès cessation des contraintes, tend à reprendre sa forme antérieure ; la viscosité s'oppose à ce processus, elle s'exprime comme un module visqueux ou module de perte (G'') et s'exprime en Pa. La valeur de ces modules varie pour chaque matériau en fonction de la vitesse, de l'intensité ou de la fréquence des sollicitations. Les processus mis en jeu dans ce type de comportement sont des mécanismes de réarrangement moléculaire.

Ce type de comportement est déterminé essentiellement par des mesures en mode oscillatoire ou dynamique dont les deux grandeurs fondamentales sont G' et G'' . Cependant, ce mode de mesure est assez peu utilisé dans la caractérisation rhéologique des boues.

II - 2 - 4 - 2 - Application aux différentes suspensions de boues

Assez peu d'études menées sur des boues mentionnent l'utilisation de modèles viscoélastiques pour décrire leur comportement rhéologique. Les boues ne peuvent présenter un tel comportement qu'à de fortes teneurs en matière solide. Pagny (1997) a observé que les contraintes critiques des boues sont trop faibles pour être détectées sur des rhéogrammes modélisés avec le modèle rhéofluidifiant 'Sisko'. Sutapa (1996) utilise des mesures en mode dynamique sur des boues activées concentrées (33 g l⁻¹) pour déterminer la valeur de la contrainte critique de cisaillement. Baudez (2001) se sert de mesures en mode dynamique pour confirmer les résultats obtenus en cisaillement simple sur des boues pâteuses. Il montre ainsi, que les boues résiduaires pâteuses possèdent trois régimes d'écoulement, séparés par deux contraintes critiques τ_1 et τ_2 . Pour des contraintes appliquées inférieures à une première contrainte critique, τ_1 , le comportement est viscoélastique linéaire. Un modèle à quatre paramètres est nécessaire pour décrire ce comportement. Au-delà d'une seconde contrainte, τ_2 , le comportement est purement visqueux. Entre les deux, il existe un régime intermédiaire où le comportement est viscoélastique non-linéaire. La courbe d'écoulement est bien représenté par le modèle de Herschel-Bulkley (Baudez et al., 2004).

III - METHODES UTILISEES POUR LA CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES BOUES

III - 1 - APPAREILLAGE

Les appareils utilisés communément sont les viscosimètres rotationnels et les viscosimètres tubulaires. Le Tableau 4 donne une liste d'avantages et d'inconvénients pour les deux types de viscosimètres (Seyssiecq et al., 2003). En dépit de quelques désavantages, le viscosimètre rotationnel est le plus communément utilisé (Mori et al., 2006). A vitesse programmable, il donne une image plus fidèle du comportement rhéologique des matériaux.

Beaucoup d'auteurs utilisent un viscosimètre rotationnel pour étudier le comportement rhéologique des boues d'origines différentes ; boue résiduaire, boue anaérobie digérée, boue activée issue de bioréacteur (Battistoni et al., 1997 ; Lolito et al., 1997, Defrance et al., 2000 ; Rosenberger et al., 2002 ; Chaari et al., 2003 ; Guibaud et al., 2004 ; Hasar et al., 2004 ; Su et Yu, 2005 ; Mori et al., 2006).

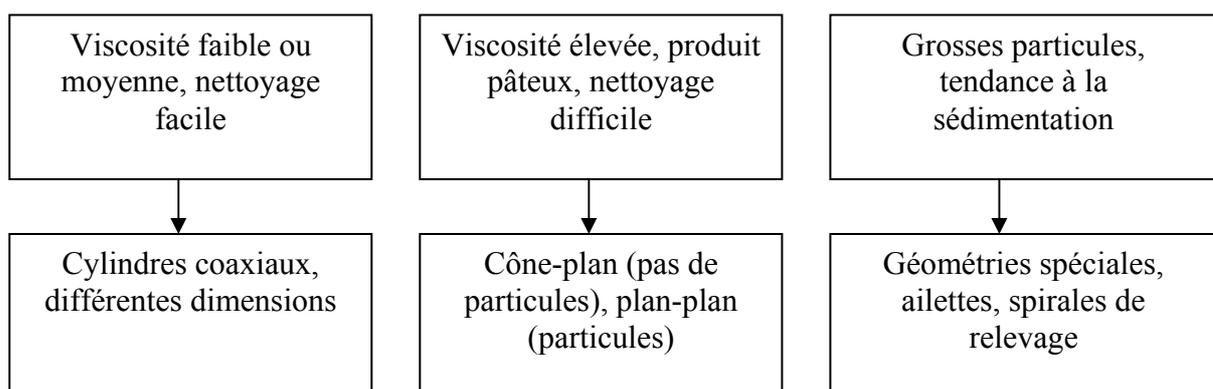
Tableau 4 : Comparaison entre un viscosimètre tubulaire et rotationnel (Seysniecq et al., 2003)

Viscosimètre	Avantages	Inconvénients
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> - simple mécanisme et coût faible - large gamme de vitesses de cisaillements - diamètre du tube peut varier 	<ul style="list-style-type: none"> - Grands volumes d'échantillons - Effet de la thixotropie non mesurable
Rotationnel	<ul style="list-style-type: none"> - rhéogramme directement obtenu sur PC - faible volume d'échantillon - la dépendance au temps peut être mesurée (thixotropie) - appareil compact 	<ul style="list-style-type: none"> - Gamme de vitesses de cisaillements plus faible. - Problème de distribution en taille de particule et gradient de concentration

Certains de ces auteurs font le choix d'une géométrie de cellule de mesure à double entrefer (Battistoni et al., 1997 ; Lolito et al., 1997, Tixier et al., 2003 a,b), permettant d'une part de limiter les problèmes de sédimentations dans la cellule et d'autre part d'augmenter la sensibilité de la mesure, en augmentant la surface de contact. Pour des particules de diamètres plus larges, certains auteurs ont rapporté le tamisage de ces suspensions de boue avant les mesures rhéologique (Battistoni et al., 1997 ; Lolito et al., 1997 ; Spinoso et Lolito, 2003).

Pour la caractérisation des boues pâteuses, deux géométries de cellule de mesure sont utilisées, une géométrie composée de deux disques, plan parallèles et une géométrie à large double entrefer (Baudez et al., 2004).

Tableau 5 : Choix d'une géométrie de mesure (ThermoRhéo, 2001)



III - 2 - PROTOCOLE DE MESURE

Beaucoup d'auteurs (Lolito et al., 1997 ; Rosenberger et al., 2002 ; Sanin, 2002 ; Tixier et al., 2003a,b ; Baudez et al., 2004 ; Hasar et al., 2004) ont souligné le caractère rhéofluidifiant du comportement rhéologique des boues, quelsoit leurs origines ; boues activées associées aux bioréacteurs, boues activées provenant de stations d'épuration, boues stabilisées par voie anaérobie et boues pâteuses.

Le comportement rhéofluidifiant implique une évolution de la μ_{app} en fonction du temps. De plus, l'augmentation de γ entraîne une diminution importante de la μ_{app} (Rosenberger et al., 2002 ; Hasar et al., 2004). Par conséquent, la détermination expérimentale des paramètres rhéologiques est directement influencée par le choix d'une vitesse de cisaillement comme protocole de mesure.

Tixier et al. (2003a) ont déterminé, sur des boues activées provenant de stations d'épuration, une γ de 500 s^{-1} car une valeur représentative de viscosité limite (μ_{lim}) (viscosité tend vers une valeur constante, Midoux, 1988) peut être déterminée. Ils ont interprété cette μ_{lim} comme, correspondante à un maximum de dispersion des floes sous l'influence d'une vitesse de cisaillement. Cependant pour d'autres types de boues, tel que les boues activées issues de bioréacteurs à membrane (MBR), la viscosité apparente n'atteint pas de valeur constante pour une γ de 500 s^{-1} (Rosenberger et al., 2002).

En conclusion, seules des valeurs relatives de viscosité peuvent être déterminées, dépendantes du protocole de mesure et du matériel rhéologique utilisés.

IV - RELATION ENTRE LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET RHEOLOGIQUES DES BOUES

IV - 1 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SOLIDE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES BOUES

La teneur en matière solide d'un échantillon de boue est rapportée par beaucoup d'auteurs comme un facteur affectant fortement les propriétés et les paramètres rhéologiques des boues (Lolito et al., 1997 ; Monteiro, 1997 ; Slatter, 1997 ; Sanin, 2002).

Dans la littérature, deux équations mathématiques de type exponentiel et de type puissance, sont rapportées pour décrire les relations entre les paramètres rhéologiques tel que μ_{app} , τ , et rHa , et la concentration de la boue (Forster, 1983 ; Lolito et al., 1997 ; Sanin, 2002 ; Tixier et al., 2003a et 2003b ; Hasar et al., 2004).

Forster, (2002) et Tixier et al. (2003) ont montré que sur un intervalle de faible variation en MES (au dessous de 4 g l^{-1}), l'évolution des paramètres de Bingham (μ_B , τ_B) avec la MES, peuvent être décrit par un modèle mathématique linéaire. Ainsi, Tixier et al. (2003a) ont aussi mis en évidence que les variations des paramètres rhéologiques étaient plus sensibles pour des échantillons de boues activées avec une teneur en MES supérieure à 10 g l^{-1} .

L'augmentation de la concentration en MES de la boue activée avec la viscosité signifie, selon Mikkelsen, (2001), une augmentation de l'érosion des surfaces des particules permettant le développement d'un réseau inter particulaire responsable de la restriction de l'écoulement. Forster, (2002) et Tixier et al. (2003a) ont indiqué que l'augmentation de la viscosité limite des boues activées est due à une augmentation des interactions entre les floes liée à l'augmentation de la matière solide en suspensions (MES).

Cependant, l'étude de Baudez et al. (2004) sur la détermination du comportement rhéologique des boues activées pâteuses, montre l'absence de lien direct entre le comportement de la boue et la fraction solide volumique ; la boue la plus concentrée n'est pas nécessairement la plus visqueuse. Toutefois, on ne peut pas ignorer le rôle de l'eau dans la rhéologie des boues ; avant et après l'étape de séchage, la boue n'a pas la même consistance et son comportement a changé. Alors que la teneur en matière solide des boues activées n'a pas changé, la diminution de la teneur en eau interstitielle entraîne un fort accroissement des interactions entre les particules solides et donc une évolution des paramètres rhéologiques.

IV - 2 - EFFET DE LA CHARGE DE SURFACE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES BOUES

Plusieurs auteurs (Forster, 1981; Sanin, 2002; Seyssiecq et al., 2003 ; Tixier et al., 2003c) ont rapporté l'influence de la charge de surface portée par les particules de boues en suspension sur leur comportement rhéologique. La charge de surface est affectée par les groupes ionisables dépendant des modifications de pH et de force ionique.

Forster (1981) montre que le comportement non-newtonien des suspensions de boues est probablement lié aux charges de surfaces des particules de boues. Il a observé pour un échantillon de boues activées, une diminution de la μ_{app} de la boue en même temps que la charge de surface des particules de boues tend vers une charge nulle.

Cette étude est confirmée, sur des boues issues de digestions aérobie et anaérobie, où la relation entre les deux paramètres est contrôlée par la nature des groupes constitutifs de la surface des granules et la force ionique du milieu (Forster, 1982). Forster (2002) montre le lien entre la charge de surface et la contrainte de cisaillement. Une augmentation des interactions surface-surface avec la diminution de la charge négative des boues engendrera une augmentation de la contrainte.

Les travaux de Dollet, 2000 et de Tixier, 2003c ont montré que les changements de conditions environnementales d'une suspension de boue activée et plus particulièrement les variations de pH et de force ionique ont une influence sur la rhéologie de la boue, détectable à travers la viscosité limite. Les conclusions ont montré qu'une augmentation du pH entraîne un accroissement de la charge négative des floccs et engendre des effets de répulsion plus intenses entre les particules, contribuant fortement à créer une résistance à l'écoulement. Sanin, (2002) observe la même tendance de l'influence du pH sur la viscosité des boues activées. Il montre que lorsque le pH est largement supérieur (pH~7,4) au point isoélectrique des boues activées (pH ~ 4), les floccs ont une structure plutôt relâchée et crée une résistance plus importante à l'écoulement. La viscosité est plus élevée dans le système. Pour un pH plus proche du point isoélectrique (pH ~ 5,5), les floccs sont plus compacts entraînant une viscosité plus faible.

L'effet de l'addition de cations monovalents et divalents sur les boues activées génère une augmentation de la conductivité et une diminution de la viscosité limite (Dollet, 2000 ; Tixier, 2003c). Ceci montre que, plus que des phénomènes de floculation, des phénomènes liés à une compression de la double couche électrique entourant les particules sont à l'origine de cette diminution.

Des phénomènes de compaction des floccs favorisent l'écoulement de la boue. En effet, pour une force ionique du milieu élevée, la surface des PEC de la boue prendra une conformation en spirale plutôt qu'une conformation tendue, permettant aux floccs d'être plus compacts. Au contraire une faible force ionique entraîne une viscosité plus forte parce que le système génère une résistance plus importante durant l'écoulement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Sanin, (2002) sur des boues activées.

IV - 3 - EFFET DE LA STRUCTURE ET DE L'ORIGINE DES BOUES

Beaucoup d'auteurs (Monteiro, 1997 : boues urbaines ; Riley et al, 2001 : boues activées issues de stations d'épuration et boues anaérobies digérées ; Rosenberger et al., 2002 : boues activées issues de bioréacteurs à membrane ; Su et Yu, 2005 : boue granulaire aérobie issue d'un réacteur batch séquentiel) ont rapporté que les paramètres rhéologiques déterminés (μ , τ , rHa) sur les boues sont affectés par les traitements appliqués : composition chimique de l'eau usée à traiter, conditions de fonctionnement du réacteur (température..), type du bioréacteur, etc. Ces paramètres affectent les propriétés physico-chimiques et biologiques des boues et génèrent des qualités de boues différentes. Ainsi, Tixier et al. (2003a) montrent sur des boues activées, la capacité de ces paramètres rhéologiques à indiquer différentes qualités de boues, même lorsque les procédés de traitement sont identiques.

Le travail de Monteiro (1997) a mis en évidence que la nature de la boue joue un rôle important dans les différences rhéologiques obtenues entre les boues. Il a montré que la fluidification du matériau peut être attribuée à la variation de la charge de surface, elle-même dépendante des principaux composés de la phase organique. Forster, (1982) montre sur des échantillons de boues activées, que les protéines et les polysaccharides sont les constituants biochimiques qui influencent le plus fortement les propriétés rhéologiques alors que pour les boues digérées, ce sont les lipopolysaccharides et les protéines. Rosenberger et al. (2002) ont aussi observé l'influence, sur la viscosité, de la composition de l'eau usée à traiter aussi bien que la structure microbologique de la boue activée. Baudez (2001) a montré que durant le stockage des boues activées et lors de la fermentation naturelle, les boues présentent un comportement de plus en plus fluidifié alors que la teneur en eau demeure inchangée. Les interactions solides liées à la composition de la boue, influencent la fluidification de la boue durant la fermentation.

Dagot et al. 2001 ; Tixier et al. 2003, mettent en évidence le comportement rhéologique particulier des boues activées présentant un foisonnement filamenteux grâce au suivi du paramètre rhéologique rHa traduisant la thixotropie de la boue. Il a été établi que ce comportement de boues filamenteuses résultait d'une résistance à l'écoulement initiée par l'organisation spatiale des filaments. Yen et al. (2002) suivent l'évolution de ce même paramètre avec l'addition de flocculant et montrent qu'il témoigne de variations dans la structure des floccs. D'autres études menées par Abu-Orf et Banu Örmeci (2005) et Chen et al. (2005) ont permis confirmer cette corrélation et d'observer que, plus la dose de polymères synthétiques ajoutée est élevée plus les forces de cohésion sont importantes conférant à la boue une structure plus rigide.

IV - 4 - EFFET DES POLYMERES EXTRACELLULAIRES SUR LA RHEOLOGIE DES BOUES.

Quelques auteurs (Forster, 1982 ; Forster 1983 ; Nagaoka et al., 1996 ; Gnder, 1999 ; Rosenberger et al., 2002) ont montré que la présence de PEC affecte la μ_{app} de la boue. En effet, les PEC forment un gel fortement hydraté permettant aux microorganismes de rester ensemble pour former les floccs ou les agrégats de cellules et augmenter ainsi la viscosité. L'extraction de certains polymères extracellulaires de boues activées peut être réalisée par centrifugation (spécialement aux faibles vitesses ; 2000 G) (Sanin et Vesilind, 1994). Ainsi, Sanin (2002) a montré que l'extraction de PEC dans les boues activées par de multiple centrifugation se corrélait bien avec la diminution de la viscosité.

IV - 5 - EFFET DE LA TEMPERATURE

La température a été rapportée comme étant un facteur affectant les propriétés rhéologiques de nombreux matériaux. Cependant, pour les boues, assez peu d'études ont été menées pour tester cette influence, du fait que peu de procédés de traitement induisent de fortes variations de température. De plus, la biomasse n'est capable de supporter que de faibles variations de température.

Récemment, Hasar et al. (2004) ont étudié l'effet de la variation de la température sur des boues activées provenant d'un réacteur à membrane (MBR). Ils confirment les conclusions de Basttistoni (1997)  savoir q'une augmentation de la température diminue les paramètres rhéologiques tels que la viscosité et la contrainte de cisaillement. Cependant, cette variation est perceptible pour des variations de température supérieures à 10°C (Hasar et al., 2004).

CHAPITRE A₃:

CONCLUSION

I - CONCLUSION

Les notions abordées dans le chapitre A₁ ont permis de mettre en évidence l'existence des relations complexes entre les caractéristiques des eaux usées, les conditions de fonctionnement du bioréacteur et la formation des boues granulaires anaérobies (Figure 14). La multitude de paramètres physico chimiques susceptibles de varier et d'influencer l'état de la granule anaérobie rend difficile la maîtrise continue d'un traitement optimal.

L'application de la rhéologie sur les boues provenant de stations d'épuration développée dans le chapitre A₂ montre des paramètres rhéologiques comme la viscosité et/ou la surface d'hystérèse capables de fournir des informations instantanées sur l'état de la boue. De plus, ces paramètres rhéologiques se révèlent être sensibles aux variations de conditions environnementales.

Il apparaît donc intéressant d'utiliser la rhéologie dans le domaine des boues granulaires anaérobies provenant de bioréacteurs afin d'en évaluer le potentiel d'information délivré par les paramètres rhéologiques dans les phénomènes d'interactions granule-granule ainsi que leurs sensibilités aux variations des caractéristiques des boues.

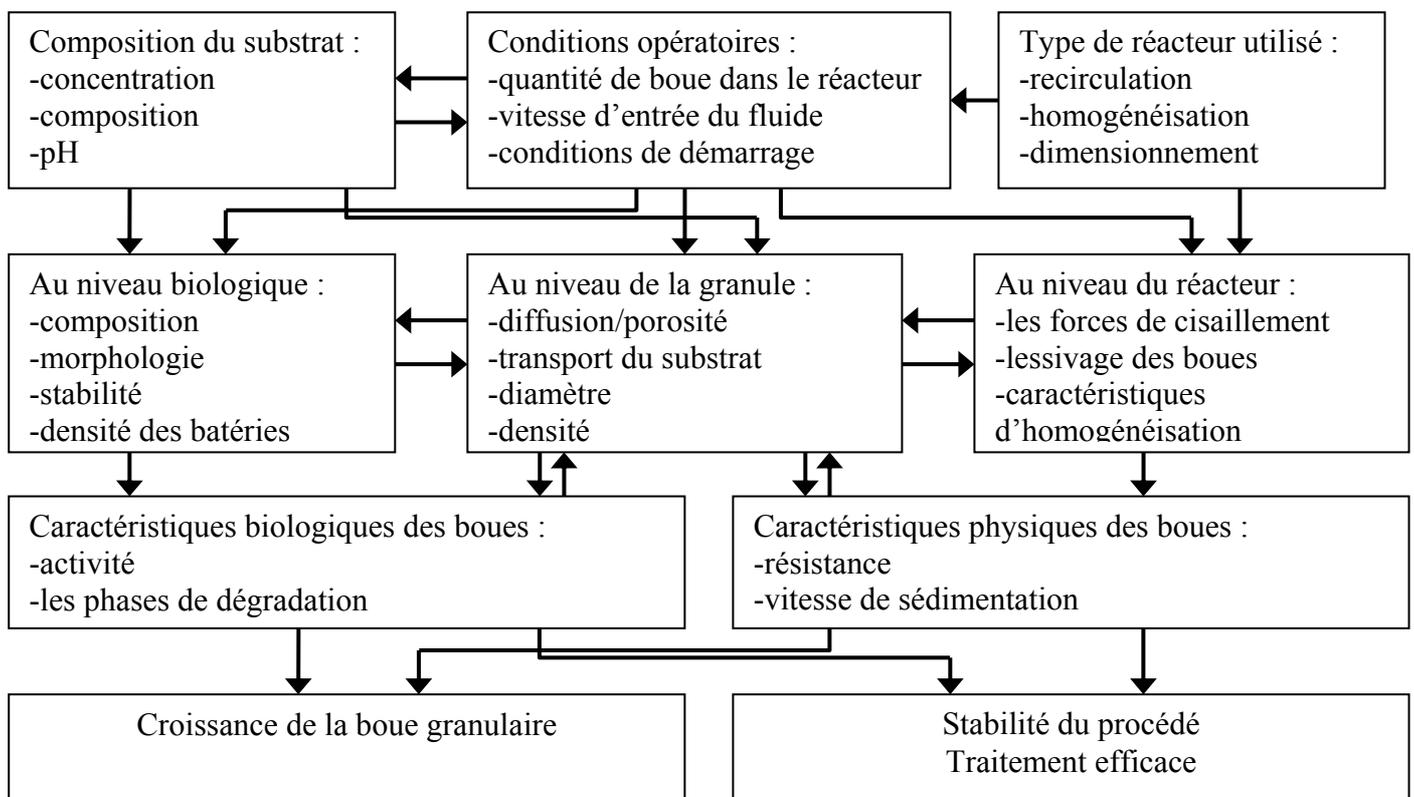


Figure 14 : Relations impliquées dans le procédé de granulation (Alphenaar, 1994)

PARTIE B :

MATERIELS & METHODES

I - APPAREILLAGES

I - 1 - CARACTERISATION RHEOLOGIQUE

I - 1 - 1 - Rhéomètre

Le rhéomètre utilisé est un appareil de type rotatif (Physica MC100, Figure 15) couplé à un logiciel d'analyse US200 (Anton PAAR, version 2.21) permettant d'une part la programmation et l'exécution de divers protocoles de mesures et d'autre part, l'acquisition et le traitement des données. Le logiciel permet en outre une visualisation instantanée des rhéogrammes (enregistrement de la contrainte (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$)) et le calcul des différents paramètres rhéologiques selon la modélisation choisie pour l'écoulement.



Figure 15 : Rhéomètre PHYSICA MC 100

I - 1 - 2 - Cellules de mesures rhéologiques

Deux géométries de cellule de mesure rhéologique sont utilisées pour caractériser les suspensions de boues granulaires anaérobies.

- La cellule de mesure à double entrefer avec des dimensions de gorges de 0,75 mm x 2 de large (Z1 DIN, Figure 16), a été choisie car elle permet d'obtenir des mesures de paramètres rhéologiques avec une bonne sensibilité (0,1 mPa s). Cette géométrie de cellule permet de travailler avec des suspensions de boues granulaires anaérobies de diamètres de particules inférieurs à 0,7 mm. Le volume V d'échantillon de boue nécessaire à la mesure est de 20 ml.

- La cellule de mesure à pâles (ST24-1D/2V-Q0, Figure 17) a été sélectionnée parce qu'elle permet de travailler avec les boues granulaires anaérobies directement issues du bioréacteur, sans modification du diamètre des granules. En effet, cette géométrie de cellule est adaptée à des suspensions présentant de fortes vitesses de sédimentation grâce à l'inclinaison des pâles. Le volume d'échantillon nécessaire à la mesure est de 80 ml.



Figure 16 : Cellule de mesure Z1 DIN à double entrefer



Figure 17 : Cellule de mesure ST24-1D/2V-Q0 à pâles

La température de la cellule de mesure est maintenue constante à $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, à l'aide d'un cryostat (HAAKE C1-B3).

I - 2 - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES

I - 2 - 1 - pH-mètre, Conductimètre

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre CRISON (micro pH 2000) et d'une électrode (Crison 52-21) adaptée aux suspensions riches en matière organique.

Les valeurs de conductivité sont mesurées et corrigées pour une température de 20 °C à l'aide d'un conductimètre LF538 WTW.

I - 2 - 2 - Zétamètre

Le potentiel zéta est déterminé à l'aide d'un zétamètre SEPHY Z3000 équipé d'un microscope Nikon MTV 1802 CB. La valeur du potentiel zéta est obtenue par conversion de la mesure de la mobilité électrophorétique des particules grâce à la relation de Smoluchowski. Cet appareil ne permet pas des mesures de potentiel zéta pour des solutions ayant des conductivités supérieures à 60 mS cm⁻¹.

I - 2 - 3 - COTmètre

La teneur en carbone organique total des solutions est déterminée à l'aide d'un COT mètre Dhorman Phoenix 8000.

I - 2 - 4 - Spectrophotomètre

La détermination des absorbances lors des dosages colorimétriques est réalisée à l'aide d'un spectromètre CADAS 50S de Dr Lange.

I - 2 - 5 - Spectrométrie d'adsorption Atomique Flamme

La teneur en éléments métalliques (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, et Zn) et majeurs (Ca, Mg) est obtenue par mesure de l'absorbance à l'aide d'un Spectrophotomètre d'Absorption Atomique Flamme modèle AA-220 Varian.

I - 2 - 6 - Microscope électronique à balayage (MEB)

Les photos de granules sont réalisées avec un microscope Electroscan (Wilmington, MA) type II. Les échantillons sont placés sur des supports à effet pelletier. L'irradiation des échantillons est réalisée avec un faisceau d'électron de puissance 20 KeV à une température de 6 °C dans un environnement où la pression partielle en vapeur d'eau est maintenue à 6 torr.

I - 2 - 7 - Micro-onde

La minéralisation des granules est réalisée dans un four à micro-onde Anton Paar Multiwave 3000. Le protocole de minéralisation utilise une température de 170 °C et une puissance de 1000 W appliquée pendant 26 min (Van Hullebusch et al., 2006b).

II - BIOMASSES**II - 1 - SOURCE DES BOUES GRANULAIRES**

Les boues granulaires sont issues de quatre types de bioréacteurs d'épuration anaérobie (UASB et EGSB) traitant différents effluents industriels ou synthétiques. Le Tableau 6 présente l'origine des différentes boues granulaires anaérobies utilisées dans le travail expérimental. Les boues sont envoyées des Pays Bas et conservées, dès leur réception, à une température de 4 °C et en absence d'oxygène afin de ne pas les modifier.

Tableau 6 : Origines des boues granulaires anaérobies utilisées

Type de boue granulaire anaérobie utilisé	Type du réacteur anaérobie	Origine de l'effluent à traiter
Eerbeek (E)	UASB	Papeterie
Eerbeek issue du réacteur CSTR E (CSTR)	CSTR (pilote)	SO ₄ ²⁻ / Méthanol
Eerbeek issue du réacteur MBR E (MBR)	MBR (pilote)	SO ₄ ²⁻ / Méthanol
Eerbeek acidifiée (Ea)	UASB (pilote)	Méthanol
Nedalco (N)	EGSB	Distillerie (alcool)
Heineken (H)	EGSB	Brasserie
Emmtec (EM)	UASB	SO ₄ ²⁻ / Ethanol

II - 2 - PRE-TRAITEMENT DES BOUES GRANULAIRES

Certaines études nous ont amené à modifier les boues granulaires provenant des bioréacteurs. Ainsi, pour l'ensemencement des bioréacteurs de type MBR et CSTR, la boue granulaire a subi un protocole de broyage réalisé à l'aide d'un mixeur (Braun, 300 watt).

La caractérisation rhéologique des boues granulaires peut nécessiter un tamisage préliminaire de ces boues à l'aide de plusieurs tamis de différents diamètres de mailles afin de réduire la taille des granules.

III - METHODES

III - 1 - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

III - 1 - 1 - Teneurs en matières en suspensions (MES) et en matières volatils en suspensions (MVS)

La détermination de la teneur en MES des différentes boues granulaires anaérobies est réalisée dans une étuve à 105 °C (METRAWATT R0-8) et résulte de l'application de la norme AFNOR NF T 90-105. Les MVS sont déterminées en pesant le résidu de boues suite à une calcination au four (FIRLABO) à 550 °C.

III - 1 - 2 - Extraction et dosage des polymères extracellulaires (PEC)

L'extraction des PEC est réalisée d'après les travaux de Van Hullebusch et al. (2005b). Une quantité de boue humide équivalente à 5 g de MS (Matière Sèche) de boues granulaires anaérobies est introduite dans 10 ml d'eau ultra pure. Le mélange est placé dans un autoclave à 80 °C sous 1 bar, durant 5 h et ensuite centrifugé à 8000G (JOUAN KA 22i) pendant 10 min.

Les PEC sont caractérisés et dosés à travers leurs teneurs en protéines, polysaccharides et carbone organique.

Le dosage des sucres totaux est réalisé par l'intermédiaire de la méthode décrite par Dubois et al. (1956). L'étalon utilisé est le glucose. Les protéines sont déterminées par la méthode de Lowry et al. (1951). L'étalon utilisé est la B.S.A. (Albumine de Sérum Bovin).

L'absorbance des solutions est déterminée à une longueur d'onde de 650 nm pour le dosage des protéines et à 492 nm pour le dosage des sucres. La teneur en carbone total des PEC est déterminée à travers le COT (Carbone Organique Total).

III - 1 - 3 - Éléments métalliques majeurs

La teneur en éléments métalliques (Co, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) et éléments majeurs (Ca, Mg) des échantillons est déterminée par Spectrophotomètre d'Absorption Atomique Flamme, suite à une minéralisation à *l'eau régale* (ratio : 1/3 de HCl/ H₂SO₄ avec une teneur en boue à 0,5 g l⁻¹ de MS) réalisée dans un four micro-onde (Van Hullebusch et al., 2006b). Les éléments P et S sont dosés par l'intermédiaire de méthodes colorimétriques Dr Lange par les kits de référence LCK 350 et LCK 153 respectivement.

III - 1 - 4 - Détermination de la charge de surface

La charge de surface des suspensions de boues granulaires est déterminée par la mesure du potentiel zéta des particules de boues. Pour prévenir les phénomènes de décantation des granules dans la cellule de mesure du zétamètre, ce qui nuiraient à la détermination du potentiel zéta, les suspensions de boues granulaires anaérobies sont tamisées à 0,05 mm et préparées à 0,5 g l⁻¹ de MS. La détermination du potentiel zéta de la suspension des boues granulaires non modifiée est représentée par des mesures effectuées sur des fines particules obtenues après décantation de la suspension.

III - 1 - 5 - Capacité d'adsorption des Na⁺ et Ca²⁺ sur les boues granulaires tamisées

Les expérimentations sont menées à 20 (± 2) °C dans des flacons en polyéthylène haute densité de 120 ml contenant 50 ml de boue granulaire tamisée à 12 g l⁻¹ de MS. Le pH de ces solutions sont maintenus à 7,0 (± 0,1) à l'aide de micro ajout de NaOH (1M). Des micro ajouts de chlorure de Na⁺ et Ca²⁺ sont ensuite réalisés afin de faire varier la conductivité de la solution de boue dans une gamme de 5 à 50 mS cm⁻¹. Les flacons sont placés sur une table d'agitation à 150 tour/min durant 24 h sous une atmosphère de N₂. Les suspensions de boue sont ensuite centrifugées (JOUAN MR 23i) durant 30 min à 4500 tour/min. Après acidification des surnageants, les solutions sont conservées à 4°C. Les ions Na⁺ et Ca²⁺ résiduels, présents dans le surnageant, sont dosés par Spectrophotomètre d'Absorption Atomique Flamme. Les capacités d'adsorption des ions Na⁺ et Ca²⁺ sur les boues granulaires sont exprimées en fonction de la conductivité afin de pouvoir comparées les isothermes obtenus avec les courbes d'évolution de la charge de surface et de la viscosité limite.

III - 2 - MODIFICATION DES PARAMETRES PHYSICOCHIMIOUES **DES BOUES GRANULAIRES ANAEROBIES**

III - 2 - 1 - Evolution de la MES

Les suspensions de boues à différents teneurs en MES sont réalisées avec de l'eau du réseau de la ville de Limoges ou de l'eau ultra pure. Afin d'obtenir la gamme de MES étudiées, pour les suspensions de boues granulaires provenant des bioréacteurs MBR et CSTR, des concentrations par centrifugation ainsi que des dilutions avec le surnageant, ont été réalisées. Sur les échantillons de boues ainsi préparés, la teneur en MES exacte est mesurée.

III - 2 - 2 - Evolution du pH

Les variations de pH sur des suspensions de boues granulaires sont réalisées à l'aide de micro-ajouts de solution de soude (NaOH) et d'acide ; sulfurique (H₂SO₄) ou chlorhydrique (HCl) à des concentrations différentes afin de ne pas induire la dilution des suspensions de boues granulaires.

Les échantillons ainsi traités sont analysés après un temps de stabilisation du pH sous légère agitation (en général 4 à 7 h). Le cas échéant, la conductivité est maintenue constante avec l'addition de NaCl.

III - 2 - 3 - Evolution de la force ionique

L'addition de cations monovalents et divalents sous forme de chlorures de sodium (NaCl) et de chlorures de calcium (CaCl₂) permet une variation de la force ionique des suspensions de boues granulaires. Les variations de la force ionique du milieu affectent directement la conductivité des suspensions de boues. Le pH des suspensions de boues granulaires est maintenu constant à 7,0 (± 0,1) grâce à l'addition de NaOH (2M) ou H₂SO₄ (2M). L'effet de l'addition de Na⁺ et de Ca²⁺ est étudiée dans un intervalle de 5 à 50 mS cm⁻¹.

III - 2 - 4 - Evolution de la température

La température est modifiée par l'intermédiaire d'un bain thermostaté (HAAKE C1-B3, Allemagne) directement au niveau de la cellule de mesure rhéologique.

La mesure rhéologique est effectuée après 30 min afin que la cellule de mesure et la suspension de boue soient à la température souhaitée. La gamme de température testée varie de 20 à 60°C.

III - 2 - 5 - Evolution de la granulométrie

La granulométrie des granules est modifiée par passage forcé à travers des tamis de différent diamètre de maille variant de 0,02 à 2 mm.

III - 3 - MESURES RHEOLOGIQUES

III - 3 - 1 - Mode de mesure employé

Les mesures sont réalisées en écoulement simple, en veillant à imposer une vitesse de cisaillement suffisante pour entraîner toute la suspension de boue dans la cellule de mesure et prévenir des phénomènes de décantation dans la cellule de mesure.

III - 3 - 2 - Protocoles de mesure rhéologique

Deux protocoles de mesures ont été utilisés afin de déterminer le comportement rhéologique des boues granulaires anaérobies.

Le premier protocole de mesure consiste à imposer à l'échantillon de boue une vitesse de cisaillement constante afin d'enregistrer directement l'évolution de la viscosité apparente en fonction du temps dans un intervalle variant de 0 à 800 s.

Le deuxième protocole de mesure utilisé se présente en trois étapes décrites dans la Tableau 7. Ce protocole de mesure a été déterminé par Tixier et al. (2003a, 2003b) pour étudier le comportement rhéologique des boues activées.

Tableau 7 : Présentation du protocole de mesure rhéologique appliqué aux boues

Etape	Rampes de gradient de vitesses imposées à l'échantillon de boue (s^{-1})	Durée de la rampe (s)	Mode d'accélération
1	$0 \Rightarrow 800$	180	Linéaire
2	800	30	Constante
3	$800 \Rightarrow 0$	180	Linéaire

III - 3 - 3 - Exploitation des enregistrements

III - 3 - 3 - 1 - Détermination de la viscosité limite

Lors de l'évolution de la viscosité apparente en fonction du temps dans un intervalle de 0 à 800 s, avec une vitesse de cisaillement constante (Figure 18), deux régions d'évolution de la viscosité apparente sont à considérer; la première de 0 à 250 s, la viscosité décroît en fonction du temps. La deuxième, entre 250 et 800 s, cette viscosité atteint une valeur constante dite 'viscosité limite' (Midoux, 1988 ; Tixier et al., 2003a,b).

Ainsi, la viscosité limite s'apparente en fait à la viscosité de Bingham, traduisant une stabilisation de la valeur de viscosité et permet une détermination simple et rapide d'une grandeur rhéologique.

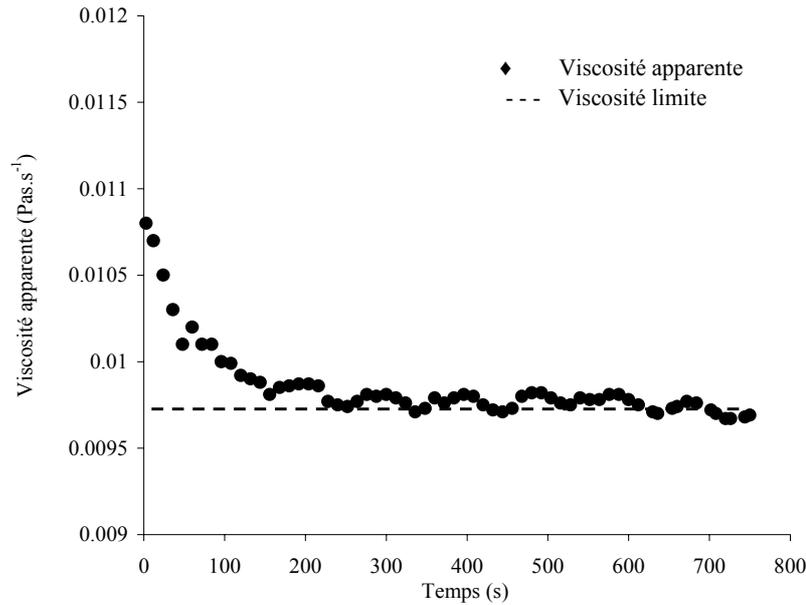


Figure 18 : Détermination de la viscosité limite selon la viscosité apparente enregistrée

III - 3 - 3 - 2 - Modélisation des rhéogrammes

La première partie des rhéogrammes obtenus, lors de l'application de l'étape 1 du protocole de mesure (Tixier et al., 2003a) du Tableau 7 a été exploitée par trois modèles rhéologiques classiquement employés pour caractériser le comportement rhéologique des biomasses des systèmes épuratoires (Seyssiecq et al., 2003).

La région rhéofluidifiante (**A**) des boues anaérobies (Figure 19), visible qu'aux faibles vitesses de cisaillement ($0 < \dot{\gamma} < 200 \text{ s}^{-1}$) est exploitée par le modèle de Casson (Equation (1)). Le modèle de Casson semble le plus adapté à l'exploitation de ce type de comportement ainsi qu'à la faible gamme de cisaillement utilisée (Dollet, 2000). La viscosité de Casson μ_c modélise les changements de courbures des rhéogrammes et donc les changements de fluidification.

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (\mu_c \dot{\gamma})^{1/2} \quad (1)$$

La région d'écoulement pseudo-newtonien (**B**) des boues est décrite (Figure 19), aux plus forts gradients de cisaillements ($> 500 \text{ s}^{-1}$), par le modèle de Bingham (Equation (2)), (Seyssiecq et al., 2003, Tixier et al., 2003a).

La contrainte τ_B est un paramètre indicateur de l'apparition du domaine d'écoulement pseudo-newtonien et μ_B définit la viscosité d'une dispersion maximale stable qui s'établit sur ce domaine.

$$\tau = \tau_B + \mu_B \gamma \quad (2)$$

Le modèle de Herschel-Bulkey (Equation (3)) utilisé sur des boues de différentes origines par Monteiro, (1997), Rosenberger et al., (2002) et Baudez et al. (2004), permet d'interpréter les rhéogrammes sur toute la gamme de vitesses testées (Figure 19). Ce modèle renseigne sur deux paramètres intrinsèques de la boue : la consistance (K) et l'indice d'écoulement (n). Il renseigne également sur la valeur d'un seuil minimum à l'écoulement τ_H . Pour les boues pseudo-plastiques $\tau_H = 0$ dans le modèle.

$$\tau = \tau_H + K \gamma^{-n} \quad (3)$$

Le comportement thixotrope des biomasses étudiées sera quantifié par la détermination de l'aire de la boucle d'hystérèse formée (C) (notée Ha). Cette aire est représentée par le paramètre rHa (surface d'hystérèse réduite) correspondant à la valeur de la surface d'hystérèse ramenée au volume d'échantillon unitaire (1 ml) par rapport au volume d'échantillons utilisé (V=20 ml) (Equation (4)). Ce paramètre rend compte du caractère thixotrope de l'échantillon de boue.

$$rHa = (1/V) * \int \tau.d\gamma(t) \quad (4)$$

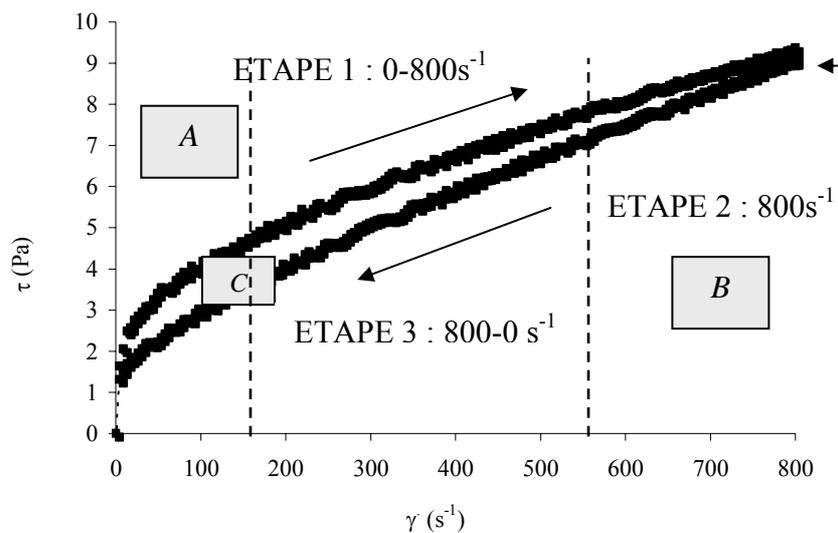


Figure 19 : Exemple de rhéogramme obtenu pour une suspension de boue granulaire

PARTIE C:

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cette partie est composée de cinq articles dont trois parus dans les journaux suivants ; Enzyme and Microbial Technology, Water Science and Technology et Biochemical Engineering Journal.

-Chapitre C₁-

Pour l'ensemble des auteurs (Yen et al., 2002 ; Tixier et al., 2003a et 2003b, Seyssiecq et al., 2003), le comportement rhéologique des suspensions de boues issues du traitement biologique des eaux usées montre que les boues sont des fluides non newtoniens. La description du comportement rhéologique de ces suspensions de boues biologiques fait appel à une multitude de modèles mathématiques habituellement utilisés en rhéologie (Herschel-Bulkey, Bingham,...). Ces modèles rhéologiques permettent la détermination de paramètres rhéologiques visant à fournir des informations instantanées sur l'état des boues (Tixier et al., 2003a).

Les objectifs principaux de ce premier travail sont d'une part de vérifier le comportement rhéologique et d'autre part de réaliser une sélection préliminaire de un ou plusieurs paramètres rhéologiques susceptibles de caractériser l'évolution de la biomasse issue de bioréacteurs anaérobies. Ces études sont réalisées sur de fines particules de boues granulaires issues de deux types de réacteurs : réacteur membranaire (MBR) ou réacteur parfaitement agité (CSTR).

Les premières conclusions de l'étude ont montré que :

- ✓ *Sur la gamme de teneur en MES testée (< à 23 g l¹), les boues issues des bioréacteurs d'épuration anaérobie de type MBR ou CSTR, sont des fluides non newtoniens de type rhéofluidifiant, présentant un comportement légèrement thixotrope.*
- ✓ *En première approche, les modèles de Casson, Bingham et Herschel-Bulckley peuvent être appliqués pour décrire le comportement rhéologique des boues provenant des bioréacteurs MBR et CSTR.*
- ✓ *Dans un deuxième temps, les coefficients de détermination (R²) des relations polynomiales d'ordre 2 entre le paramètre rhéologique et la MES de la boue, combinées à un test statistique permettent de sélectionner la viscosité et la contrainte de Bingham (déterminée sur la zone pseudo newtonienne des rhéogrammes) pour décrire l'évolution dans le temps des boues issues de bioréacteurs anaérobies de type MBR et CSTR.*
- ✓ *Le paramètre rhéologique viscosité semble donc un paramètre capable de suivre l'évolution de la biomasse dans le réacteur.*

-Chapitre C₁-

IDENTIFICATION OF RHEOLOGICAL PARAMETERS DESCRIBING THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ANAEROBIC SULPHIDOGENIC SLUDGE SUSPENSIONS

Identification de paramètres rhéologiques décrivant les propriétés physico-chimiques des suspensions de boues anaérobies réductrices de sulfates

A. Pevere^{1†}, G. Guibaud^{1*}, E. van Hullebusch^{1,2}, and P. Lens^{2‡}

1 Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement. Faculté des Sciences et Techniques. Université de Limoges. 123. avenue A. Thomas. 87060 Limoges Cedex. France. † aupevere@hotmail.com *gilles.guibaud@unilim.fr

2 Sub-department of Environmental Technology. Wageningen University. "Biotechnion"- Bomenweg 2. P.O. Box 8129. 6700 EV Wageningen. The Netherlands. ‡ Piet.Lens@wur.nl

Article accepté, Enzyme and Microbial Technology, Enregistrement n° EMT7312 – acceptée le 05/05/2006 - (Impact factor 2005 : 1,71)

Identification of rheological parameters describing the physico-chemical properties of anaerobic sulphidogenic sludge suspensions

Abstract This work determined rheological parameters able to describe the rheological properties of the flocculant sludge presents in sulphidogenic anaerobic bioreactors, i.e. a MBR (Membrane Bioreactor) and a CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor). Both sludges displayed a non-newtonian rheological behaviour with shear thinning properties, slightly thixotropic for a TSS content ranging from 0 to 23 g l⁻¹. Both sulphidogenic sludges displayed pseudoplastic properties. To predict the rheological properties of other sludges, three rheological models (Casson, Bingham and Herschel-Buckley) were selected and fitted to the experimental rheological data obtained. The mathematic equations of these three models give seven rheological parameters. To select relevant rheological parameters, exponential and 2nd order polynomial equations were tested to evaluate the relationship between the rheological parameters and the sludge TSS content. These two last variables were statistically fitted with a 2nd order polynomial correlation, which allows to select rheological parameters able to describe the evolution of the sludges in both bioreactors. The Bingham model applied on the pseudo-newtonian area of a rheogram gives the more suitable rheological parameters to describe the evolution of the rheological properties of anaerobic sulphidogenic flocculant sludge. The selected rheological parameters of the sulfidogenic sludges are affected by the bioreactor type and its operation time. This is likely linked to changes in microbial consortia involving a change in biomass morphology and a decrease in floc strength.

Keywords: Sulphidogenic bioreactors, Rheology, Effluent treatment, Process control

-Chapitre C₂-

La littérature des boues granulaires anaérobies rapporte que les caractéristiques microbiologiques et physiologiques des granules peuvent avoir une possible conséquence sur la stabilité des granules et la performance des bioréacteurs (Mc Hugh et al., 2003 ; Hulshoff Pol et al., 2004).

Aucune étude n'a utilisé la rhéologie pour rendre compte de l'influence de modifications physico-chimiques des boues granulaires anaérobies sur le paramètre rhéologique. L'étude précédente nous a permis de sélectionner comme paramètre rhéologique la viscosité limite de la boue.

L'objectif de ce travail est, dans un premier temps, de mettre au point un protocole de mesure simple pour mesurer la viscosité limite des suspensions de boues granulaires issues de bioréacteurs de type UASB ou EGSB. Cette première approche nécessite un prétraitement des boues granulaires par tamisage afin d'obtenir des diamètres de particules de boue inférieurs à 315 µm. Dans un deuxième temps, la sensibilité du paramètre rhéologique 'viscosité limite' aux variations de plusieurs facteurs physico-chimiques de la suspension de boue comme : la teneur en matière solide, la taille des particules de boues, la charge de surface et l'origine des boues seront évaluées.

Ce travail a montré que :

- ✓ *Le comportement des boues granulaires tamisées issues de bioréacteurs de type UASB et EGSB est non newtonien.*
- ✓ *L'évolution de la viscosité limite est affectée par plusieurs facteurs ; teneur en MES de la boue : (augmentation exponentielle et/ou puissance de la viscosité avec la teneur en MES de la boue), taille de la granule (diminution de la taille des granules entraîne une augmentation de la viscosité), la charge de surface (augmentation de la charge négative de surface des boues génère une augmentation de la viscosité) et la composition de la boue.*
- ✓ *L'importance des interactions quantitatives (surface de contact due à une augmentation de la MES ou une diminution de la taille de granules) et qualitatives (composition de la granule et de la charge de surface) entre les granules sur l'évolution de la valeur de la viscosité limite a été relevée.*
- ✓ *Les valeurs enregistrées de la viscosité limite sont différentes selon l'origine de la boue étudiée.*
- ✓ *La sensibilité de la viscosité aux propriétés des boues semble en faire un paramètre global capable d'obtenir des informations sur les caractéristiques physico-chimiques des boues.*

-Chapitre C₂*-

Article 1:

EFFECT OF INOCULUM AND SLUDGE CONCENTRATION ON VISCOSITY EVOLUTION OF ANAEROBIC GRANULAR SLUDGES

Effet de l'inoculum et de la concentration en boue sur l'évolution de la viscosité des boues granulaires anaérobies

A. Pevere*, G. Guibaud*, E. van Hullebusch*, P. Lens** and M. Baudu***

*Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 123, avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France (E-mail: aupevere@hotmail.com, gilles.guibaud@unilim.fr, Eric.vanHullebusch@unilim.fr, mbaudu@unilim.fr)

**Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, "Biotechnion"– Bomenweg 2, P.O. Box 8129, 6700 EV Wageningen, The Netherlands (E-mail: Piet.lens@wur.nl)

* Ce chapitre C₂ est composé de deux articles.

Article accepté (2005), Water Science and Technology, 52, (1-2), 509-514 - (Impact factor 2005: 0,88)

Effect of inoculum and sludge concentration on viscosity evolution of anaerobic granular sludges

Abstract The rheological behaviour of granular sludges (diameter 20–315 μm) originating from different anaerobic reactors was carried out using rotation tests. The sieved granular sludges suspensions display a non-Newtonian rheological behaviour and the limit viscosity was therefore used as a rheological parameter. The values obtained, which depend on the shear rate used, were strongly influenced by the total suspended solids (TSS) content of granular sludge and an exponential relation was found between the TSS and the rheological parameter limit viscosity. The increase of viscosity as a function of TSS content of the granular sludge as well as the increase of granule size underlines the importance of the interaction between granules in the evolution of this rheological parameter. Significant differences in granular sludge limit viscosity were found for granular sludge of different origins. All measurements performed with 10 g.l^{-1} TSS granular sludge indicate the ability of the chosen rheological parameter to describe different granular sludge quality.

Keywords Anaerobic granular sludge; rheology; viscosity

Article 2:

VISCOSITY EVOLUTION OF ANAEROBIC GRANULAR SLUDGE

Evolution de la viscosité des boues granulaires anaérobies

A. Pevere^a, G. Guibaud^{a,*}, E. van Hullebusch^{a,b}, P. Lens^b, M. Baudu^a

a Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

b Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, "Biotechnion"-Bomenweg 2, P.O. Box 8129, 6700 EV Wageningen, The Netherlands

Article accepté (2006), Biochemical Engineering Journal, 27, 315-322 - (Impact factor 2005: 1,78)

Viscosity evolution of anaerobic granular sludge

Abstract The evolution of the apparent viscosity at steady shear rate of sieved anaerobic granular sludge (20–315 μm diameter) sampled from different full-scale anaerobic reactors was recorded using rotation tests. The “limit viscosity” of sieved anaerobic granular sludge was determined from the apparent viscosity. The limit viscosity values depended on the applied shear rate, indicating a non-Newtonian behaviour of anaerobic granular sludge. The tests to determine the apparent viscosity values were carried out at a constant shear rate of 500 s^{-1} , which was found to be the optimal value to obtain the limit viscosity. The total suspended solids (TSS) content of the sieved granular sludge was shown to strongly influence the limit viscosity value and an exponential relationship was found between the TSS content and this rheological parameter. The limit viscosity value increases with decreasing size and surface charge of the granules. This underlines the importance of the basic physical sludge characteristics (TSS content, size of granule, surface charge) on the quantitative interactions between granules (i.e. limit viscosity value). Significant differences in limit viscosity values were found for granular sludges of different origin. This indicates the ability of the rheological parameter “limit viscosity” to describe different overall characteristics (TSS, granulometry, origin, charge of surface. . .) of anaerobic granular sludge within the size class investigated.

Keywords: Rheology; Viscosity; Anaerobic granular sludge

-Chapitre C₃-

La taille de la biomasse granulaire présente dans les bioréacteurs de type UASB et EGSB varie généralement de 0,5 à 2 mm de diamètre. Ces granules de part leur densité et leur taille sont retenues dans le réacteur lors du passage de l'effluent. L'étude précédente nous a permis d'établir plusieurs facteurs importants dans l'évolution de la viscosité limite des boues granulaires. Cependant, ces résultats sont obtenus sur des boues modifiées ayant subies un prétraitement par tamisage afin d'en réduire leurs tailles.

L'objectif de ce travail est de développer un nouveau protocole de mesure en utilisant une nouvelle cellule de mesure rhéologique capable de déterminer la viscosité limite directement sur les granules entières issues de bioréacteurs anaérobies. Ce travail implique l'utilisation d'une nouvelle cellule de mesure à pâle. De plus, les effets de la vitesse de cisaillement, de la température, de la concentration en MES, de la charge de surface, de l'aspect de la surface des granules et de l'origine de ces dernières sur les variations de la viscosité limite.

Le travail a montré que :

- ✓ *Le comportement non newtonien des boues granulaires est confirmé par la nouvelle cellule de mesure rhéologique permettant d'utiliser les granules directement issues de bioréacteurs.*
- ✓ *Les évolutions de viscosité obtenues sur les granules tamisées (<315 µm) avec la cellule à double entrefer et directement sur les granules avec une cellule à pâles montrent des résultats similaires.*
- ✓ *L'évolution de la viscosité limite est affectée par la vitesse de cisaillement, la température, la concentration en MES, la charge de surface et l'origine des granules. Ceci souligne l'importance des interactions entre les granules.*
- ✓ *Les photographies de granules entières, réalisées par microscopie électronique à balayage montrent des aspects de surfaces lisses ou rugueux selon la granule étudiée. L'aspect des surfaces pourrait aussi jouer un rôle dans l'évolution des interactions granule-granule.*
- ✓ *La rhéologie est un outil pouvant s'avérer être intéressant pour évaluer les caractéristiques physico-chimiques des granules directement issues des réacteurs biologiques.*

-Chapitre C₃-

EFFECTS OF PHYSICO-CHEMICALS FACTORS ON THE VISCOSITY EVOLUTION OF ANAEROBIC GRANULAR SLUDGE

Effets des facteurs physico-chimiques sur l'évolution de la viscosité des boues granulaires

A. Pevere¹, G. Guibaud¹, E. Guoin¹, E. van Hullebusch^{1,2,3}, P. Lens²

¹ Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 123, avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France, (aupevere@hotmail.com; gilles.guibaud@unilim.fr)

² Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, "Biotechnion"-Bomenweg 2, P.O. Box 8129, 6700 EV Wageningen, The Netherlands, (Piet.Lens@wur.nl)

³ Laboratoire des Géomatériaux et de Géologie de l'Ingénieur, Université de Marne la Vallée, 5, Boulevard Descartes, 77454 Marne la Vallée Cedex 2, France

Article à soumettre pour Applied Microbial Biotechnology - (Impact factor 2005 : 2,56)

Effects of physico-chemical factors on the viscosity evolution of anaerobic granular sludge

Abstract The evolution of the apparent viscosity at steady shear rate (200 s^{-1}) of sieved and unsieved anaerobic granular sludge samples from four full scale and one lab-scale anaerobic bioreactors was recorded using rotation tests with a wings type measurement cell stirrer (Anton-Parr reference: ST24-1D/2V-Q0). The “limit viscosity” of anaerobic granular sludge was determined from the apparent viscosity. The limit viscosity values depended on the applied shear rate, indicating a non-Newtonian behaviour of the anaerobic granular sludge. The total suspended solids (TSS) content of the granular sludge was shown to strongly influence the limit viscosity value and an exponential relationship was found between the TSS content and this rheological parameter. Also the size, surface charge and surface roughness of the granules or the measurement temperature of the granule suspension affect the limit viscosity value. Significant differences in limit viscosity values were found for granular sludges of the five different origins investigated. This work confirms the ability of the rheological parameter “limit viscosity” to describe different overall characteristics (TSS, granulometry, origin, charge and roughness of surface ...) of the anaerobic granular sludge directly sampled in a bioreactor.

Keywords: Rheology, viscosity, anaerobic granular sludge

-Chapitre C₄-

De nombreuses théories peuvent expliquer le phénomène de granulation, plusieurs d'entre elles (théories microbiennes et thermodynamiques) mettent en avant le rôle important que jouent les cations dans les phénomènes d'agrégation et de pontages des constituants formant les granules (Hulshoff Pol et al., 2004). En effet, la littérature sur les boues granulaires rapporte que les cations multivalents sont des intermédiaires facilitant le pontage avec les PEC portés à la surface des bactéries ou entre les bactéries chargées négativement. De nombreux facteurs interviennent dans ce processus de formation de la boue granulaire anaérobie, déterminant ainsi, des caractéristiques physico-chimiques de boues différentes. La concentration en cations présente dans l'effluent affecte de manière importante le devenir des granules. En effet, selon les auteurs une forte quantité en cations pourrait engendrer une fragilité et une désintégration des granules (Hulshoff Pol et al., 2004 ; Tiwari et al., 2006) alors qu'une faible concentration améliore la stabilité et l'intégrité de la boue granulaire (Teo et al., 2000 ; Liu et al., 2002).

L'objectif de ce travail est de réaliser à pH 7, des changements physico-chimiques induits par l'ajout en concentration variable de sels (chlorure de sodium et de calcium) et d'en étudier l'effet sur les propriétés rhéologiques (viscosité limite) ainsi que sur l'évolution des charges de surfaces (quantifiées à travers le potentiel zéta) de suspensions de fines particules de boues granulaires (< 50 µm).

L'étude à montrer que :

- ✓ Une diminution des interactions de répulsions due aux charges électriques entre les particules de granules (50µm) due à l'adsorption des cations n'engendre pas une diminution de la viscosité limite mais plutôt une augmentation de ce paramètre.
- ✓ L'évolution de la viscosité limite peut être expliquée par les théories de la DLVO et des cations pontants (DCB). L'augmentation de la concentration en ions Na⁺ et Ca²⁺ permet aux forces de attractives de type van der Waal de devenir dominantes dans le milieu, favorisant la formation d'agrégats dans le système et augmentant ainsi, la viscosité limite de la suspension.
- ✓ L'ion divalent Ca²⁺ affecte davantage l'évolution de la viscosité limite que l'ion monovalent Na⁺. Cette observation peut être expliquée par une meilleure résistance mécanique de la structure d'agrégats de granules formés en présence d'ions Ca²⁺ à la déformation exercée par le gradient de vitesse ($\gamma=600^{-1}$).
- ✓ La rhéologie est capable de décrire les interactions entre les petites particules de boue et montre l'importance du phénomène d'agrégation entre les particules de boue, engendré par l'addition d'ions notamment les ions Ca²⁺.

-Chapitre C₄-

EFFECT OF Na⁺ AND Ca²⁺ ON THE AGGREGATION PROPERTIES OF ANAEROBIC GRANULAR SLUDGE

Effet des ions Na⁺ et Ca²⁺ sur les propriétés d'agrégation de la boue granulaire anaérobie

A. Pevere¹, G. Guibaud^{1*}, E.D. van Hullebusch^{1,2}, W. Boughzala¹, P.N.L. Lens²

¹ Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 123, avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France, aupevere@hotmail.com; gilles.guibaud@unilim.fr

² Sub-department of Environmental Technology, Wageningen University, "Biotechnion"-Bomenweg 2, P.O. Box 8129, 6700 EV Wageningen, The Netherlands, Piet.Lens@wur.nl

Article soumis, Environmental Science and Technology, Enregistrement n°es061238b le 24/05/2006 - (Impact factor 2005 : 4,05)

Effect of Na⁺ and Ca²⁺ on the aggregation properties of anaerobic granular sludge.

Abstract Interactions between fine particles (0-50 μ m) of anaerobic granular sludges were investigated by studying the effect of Na⁺ or Ca²⁺ supply on the evolution of the zeta potential and viscosity of granular sludge suspensions. In the Na⁺ or Ca²⁺ concentration range investigated, the Na⁺ addition affected only slightly the evolution of the viscosity of fine particles of an anaerobic granular suspension. In contrast, Ca²⁺ addition strongly modified the evolution of the viscosity of the studied anaerobic granular sludge suspension. The use of rheology combined with zeta potential measurements clearly described the physico-chemical interactions between small anaerobic granules and especially the importance of aggregation phenomena that occur between fine anaerobic particles under Ca²⁺ addition. The positive effect of Ca²⁺ on the aggregation of non fed fine anaerobic granular sludge is likely to induce the formation of bigger particles and thus, prevent their wash-out from anaerobic bioreactors.

Keywords: Ca²⁺, Na⁺, anaerobic granular sludge, viscosity, zeta potential, bridging, aggregation.

PARTIE D :

**DISCUSSION, CONCLUSIONS &
PERSPECTIVES**

Au début de nos recherches, la caractérisation rhéologique des boues granulaires anaérobies provenant de bioréacteur ne faisait l'objet d'aucune étude scientifique. Cependant, il est à noter qu'au cours de cette thèse, quelques travaux ont été publiés sur la caractérisation rhéologique du comportement des boues granulaires aérobies issues de réacteurs SBR (Su et Yu, 2005).

Dans ce contexte, nous avons considéré comme point de départ de nos recherches les résultats expérimentaux précédemment obtenus au sein du Laboratoire à travers les thèses de P. Dollet (2000) et N. Tixier (2003) sur la caractérisation rhéologique des boues activées. L'étude des boues activées avec des tailles de floes inférieures à $500\mu\text{m}$ a été réalisée, en cisaillement simple, à l'aide d'un rhéomètre rotatif et d'une géométrie de cellule de mesure à double entrefer. Cette cellule de mesure rhéologique est utilisée afin d'atteindre une sensibilité dans la détermination des mesures de viscosité de l'ordre de $0,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. De plus, Tixier et al. (2003a,b) ont mis au point un protocole de mesure visant à imposer à l'échantillon une variation linéaire de la vitesse de cisaillement. La totalité du protocole mis en place se décrit par une montée linéaire en vitesse de cisaillement de 0 à une vitesse maximale de 800s^{-1} pendant 180s, suivie d'un temps de 30s où la vitesse de cisaillement demeure constante de 800s^{-1} , enfin pour terminer d'une descente linéaire de la vitesse maximum de 800s^{-1} à 0 pendant 180s.

Avec l'acquis et le savoir faire du laboratoire (matériel rhéologique et un protocole de mesure), l'objectif du travail a été, dans un premier temps, de vérifier le comportement rhéologique et d'identifier et sélectionner un ou plusieurs paramètres rhéologiques capables de caractériser l'évolution de la biomasse anaérobie sous forme granulaire de petite taille en provenance de bioréacteurs pilotes.

La biomasse utilisée dans cette première étude propose une structure de boue se rapprochant de celle des boues activées, particules de petites tailles ($< 0,5\text{mm}$) mais sous forme granulaire et provient de deux bioréacteurs pilotes anaérobies de configurations distinctes, destinés à la conversion des sulfates en sulfures: un réacteur membranaire (MBR) et un réacteur parfaitement agité (CSTR).

Les rhéogrammes obtenus pour les boues anaérobies issues de ces deux types de bioréacteurs (MBR et CSTR) proviennent de l'application de la première étape du protocole de mesure décrit par Tixier et al. (2003a,b) et montrent un comportement rhéologique non-newtonien.

De plus, ces rhéogrammes laissent apparaître deux régions distinctes pour lesquelles la boue a un comportement différent. Aux plus faibles valeurs de vitesses de cisaillement imposées à l'échantillon de boue, le comportement est considéré comme rhéofluidifiant alors que pour des valeurs de vitesses de cisaillement plus fortes, le comportement de la boue est considéré comme pseudo-newtonien. Afin d'obtenir des paramètres rhéologiques représentatifs de la boue, nous proposons d'appliquer des modèles rhéologiques simples à deux paramètres sur une partie du rhéogramme et des modèles plus complexes à plusieurs paramètres sur la totalité du rhéogramme. Ainsi, le modèle de Casson est appliqué sur la région rhéofluidifiante des rhéogrammes et le modèle de Bingham est utilisé sur la région pseudo-newtonienne. L'exploitation de la totalité du rhéogramme est réalisée par le modèle d'Herschel-Buckley, comme cela est fait par de nombreux auteurs (Monteiro, 1997 ; Rosenberger et al., 2002 ; Baudez et al., 2004).

Nous avons montré, dans une première approche, une bonne corrélation entre les modèles rhéologiques appliqués et les valeurs expérimentales enregistrées en appliquant le protocole de mesure rhéologique. Toutefois, afin de choisir un modèle capable de suivre les caractéristiques des boues provenant des bioréacteurs MBR et CSTR, il est nécessaire, dans une deuxième approche, de corréler les paramètres rhéologiques obtenus par les différents modèles avec un paramètre physique des boues tel que la teneur en MES. Dans ce cas, seulement quelques paramètres sont encore capables de rapporter des changements dans les caractéristiques rhéologiques des suspensions de boues en fonction du type de réacteur et durant les phases de fonctionnement du réacteur. La viscosité et la contrainte de Bingham (μ_B , τ_B) sont les paramètres ainsi sélectionnés issus d'un modèle rhéologique simple appliqué sur la région pseudo-newtonienne des rhéogrammes.

Le paramètre viscosité sera plus particulièrement considéré dans la suite de l'étude parce que c'est un paramètre simple, facilement mesurable et utilisé par de nombreux auteurs pour rendre compte de l'évolution de la biomasse dans un bioréacteur (Rosenberger et al., 2002 ; Sanin et al., 2002 ; Tixier et al., 2003a,b ; Hasar et al., 2004). Il peut être déterminé par un protocole de mesure plus simple que celui précédemment appliquée, en enregistrant la viscosité apparente en fonction du temps et en déterminant la viscosité limite.

Par conséquent, dans un deuxième temps, la mesure de la viscosité des boues granulaires anaérobies provenant de bioréacteurs de type UASB ou EGSB a été réalisée ainsi que l'étude de l'évaluation de la sensibilité du paramètre rhéologique 'viscosité limite' à des modifications physico-chimiques des boues et/ou de leurs environnements.

Discussion, Conclusions & Perspectives

Les résultats obtenus sur les boues tamisées pour en réduire la taille avec une cellule rhéologique à double entrefer ont été confirmés par des mesures directement pratiquées sur les boues granulaires directement issues de bioréacteurs (non modifiées) à l'aide d'une cellule rhéologique à pâles.

Les premières conclusions du travail montrent que le comportement rhéologique des boues granulaires anaérobies est non-newtonien de type rhéofluidifiant. Les valeurs de la viscosité limite sont donc relatives aux matériels et protocoles de mesures rhéologiques utilisés. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour interpréter le comportement rhéofluidifiant des boues granulaires ; la première consiste à supposer une cassure de granules au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, favorisant ainsi l'écoulement de la suspension de boue. Cependant cette hypothèse est à exclure du fait que l'on a montré qu'une diminution de la taille de granule engendrait une augmentation de la viscosité. Une deuxième hypothèse consiste à envisager une érosion des granules, induite par la vitesse de cisaillement. Une réorganisation des particules érodées par des phénomènes d'agrégation peut être alors considérée. Cette seconde hypothèse ne peut pas être retenue car l'agrégation de particules engendre aussi une augmentation de la viscosité de la suspension de boue et par conséquent ne facilite pas son écoulement (Coussot et Grossiord, 2001). La dernière hypothèse va prendre en compte une légère modification de l'aspect des surfaces des boues granulaires, engendrée par des phénomènes d'érosions dus aux frictions entre granules et sans réarrangement significatif des fines particules obtenues. L'accélération du cisaillement impose aux particules de boues à s'orienter parallèlement entre elles, dans le sens de l'écoulement et permettre ainsi une résistance moindre de la suspension à l'écoulement. Cette hypothèse pourrait être la plus appropriée pour expliquer le caractère rhéofluidifiant des suspensions de boue granulaire. L'importance supposée de l'aspect des surfaces des granules notamment la rugosité, dans la valeur de la viscosité mesurée, renforce l'existence de ces mécanismes envisagés pour expliquer le caractère rhéofluidifiant des suspensions de boues granulaires.

Par la suite, ce travail s'est attaché à mettre en évidence l'importance de la sensibilité du paramètre rhéologique sélectionné aux modifications physico-chimiques des boues granulaires. Nous avons montré que la teneur en matière solide (MES) présente dans l'échantillon de boue, la taille de la granule, la charge de surface portée par les particules de boues et la température de la suspension granulaire se sont révélées être des facteurs impliqués dans l'évolution de la viscosité limite.

L'étude de l'effet des paramètres physico-chimiques sur l'évolution de la viscosité limite des suspensions de boue granulaire permet indirectement d'étudier les interactions granules-granules aussi bien d'un point de vue quantitatif que qualitatif.

Les interactions quantitatives représentent le nombre d'interactions possibles entre les particules de boues. L'augmentation dans une suspension de boue granulaire de la MES et la diminution de la taille des granules entraînent des interactions plus fréquentes entre les granules. Les interactions qualitatives représentent la nature des interactions impliquée entre les granules. L'intensité des interactions est déterminée par la charge de surface globale (représentée par le potentiel zéta) portée par les particules de boues granulaires anaérobies. La charge de surface est modifiée par des variations de pH et l'ajout de cations monovalent (Na^+) et divalent (Ca^{2+}) dans la suspension de boue granulaire. Nous avons constaté que l'augmentation du pH (à partir de pH 3) entraîne une charge globale de surface des granules de plus en plus négative. L'augmentation des charges de mêmes signes entraîne d'importantes forces de répulsions entre les granules et par conséquent une augmentation de la viscosité. Dans ce cas, l'évolution de la viscosité avec le pH peut être expliquée par des interactions simplement électrostatiques dues aux charges électriques portées par les groupements fonctionnels de type carboxylique, phosphate, amine, présents au niveau des PEC et des membranes bactériennes ; ou par les sulfures présents au niveau des granules.

Les variations de la force ionique sont obtenues par l'addition de cations monovalents (Na^+) et divalents (Ca^{2+}). La combinaison des résultats obtenus par mesure de l'évolution de la charge de surface des granules et de la viscosité limite de la suspension permet de mettre en évidence des phénomènes d'agrégation et désagrégation des granules. Comme cela a été utilisé dans la théorie de la granulation, en première approche, la théorie de la DLVO (Schmidt et Ahring, 1996) est utilisée pour interpréter les résultats d'évolution de la viscosité limite en fonction de l'ajout en cations Na^+ et Ca^{2+} . Ainsi, l'augmentation de la concentration en cations jusqu'à une certaine valeur critique permet aux forces attractives de type Van Der Waal de devenir dominantes dans le milieu et permettent ainsi, la formation d'agrégats dans le système générant l'augmentation de la viscosité. De plus, dans une deuxième approche, parmi les nombreuses théories proposées sur le phénomène de granulation des boues granulaires (Liu et al., 2003 ; Hulshoff Pol et al., 2004) ou de floculation des boues activées (Sobeck et Higgins, 2002), la théorie des cations pontants (Divalent Cations Bridge) montre le rôle important joué par les ions Ca^{2+} dans les interactions granules-granules.

En effet, le pontage de ces cations divalents avec les fonctions négatives des PEC permet une meilleure adhésion entre les particules de boue initiant, ainsi la granule embryonnaire. La modification des interactions entre granules grâce à l'adsorption des ions Ca^{2+} favorise le processus de granulation. De plus, la quantité de calcium impliquée dans les pontages et par conséquent, constitutive de la structure de la granule confère une meilleure solidité et stabilité à la boue granulaire, expliquant aussi l'augmentation de la viscosité enregistrée (McHugh et al., 2004 ; Zhou et al., 2006). L'utilisation de la rhéologie combinée à des outils plus classiques (potentiel zéta,...) peut être une approche nouvelle et originale pour étudier les interactions granule-granule. L'étude sur les interactions granule-granule (mesures rhéologiques et électrocinétique) montre l'importance des théories de DLVO et du cation divalent pontant ou DCB, dans la description des interactions entre les granules et par conséquent dans les théories de la granulation des boues granulaires anaérobies.

Dans un dernier temps, nous avons exploré la potentialité du paramètre rhéologique viscosité limite en tant qu'outil capable de suivre l'état et/ou l'évolution de la boue dans les bioréacteurs. En effet, la provenance de la boue granulaire est conditionnée par un certain nombre de facteurs extérieurs liés à son environnement dont les plus importants sont : la composition de l'effluent à traiter, le type de réacteur utilisé et les conditions hydrodynamiques de fonctionnement présentes dans le bioréacteur (Mack et al., 2004). Les granules vont développer des caractéristiques physico-chimiques et biologiques différentes représentatives de leurs milieux d'évolution (teneur en PEC, taille des granules, teneur en éléments majeurs (Fe, S, Ca et Mg), composition minérale, écosystème bactérien, etc..).

Ce travail a montré que le paramètre rhéologique est capable d'enregistrer des valeurs de viscosité différentes selon l'origine de la boue étudiée. La viscosité limite pourrait être donc un paramètre global permettant de détecter des différences sur l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des boues granulaires. De plus, nous avons montré que le temps de fonctionnement des bioréacteurs d'épuration anaérobie (de type MBR ou CSTR) pour le traitement d'effluent affecte le comportement rhéologique des boues. En effet, nous enregistrons une diminution de la viscosité limite entre la phase initiale et la phase d'équilibre de fonctionnement des bioréacteurs, probablement due à des changements dans l'écosystème bactérien présent dans les boues granulaires et aux changements de structure de la boue comme la dispersion des granules ou leur transformation en floc.

Discussion, Conclusions & Perspectives

La sensibilité du paramètre rhéologique aux propriétés de la boue semble en faire un outil de caractérisation capable de rendre compte du suivi de l'évolution de la boue au cours du fonctionnement du bioréacteur et ceci quelque soit le réacteur utilisé.

Ces conclusions sont, en partie, confirmées par la réalisation d'essais préliminaires de mesure (résultats non présentés dans ce manuscrit), de l'évolution de la viscosité limite des granules alimentées en réacteurs discontinus par différents types de substrats (peptone, acétate, glucose).

La nature du substrat est rapportée pour être un facteur important dans la détermination des caractéristiques physico-chimiques ou biologiques des boues granulaires (Batstone et Keller, 2001 ; Batstone et al., 2004 ; van Hullebusch et al., 2006b). Les premiers résultats obtenus ont montré que la viscosité limite est affectée par la source de substrat utilisée pour alimenter des réacteurs discontinus. De plus, des mesures de quelques caractéristiques des granules comme la teneur en PEC, pH, MES, MVS, menées en parallèle montrent des changements au sein de granule entre l'état de référence (sans substrat) et l'état final (après un temps d'alimentation en substrat de plusieurs jours). Cependant, les expérimentations doivent se poursuivre afin de mieux interpréter les évolutions de la viscosité limite en fonction des modifications de l'écosystème bactérien et des caractéristiques physico-chimiques conditionnées par le substrat utilisé.

Le suivi de l'évolution de la viscosité limite des boues granulaires anaérobies au niveau de réacteurs pilotes semble indispensable pour confirmer les résultats obtenus dans l'ensemble de ce travail. Des mesures classiques de paramètres physico-chimiques et biologiques sur les granules devront être réalisées en parallèle du suivi de l'évolution de la viscosité limite de manière à pouvoir interpréter et définir plus précisément l'information apportée par ce nouveau paramètre qu'est la viscosité limite. Nous pourrions nous intéresser à différentes phases de fonctionnement du réacteur biologique comme la phase de démarrage avec la formation de la boue granulaire (processus de granulation) et la phase de fonctionnement à l'équilibre.

En parallèle, d'un point de vue plus fondamental, le mécanisme à la base du comportement rhéofluidifiant des boues granulaires devra être approfondi. De plus, l'implication de l'aspect des surfaces des granules sur la valeur de la viscosité limite pourra être développée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abu-Orf M.M., Örmeci B. 2005. Measuring sludge network strength using rheological and relation to dewaterability, filtration and thickening. *J. Environ. Eng.*, 131:1139-1146
- AFNOR. 2001. NF T 90-105. Qualité de l'eau. tome 2., 2^{ème} édition
- Ahn Y.H. 2000. Physicochemical and microbial aspects of anaerobic granular pellets. *J. Environ. Sci., Health* (9):1617-1635
- Ahn Y.H. 2002. Physicochemical characterization of UASB sludge with different size distribution. *Environ. Technol.*, 23:889-897
- Alphenaar P.A. 1994. Anaerobic granular sludge: characterization and factors affecting its functioning. Ph.D. Thesis Agricultural University Wageningen, Netherlands
- Alphenaar P.A., Visser A., Lettinga G. 1993. The effect of liquid upflow velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high-sulphate content. *Bioresource Technol.*, 43:249-58
- Alves M., Cavaleiro A.J., Ferreira E.C., Amaral A.L., Mota M., da Motta M., Vivier H., Pons M.N. 2000. Characterization by image analysis of anaerobic sludge under shock conditions. *Water Sci. Technol.*, 41(12):207-214
- American Public Health Association. 1985. Standard Methods for Examination of water and Wastewater. 16th edn. American Public Health Association, Washington, DC .
- Angenent L.T., Banik G.C., Sung S.W. 2001. Anaerobic migrating blanket reactor treatment of low-strength wastewater at low temperatures. *Water Environ. Res.*, 73:567-74
- Arcand Y., Guitot S.R., Desrochers M., Chavarie C. 1994. Impact of the reactor hydrodynamics and organic loading on the size and activity of anaerobic granules. *Chem. Eng. J.*, 56:23-35
- Bae J.W., Shin H.S., Paik B.C., Chung J.C. 1995. Re-activation characteristics of preserved anaerobic granular sludges. *Bioresource Technol.*, 53(3):231-235

- Batstone D.J. 2000. High rate anaerobic treatment of complex wastewater. Ph.D. Thesis University of Queensland, Australia
- Batstone D.J., Keller J., Blackall L.L. 2004. The influence of substrate kinetics on the microbial community structure in granular anaerobic biomass. *Water Res.*, 38:1390-1404
- Batstone D.J., Keller J. 2001. Variation of bulk properties of anaerobic granules with wastewater type. *Water Res.*, 35(7):1723-1729
- Batstone D.J., Landelli J., Saunders A., Webb R.I., Blackall L.L., Keller J. 2002. The influence of calcium on granular sludge in a full-scale UASB treating paper mill wastewater. *Water Sci. Technol.*, 45:187-193
- Battistoni P., Pavan P., Alvarez M.J., Prisciandaro M., Cecchi F. 2000. Rheology of sludge from double phase anaerobic digestion of fraction of municipal solid waste. *Water Sci. Technol.*, 41:51-59
- Baudez J.C. 2001. Rhéologie et physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage. Thèse de l'ENGREF*
- Baudez J.C. 2006. About peak and loop in sludge rheograms. *J. Environ. Manag.*, 78:232-239
- Baudez J.C., Ayol A., Coussot P. 2004. Practical determination of the rheological behaviour of pasty biosolids. *J. Environ. Manag.*, 72:181-188
- Baudez J.C., Coussot P. 2001. Rheology of aging, concentrated, polymeric suspensions: application to pasty sewage sludges. *J. Rheol.*, 45:1123-1140
- Bebie J., Schoonen M.A.A., Fuhrmann M., Strongin D.R. 1998. Surface Charge Development on Transition Metal Sulfides: An Electrokinetic Study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:633-642
- Bhatti Z.I., Furukawa K., Fujita M. 1995. Comparative composition and characteristics of methanogenic granular sludges treating industrial wastes under different conditions. *J. Ferment. Bioeng.* 79(3):273-280

- Bitton G. 1999. Wastewater microbiology. New York: Wiley-Liss
- Bouton J. 2001. ThermoRhéo : les mesures rhéologiques, complexes mais pas insurmontables. Mesures 736., p81 à p86
- Brito A.G., Rodrigues A.C., Melo L.F. 1997. Granulation during the start-up of a UASB reactor used in the treatment of the low strength wastewaters. Biotechnol. Lett., 19(4):363-367
- Britz T.J., van Schalkwyk C., Roos P. 2002. Development of the method to enhance granulation in a laboratory batch system. Water SA., 28(1):49-54
- Cammarota M.C., Sant'Anna Jr. G.L. 1998. Metabolic blocking of exopolysaccharides synthesis: effects on microbial adhesion and biofilm accumulation. Biotechnol. Lett., 20(1):1-4
- Chaari F., Racineux G., Poitou A., Chaouche M. 2003. Rheological behavior of sewage sludge and strain-induced dewatering. Rheol. Acta., 42:273-279
- Chavarria F.E. 1984. Etude rhéologique des suspensions de floccs biologiques. Université du Languedoc, Ph.D. thesis
- Chen B.H., Leeb S.J., Lee D.J. 2005. Rheological characteristics of the cationic polyelectrolyte flocculated wastewater sludge. Water Res., 39:4429-4435
- Chen J., Lun S.Y. 1993. Study on mechanism of anaerobic sludge granulation in UASB reactors. Water Sci. Technol., 28(7):171-178
- Chou H.H., Huang J.S., Hong W.F. 2004. Temperature dependency of granule characteristics and kinetic behavior in UASB reactors. J. Chem. Technol. Biot., 79:797-808
- Coussot P., Grossiord J.L. 2001. Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise du béton. Edition EDP SCIENCES

- Daffonchio D., Thaveesri J., Verstraete W. 1995. Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors. *Appl. Environ. Microb.*, 61:3676-3680
- Dagot C., Pons M.N., Casellas M., Guibaud G., Dollet P., Baudu M. 2001. Use of image analysis and rheological studies for the control of settleability of filamentous bacteria : application in SBR reactor. *Water Sci. Technol.*, 43(3):27-33
- Davies D.G., Geesey G.G. 1995. Regulation of the alginate biosynthesis gene *algC* in *Pseudomonas aeruginosa* during biofilm development in continuous culture. *Appl. Environ. Microb.*, 61:860-867
- De Zeeuw W.J. 1987. Granular sludge in UASB reactor : In Lettinga G., Zehnder A.J.B., Grotenhuis J.T.C., Hulshoff Pol L.W. (eds), *Granular anaerobic sludge. Microbiology and technol.*, Pudoc, Wageningen, The Netherlands, pp 132-145
- Defrance L., Jaffrin Y.M., Gupta B., Paullier P., Geaugey V. 2000. Contribution of various constituents of activated sludge to membrane bioreactor fouling. *Bioresource Technol.*, 73:105-112
- Dentel S.K. 1997. Evaluation and role of rheological properties in sludge management. *Water Sci. Technol.*, 36:1-8
- Dentel S.K., Abu-Orf M.M., Walker C.A. 2000. Optimization of slurry flocculation and dewatering based on electrokinetic and rheological phenomena. *Chemical Engrg. J.* 80:65-72
- Derjaguin B.V., Landau L. 1941. Theory of the stability of strongly charged hydrophobic solid and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim.*, URSS, 14:622-633
- Dolfing J. 1987. Microbiological aspects of granular methanogenic sludge. Ph.D. Thesis Agricultural University Wageningen, Netherlands
- Dollet P. 2000. Application de mesures rhéologiques à la caractérisation de l'état de flocculation des boues activées. Doctorat de l'université de Limoges

- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*. 28:350-356
- Dubourguier H.C., Prensier G., Albagnac G. 1987. Structure and microbial activities of granular anaerobic sludge. In Lettinga G., Zehnder A.J.B., Grotenhuis J.T.C., Hulshoff Pol L.W. (eds), *Granular anaerobic sludge. Microbiology and technol.*, Pudoc, Wageningen, The Netherlands, pp 18-33
- Ducla J.M., Desplanches H., Chevalier J.L. 1986. Effective viscosity of non-newtonian fluids in a mechanically stirred tank. *Chem. Eng. Commun.*, 21:29-36
- El-Mamouni R., Leduc R., Guiot S.R. 1998. Influence of synthetic and natural polymers on the anaerobic granulation process. *Water. Sci. Technol.*, 38:341-347
- Fang H.H.P., Chui H.K., Li Y.Y. 1995. Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules. *Water. Sci. Technol.*, 32(8):165-172
- Fang H.P.P. 2000. Microbial distribution in UASB granules and its resulting effects. *Water. Sci. Technol.*, 42(12):201-208
- Finaud F. 1990. Comparaison des différentes méthodes expérimentales de détermination du seuil d'écoulement. Université d'Aix-Marseille III, Thèse
- Flemming H.C., Wingender J. 2001. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)-Part I: Structural and ecological aspects. *Water Sci. Technol.*, 43(6):1-8
- Florencio L., Field J.A., Lettinga G. 1995. Substrate competition between methanogens and acetogens during the degradation of methanol in UASB reactors. *Water Res.*, 29:915-922
- Forster C.F. 1991. Anaerobic upflow sludge blanket reactors: aspects of their microbiology and their chemistry. *J. Biotechnol.*, 17:221-232
- Forster C.F. 2002. The rheological and physico-chemical characteristics of sewage sludges. *Enzyme Microb. Tech.*, 30:340-345

- Forster C.F. 1981. Preliminary studies on the relationship between sewage sludge viscosities and the nature of the surfaces of the component particules. *Biotechnol. Lett.*, 3(12):707-712
- Forster C.F. 1982. Sludge surface and their relation to the rheology of sewage sludge suspensions. *J. Chem. Technol. Biot.*, 32:799-807
- Ghangrekar M.M., Asolekar S.R., Joshi S.G. 2005. Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up and granulation. *Water Res.* 39:1123-1133
- Ghangrekar M.M., Asolekar S.R., Ranganathan K.R., Joshi S.G. 1996. Experience with UASB reactor start-up under different operating conditions. *Water Sci. Technol.*, 34(5/6):421-428
- Grant D.A., Robinson C.W. 1990. Measurement of rheological properties of filamentous fermentation broths. *Chem. Eng. Sci.*, 45(1):37-48
- Grotenhuis J.T.C., Kissel J.C., Plugge C.M., Stams A.J.M., Zehnder A.J.B. 1991a. Role of substrate concentration in particle size distribution of methanogenic granular sludge in UASB reactors. *Water Res.*, 25:21-27
- Grotenhuis J.T.C., Smit M., Plugge C.M., Yuansheng X., van Lammeren A.A.M., Stams A.J.M., Zehnder A.J.B. 1991b. Bacteriological composition and structure of granular sludge adapted to different substrates. *Appl. Environ. Microb.*, 57:1942-1949
- Grotenhuis J.T.C., van Lier J.B., Plugge C.M., Stams A.J.M., Zhender A.J.B. 1992. Structure and stability of methanogenic granular sludge. Ph.D. Thesis Agricultural University Wageningen, Netherlands
- Guerrero L., Omil F., Mendez R., Lema J.M. 1997. Treatment of saline wastewaters from fish meal factories in an anaerobic filter under extreme ammonia concentrations. *Bioresource Technol.*, 61:69-78
- Guibaud G., Dollet P., Tixier N., Dagot C., Baudu M. 2004. Characterisation of the evolution of activated sludges using rheological measurements. *Process biochem.*, 39:1803-1810

- Guibaud G., Tixier N., Baudu M. 2005. Hysteresis area, a rheological parameter used as a tool to assess the ability of filamentous sludges to settle. *Process biochem.*, 40:2671-2676
- Guiot S.R., Arcand Y., Chavarie C. 1992a. Advantages of fluidization on granule size and activity development in upflow anaerobic sludge bed reactors. *Water Sci. Technol.*, 26(3/4):897-906
- Guiot S.R., Pauss A., Costerton J.W. 1992b. A structured model of the anaerobic granule consortium. *Water Sci. Technol.*, 25(7):1-10
- Günder B. 1999. Rheological properties of activated sludges and their influence on oxygen supply. *KA.*, 46(12):1896
- Hasar H., Kinaci C., Unlu A., Togrul H., Ipek U. 2004. Rheological properties of activated sludges in a Smbr. *Biochem. Eng. J.*, 20:1-6
- Hickey R.F., Wu W.M., Veiga M.C., Jones R. 1991. Start-up, operation, monitoring and control of high rate anaerobic treatment systems. *Water Sci. Technol.*, 24(8):207-255
- Hulshoff Pol L.W. 1989. The phenomenon of granulation of anaerobic sludge. Ph.D. Thesis Agricultural University Wageningen, Netherlands
- Hulshoff Pol L.W., Castro Lopes S.I., Lettinga G., Lens P.N.L. 2004. Anaerobic sludge granulation. *Water Res.*, 38:1376-1389
- Hulshoff Pol L.W., de Zeeuw W.J., Velzebber C.T.M., Lettinga G. 1983. Granulation in UASB-reactors. *Water Sci Technol.*, 15(8/9):291-304
- Hulshoff Pol L.W., Heijnenkamp K., Lettinga G. 1987. The selection pressure as a driving force behind the granulation of anaerobic sludge. In: Lettinga G, Zehnder AJB, Grotenhuis JTC, Hulshoff Pol LW, editors. *Granular anaerobic sludge: microbiology and technology*. Wageningen: GASMAT, Lunteren; p. 153–61

- Imai T., Ukita M., Liu J., Sekine M., Nakanishi H., Fukagawa M. 1997. Advanted start up of UASB reactors by adding of water absorbing polymer. *Water Sci. Technol.*, 36:399-406
- Jeong H.S., Kim Y.H., Yeom S.H., Song B.K., Lee S.I. 2005. Facilitated UASB granule formation using organic-inorganic hybrid polymers. *Process biochem.*, 40:89-94
- Jia X.S., Furumai H., Fang H.H.P. 1996a. Yields of biomass and extracellular polymers in four anaerobic sludges. *Environ. Technol.*, 17:283-291
- Jia X.S.; Fang H.H.P., Furumai H; 1996b. Surface charge and extracellular polymer of sludge in the anaerobic degradation process. *Water Sci. Technol.*, 34(5/6):309-316
- Kaji R., Muranaka Y., Miyadera H., Hishinuma Y. 1987. Effect of electrolyte on the rheological properties of coal-water mixtures. *AICHE J.*, 33:11-18
- Kalogo Y., Verstraeta W. 2001. Enhancing the start up of a UASB reactor treating domestic wastewater by adding a water extract of *Moringa oleifera* seed. *App. Microbiol. Biot.*, 55(5):644-651
- Kida K., Shigematsu T., Kijima J., Numaguchi M., Abe N., Morimura S. 2001. Influence of the Ni^{2+} and Co^{2+} on methanogenic activity and the amouts of co-enzymes involved in methanogenesis. *J. Biosci. Bioeng.* 91:590-595
- Kosaric N., Blaszczyk R., Orphan L. 1990 a. Factors influencing formation and maintenance of granules in a anaerobic sludge blancket reactors. *Water Sci. Technol.*, 22:275-282
- Kosaric N., Blaszczyk R., Orphan L., Valladares J. 1990 b. The characteristics of granules from upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Res.*, 24:1473-7
- Laguna A., Outtara A., Gonzalez R.O., Baron O., Famà G., El Ramouni R., Guiot S., Monroy O., Macarie H. 1999. A simple and low cost technique for determining of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge. *Water Sci. Technol.*, 40:1-8

- Lefebvre O., Vasudevan N., Torrijos M., Thanasekaran K., Moletta R. 2005. Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor. *Water Res.*, 39:1471-1480
- Lens P., de Beer D., Cronenberg C., Ottengraf S., Verstraete W. 1995. The use of microsensors to determine population distributions in UASB aggregates. *Water Sci. Technol.*, 31(1):273-280
- Lettinga G. 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *A. Van Leeuw. J. Microbiol.*, 67:3-28
- Lettinga G., Rebac S., Zeeman G. 2001. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends Biotechnol.*, 19:363-70
- Lettinga G., van velsen A.F.M., Hobma S.W., De Zeuw W., Klapwijk A. 1980. Use of the upflow sludge blanket reactor concept for biological wastewater treatment, specially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.*, 22: 699-734
- Lew B., Belavski M., Admon S., Tarre S., Green M. 2003. Temperature effect on UASB reactor operation for domestic wastewater treatment in temperate climate regions. *Water Sci. Technol.*, 48:25-30
- Li Z.J., Shukla V.K., Wenger K. 2002. Estimation of hyphal tensile strength in production – scale *Aspergillus oryzae* fungal fermentations. *Biotechnol. Bioeng.*, 77:601-613
- Liu Y., Fang H. 2003. Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on flocculation , settling and dewatering of activated sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 33:237-273
- Liu Y., Tay J.H. 2002. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. *Water Res.*, 36(7):1653–1665
- Liu Y., Tay J.H. 2004. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. *Biotechnol. Adv.*, 22:533-563
- Liu Y., Xu H.L., Show K.Y., Tay J.H. 2002. Anaerobic granulation technology for wastewater treatment. *World J. Microb. Biot.*, 18(2):99-113

- Liu Y., Xu H.L., Yang S.F., Tay J.H. 2003. The mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Res.*, 37:661-673
- Liu Y., Xu H.L., Yang S.F., Tay J.H., Liu Q.S., Qin L., Li Y. 2004a. Cell hydrophobicity is a triggering force of biogranulation. *Enzyme. Microb. Tech.*, 34:371-379
- Liu Y.-Q., Liu Y., Tay J.-H. 2004b. The effect of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules. *Appl. Microbiol. Biot.*, 65:143-148
- Lolito V., Spinosa L., Mininni G., Antonacci R. 1997. The rheology of sewage sludge at different steps of treatment. *Water Sci. Technol.*, 36:79-85
- Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. 1951. Protein measurement with Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193:265-275
- Macario A.J., De Macario E.C. 2001. The molecular chaperone system and other anti-stress mechanisms in archaea. *Front. Biosci.*, 1(6):262-283
- Macario A.J., Visser F.A., Van Lier J.B., De Macario E.C. 1991. Topography of methanogenic subpopulations in a microbial consortium adapting to thermophilic conditions. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 137:2179-2189
- Mack C., Burgess J.E., Duncan J.R. 2004. A review: Membrane bioreactors for metal recovery from wastewater. *Water SA.*, 30:521-532
- Mahoney E.M., Varangu L.K., Cairns W.L., Kosaric N., Murray R. 1987. The effect of calcium on microbial aggregation during UASB reactor start-up. *Water Sci. Technol.*, 19:249-260
- McLeod F.A., Guiot S.R., Costerton J.W. 1990. Layered structure of bacterial aggregates produced in an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor. *Appl. Environ. Microb.*, 56(6):1598-1607
- McCarty P.L. 2001. The development of anaerobic treatment and its future. *Water Sci. Technol.*, 44(8):149-156

- McHugh S., Carton M., Mahony T., O'Flaherty V. 2003. Methanogenic population structure in a variety of anaerobic bioreactor sludges. *FEMS Microbiol. Lett.*, 219:297-304
- McHugh S., O'Reilly C., Mahony T., Collieran E., O'Flaherty V. 2004. Anaerobic granular sludge bioreactor technology. *Environ. Res.*, 2:225-245
- Midoux N. 1988. Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. *Technique et documentation (Lavoisier)*, 2^{ème} édition. p 513
- Mikkelsen L.H. 2001. The shear sensitivity of activated sludge-Relations to filterability, rheology and surface chemistry. *Colloids Surfaces*, 182:1-14
- Moeller G., Torres L.G. 1997. Rheological characterization of primary and secondary sludges treated by both aerobic and anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.*, 61:207-211
- Monteiro P.S. 1997. The influence of the anaerobic digestion process on the sewage sludges rheological behaviour. *Water Sci. Technol.*, 36:61-67
- Moosbrugger R.E., Loewenthal R.E., Marais G.R. 1990. Pelletization in a UASB system with protein (casein) as substrate. *Water SA.*, 16(3):171-178
- Morgan J.W., Evison L.M., Forster C.F. 1991a. Internal architecture of anaerobic sludge granules. *J. Chem. Technol. Biot.*, 50:211-226
- Morgan J.W., Evison L.M., Forster C.F. 1991b. Upflow sludge blanket reactors: the effect of biosupplements on performance and granulation. *J. Chem. Technol. Biot.*, 52:243-255
- Mori M., Seyssiecq I., Roche N. 2006. Rheological measurements of sewage sludge for various solids concentrations and geometry. *Process Biochem.*, 41:1656-1662
- Morvai L., Mihaltz P., Czako L. 1992. The kinetic basis for a new start-up method to ensure the rapid granulation of anaerobic sludge. *Water Sci. Technol.*, 25(7):113-122
- Nagaoka H., Ueda S., Miya A. 1996. Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water Sci. Technol.*, 34(9):165

- Nielsen P.H., Jahn A., Palmgren R. 1997. Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. *Water Sci. Technol.*, 3:11-19
- Nielsen P.H., Keiding K. 1998. Disintegration of activated sludge flocs in presence of sulphide. *Water Res.*, 32:313-320
- O'Flaherty V., Lens P.N., de Beer D., Colleran E. 1997. Effect of feed composition and upflow velocity on aggregate characteristics in anaerobic upflow reactors. *Appl Microbiol Biot.*, 47:102-7
- O'Flaherty V., and Colleran E. 2000. Sulfur problems in anaerobic digestion, In: Lens PNL and Hulshoff Pol L (Eds) *Environmental Technologies to treat sulphur pollution*. IWA publishing. London. UK, Principles and Engineering: pp 467–489
- Oleszkiewicz J.A., Sharma V.K. 1990. Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals. A review: *Biological Wastes*, 31:45-67
- Pagny C. 1997. Etude rhéologique des suspensions de boues activées. Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, INPL, Nancy, rapport de DEA
- Paulo P.L., Kleerebezem R., Lettinga G., Lens P. 2005. Cultivation of high-rate sulfate reducing sludge by pH-based electron donor dosage. *J. Biotechnol.*, 118:107-116
- Pereboom J.H.F. 1994. Size distribution model for methanogenic granules from full scale UASB and IC reactors. *Water Sci. Technol.*, 30(12):211-221
- Pereboom J.H.F. 1997. Strength characterisation of microbial granules. *Water Sci. Technol.*, 36:141-148
- Pernetti M., Di Palma L. 2005. Experimental evaluation of inhibition effects of saline wastewater on activated sludge. *Environ. Technol.*, 26:695-703
- Pevere A., Guibaud G., van Hullebusch E., Lens P. in press. Identification of rheological parameters describing sulphidogenic sludge suspensions. *Enzyme Microb. Tech.*, EMT7312

- Pevere A., Guibaud G., van Hullebusch E., Lens P., Baudu M. 2005. Effect of inoculum and sludge concentration on viscosity evolution of anaerobic granular sludges. *Water Sci. Technol.*, 52:509-514
- Pevere A., Guibaud G., van Hullebusch E., Lens P., Baudu M. 2006. Viscosity evolution of anaerobic granular sludge. *Biochem. Eng. J.*, 27:315-322
- Pike E.B., Curds C.R. 1971. The microbial ecology of activated sludge systems. In: Sykes G., Skinner F.A., editors. *Microbial aspects of pollution*, London: Academic Press
- Quarmby J., Forster C.F. 1995a. The physical characteristics of anaerobic granular sludges in relation to their internal architecture. *Anton. Leeuw. Int. J.*, 67:103-110
- Quarmby J., Forster C.F. 1995b. An examination of the structure of UASB granules. *Water Res.*, 29(11):2449-2454
- Quarmby J., Forster C.F. 1995c. A comparative study of the structure of thermophilic and mesophilic anaerobic granules. *Enzyme Microb. Tech.*, 17:493-498
- Riley D.W., Forster C.F. 2001. The physico-chemical characteristics of thermophilic aerobic sludges. *J. Chem. Technol. Biot.*, 76:862-866
- Rocheleau S., Greer C.W., Lawrence J.R., Cantin C., Laramée L., Guiot S.R. 1999. Differentiation of *Methanosaeta concilii* and *Methanosarcina barkeri* in Anaerobic Mesophilic Granular Sludge by Fluorescent In situ Hybridization and Confocal Scanning Laser Microscopy. *Appl. Environ. Microb.*, 65:2222-2229
- Rodriguez R.E., Meraz M., Macarie H., Monroy O. 2001. Effects of the upflow liquid velocity on the granular sludge of an EGSB reactor. *Proc. 9th World Congress on Anaerobic Digestion*, Antwerpen, Belgium, Part 2: 579-581
- Rosenberger S., Kubin K., Kraume M. 2002. Rheology of activated sludge in membrane bioreactors. *Eng. Life. Sci.*, 2:269-275

- Sam-Soon P.A.L.N.S., Loewenthal R.E., Dold P.L., Marais G.R. 1987. Hypothesis for pelletisation in the upflow anaerobic sludge bed reactor. *Water SA.*, 13(2):69-80
- Sanin F.D. 2002. Effect of solution physical chemistry on the rheological properties of activated sludge. *Water SA.*, 28:207-211
- Sanin F.D., vesilind P.A. 1994. Effect of centrifugation on theremoval of extracellular polymers and physical properties of activated sludge. *Bioresource Technol.*, 61(8):117-127
- Schmidt J.E., Ahring B.K. 1993. Effects of magnesium on thermophilic acetate-degrading granules in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Enzyme Microb. Tech.*, 15:304-310
- Schmidt J.E., Ahring B.K. 1994. Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Appl. Microbiol. Biot.*, 42:457-462
- Schmidt J.E., Ahring B.K. 1996. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 36:109-114
- Seghezzo L., Zeeman G., van Lier J.B., Hamelers H.V.M., Lettinga G. 1998. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource. Technol.*, 65:175-190
- Sekiguchi Y., Kamagata Y., Nakamura K., Ohashi A., Harada H. 1999. Fluorescence in situ hybridization using 16S rRNA-targeted oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules. *Appl. Environ. Microb.*, 65(3):1280-1288
- Seyssiecq I., Ferasse J.H., Roche N. 2003. State-of-the-art: rheological characterization of wastewater treatment sludge. *Biochem. Eng. J.*, 16:41-56
- Shen C.F., Kosaric N., Blaszczyk R. 1993. The effect of selected heavy metals (Ni, Co et Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substance (EPS). *Water Res.*, 27(1):25-33

- Singh K.S., Viraraghavan T. 2003. Impact of temperature on performance, microbiological, and hydrodynamic aspects of UASB reactors treating municipal wastewater. *Water Sci. Technol.*, 48:211-7
- Skiada I.V., Gavala H.N., Schmidt J.E., Ahring B.K. 2003. Anaerobic granular sludge and biofilm reactors. *Adv. Biochem. Eng. Biot.*, 82:35-67
- Slatter P.T. 1997. The rheological characterization of sludges. *Water Sci. Technol.*, 36:9-18
- Sobeck D.C., Higgins M.J. 2002. Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation. *Water Res.*, 36:527-538
- Speece R.E. 1996. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, in: R.E. Speece (Ed.). Vanderbilt University, Archae Press, Nashville, Tennessee.
- Spinosa L., Lolito V. 2003. A simple method for evaluating sludge yield stress. *Adv. Environ. Res.*, 7:655-659
- Steffe J.F. 1996. *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2nd ed., USA, Freeman Press
- Su K.Z., Yu H.Q. 2005. Formation and characterization of aerobic granules in a sequencing batch reactor treating soybean- processing wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 39:2818-2827
- Sutapa I.D.A. 1996. Propriétés physico-chimiques et décantabilité des boues activées en relation avec le transfert d'oxygène et la bioflocculation. Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
- Tabuteau H. 2005. Etude du comportement de fluides viscoélastiques sur un disque en rotation. Application à l'épandage des boues résiduaire. Thèse de l'ENGREF
- Tagawa T., Syutsubo K., Sekiguchil Y., Ohashi A., Harada H. 2000. Quantification of methanogen cell density in anaerobic granular sludge consortia by fluorescence in-situ hybridization. *Water Sci Technol.*, 42:77-82

- Tay J.H., Xu H.L., Teo K.C. 2000. Molecular mechanism of granulation: I. H⁺ translocation – dehydration theory. *J. Environ. Eng-ASCE.*, 126:403-410
- Tay J.H., Yan Y.G.I. 1996. Influence of substrate concentration on microrial selection and granulation during start-up of upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Environ. Res.*, 68:1140-50
- Teo K.C., Xu H.L., Tay J.H. 2000. Molecular mechanism of granulation. II: Proton translocating activity. *J. Environ. Eng-ASCE.*, 126:411-418
- Thaveesri J., Daffonchio D., Liessens B., Vandermeren P., Verstraete W. 1995a. Granulation and sludge bed stability in upflow anaerobic sludge bed reactors in relation to surface thermodynamics. *Appl. Environ. Microb.*, 61(10):3681-3686
- Thaveesri J., Daffonchio D., Liessens B., Verstraete W. 1995b. Different types of sludge granules in UASB reactors treating acidified wastewates. *Anton. Leeuw. Int. J.*, 68(4):329-337
- Tiwari M.K., Guha S., Herendranath C.S., Tripathi S. 2006. Influence of extrinsic factors on granulation in UASB reactor. *Appl. Microbiol. Biot.*, 71:145-154
- Tiwari Manoj K., Guha S., Herendranath C.S., Tripathi S. 2005. Enhanced granulation by natural ionic polymer additives in UASB reactor treating low-strength wastewater. *Water Res.*, 39:3801-3810
- Tixier N. 2003. Approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques floculées. Thèse Limoges
- Tixier N., Guibaud G., Baudu M. 2003b. Determination of some rheological parameters for the characterization of activated sludge. *Bioresource. Technol.*, 90:215-220
- Tixier N., Guibaud G., Baudu M. 2003c. Effect of pH and ionic environment changes on interparticle interactions affecting activated sludge flocs: a rheological approach. *Environ. Technol.*, 24:971-978
- Tixier. N., Guibaud. G., Baudu. M., 2003a. Towards a rheological parameter for activated sludge bulking characterisation. *Enzyme Microb. Tech.*, 33:292-298

- Torkian A., Eqbali A., Hashemian S.J. 2003. The effect of organic loading rate on the performance of UASB reactor treating slaughterhouse effluent. *Resour. Conserv. Recy.*, 40:1-11
- Trejo-Tapia G., Jimenez-Aparicio A., Villarreal L., Rodriguez-Monroy M. 2001. Broth rheology and morphological analysis of *Solanum chrysotrichum* cultivated in a stirred tank. *Biotechnol. Lett.*, 23:1943-1946
- Vallero M.V.G., Hulshoff Pol., L.W., Lettinga G., Lens P.N.L. 2003a. Effect NaCl on thermophilic (55°C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactors. *Water Res.*, 37:2269-2280
- Vallero M.V.G., Lettinga G., Lens P. 2005. High rate sulfate reduction in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBaR) at high salinity. *J. Membrane Sci.*, 253:217-232
- Vallero M.V.G., Lettinga G., Lens P.N.L. 2003b. Long term adaptation of methanol fed thermophilic (55°C) sulfate reducing reactors to NaCl. *J. Ind. Microbiol. Biot.*, 30:375-382
- Vallero M.V.G., Sipma J., Lettinga G., Lens P.N.L. 2004. High rate sulfate reduction at high salinity (up to 90 mS cm⁻¹) in mesophilic UASB reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, 86:226-235
- Van Hullebusch E., Gieteling J., Zhang M., Wim van D., Defrancq J., Lens P.N.L. 2006b. Effect of substrate composition on physico-chemical characteristics of anaerobic granular sludge. *Biochem. Eng. J.*, in press
- Van Hullebusch E., Gieteling J., Zhang M., Zandvoort M.H., Wim van D., Lens P.N.L. 2006a. Cobalt sorption onto anaerobic granular sludge: Isotherm and spatial localization analysis. *J. Biotechnol.*, in press
- Van Hullebusch E., Peerbolte A., Zandvoort M.H., Lens P.N.L. 2005a. Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: isotherms and sequential extraction. *Chemosphere.*, 58:493-505

- Van Hullebusch E., Utomo S., Zandvoort M.H., Lens P.N.L. 2005b. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. *Talanta*, 65:549-558
- Van Hullebusch E., Zandvoort M.H., Lens P.N.L. 2004. Nickel and cobalt sorption on anaerobic granular sludges: kinetic and equilibrium studies. *J. Chem. Tech. Biot.*, 79:1219-1227
- Van Langerak E.P.A., Gonzales G.G., van Aelst A., van Lier J.B., Hamelers H.V.M., Lettinga G. 1998. Effects of high calcium concentrations on the development of methanogenic sludge in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Wat. Res.*, 32:1255-1263
- Van Langerak E.P.A., Ramaekers H., Wiechers J., Veeken A.H.M., Hamelers H.V.M., Lettinga G. 2000. Impact of location of CaCO₃ precipitation on the development of intact anaerobic sludge. *Wat. Res.*, 34:437-446
- Van Lier J.B. 1996. Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design. *A. Van Leeuw. J. Microb.*, 69:1-14
- Van Lier J.B., Tilche A., Ahring B.K., Macarie H., Molleta R.M., Dohanyos, Hulshoff Pol, P., Lens, P., Verstraete W. 2001. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.*, 43:1-18
- Van Loosdrecht M.C.M., Zehnder A.J.B. 1990. Energetics of bacterial adhesion. *Experientia*, 46:817-822
- Vanderhaegen B., Ysebaert E., Favere K., Vanwambeke M., Peeters T., Vanderlangenbergh V., Verstraete W. 1992. Acidogenesis in relation to in reactor granule yield. *Water Sci. Technol.*, 25(7):21-30
- Verwey E.J., Overbeek J.T.G. 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam.

- Watson S.D., Akhurst T., Whiteley C.G., Rose P.D., Pletschke B.I. 2004. Primary sludge floc degradation is accelerated under biosulphidogenic conditions: Enzymological aspects. *Enzyme Microb. Tech.*, 34:595-602
- Wiegant W.M. 1987. The spaghetti theory on anaerobic sludge formation, or the inevitability of granulation: In Lettinga G., Zehnder A.J.B., Grotenhuis J.T.C., Hulshoff Pol L.W. (eds), *Granular anaerobic sludge. Microbiology and technology.*, Pudoc, Wageningen, the Netherlands, pp 146-152
- Wu Wei-min, Jain M.K., Zeikus J.G. 1996. Formation of fatty acid -degrading, anaerobic granules by defined species. *Appl. Environ. Microb.*, 62(6):2037-2044
- Xu H.L., Tay J.H. 2002. Anaerobic granulation with methanol-cultured seed sludge. *J. Environn. Sci., Health, A* 37(1): 85-84
- Yan Y.G., Tay J.H. 1997. Characterisation of the granulation process during UASB start-up. *Water Res.*, 31(7):1573-1580
- Yen P.S., Chen L.C., Chen C.Y., Wu R.M., Lee D.J. 2002. Network strength and dewaterability of flocculated activated sludge. *Water Res.*, 36:539-550
- Yoda M., Kitagawa M., Miyaji Y. 1989. Granular sludge formation in the anaerobic expanded micro carrier process. *Water Sci. Technol.*, 21:109-122
- Yu H.Q., Fang H.H.P., Tay J.H. 2000. Effects of Fe^{2+} on sludge granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Sci. Technol.*, 35(12):199-205
- Yu H.Q., Tay J.H., Fang H.H.P. 2001a. Enhanced sludge granulation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by aluminium chloride. *Chemosphere.*, 44:31-36
- Yu H.Q., Tay J.H., Fang H.H.P. 2001b. The role of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up. *Water Res.*, 35(4):1052– 60
- Yu H.Q., Tay J.H., Fang H.H.P. 1999. Effects of added powdered and granular activated carbons on start-up performance of UASB reactors. *Environ. Technol.*, 20:1095-1101

- Yumaguchi T., Yamazaki S., Uemura S., Tseng I.C., Ohashi A., Harada H. 2001. Microbial-ecological significance of sulfite precipitation within anaerobic granular sludge revealed by micro-electrodes study. *Water Res.*, 35(14):3411-3417
- Zamana, A.A., Moudgil B.M., Fricke A.L., El-Shall H. 1996. Rheological behavior of highly concentrated aqueous silica suspensions in the presence of sodium nitrate and polyethylene oxide. *J. Rheol.*, 40:1191-1210
- Zandvoort M.H., van Hullebusch E.D., Gieteling J., Golubnic S., Lettinga G., Lens P.N.L. in press. Dual metal (nickel and cobalt) limitation in methanol fed UASB reactors: induction and remediation. *J. Ind. Microbiol. Biot.*, submitted for publication
- Zandvoort M.H.,R., Lettinga G., Lens P.N.L. 2003. Methanol degradation in granular sludge reactors at sub-optimal metal concentrations: role of iron, nickel and cobalt. *Enzyme Microb. Tech.*, 33:190-198
- Zhou W., Imai T., Ukita M., Sekine M., Higuchi T. 2006. Triggering forces for anaerobic granulation in UASB reactors. *Process biochem.*, 41:36-43

ANNEXES

Liste des travaux obtenus à l'issu de ce travail au Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement

PUBLICATIONS INTERNATIONALES avec « Impact factor » (Base ISI)

Acceptée

- 1- Pevere A., Guibaud G., VanHullebusch E., Lens P., Identification of rheological parameters describing the physico-chemical properties of anaerobic sulphidogenic sludge suspensions, Enzyme and Microbial Technology, Enregistrement n° EMT7312 – acceptée le 05/05/2006 - (Impact factor 2005 : 1,71)
- 2- Pevere A., Guibaud G., VanHullebusch E., Lens P., Baudu M., (2006), Viscosity evolution of anaerobic granular sludge, Biochemical Engineering Journal, 27, 315-322 - (Impact factor 2005 : 1,78)
- 3- Pevere A., Guibaud G., VanHullebusch E., Lens P., Baudu M., (2005), Effect of inoculum and sludge concentration on viscosity evolution of anaerobic granular sludges. Water, Science and Technology, 52, (1-2), 509-514 - (Impact factor 2005 : 0,88)

Soumises

- 1- Pevere A., Guibaud G., Vanhullebusch E., W. Boughzala, Lens P., Effect of Na⁺ and Ca²⁺ on the aggregation properties of anaerobic granular sludge, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Enregistrement n°COLSUA-D-06-00861 le 25/09/2006 - (Impact factor 2005 : 1,50)
- 2- Pevere A., Guibaud G., Goin E., Vanhullebusch E., Lens P., Investigation of physico-chemicals factors affecting viscosity evolution anaerobic of granular sludge, Water Research, Enregistrement n°WR-6509 le 07/11/2006 - (Impact factor 2005 : 2,56)

PUBLICATIONS NATIONALES (avec comité de lecture)

- 1- Pevere A., Guibaud G., VanHullebusch E., Lens P., Baudu M., (2005), Détermination de paramètres rhéologiques capables de rendre compte de l'évolution de la boue au sein de réacteurs d'épuration anaérobie. Récents Progrès en Génie des Procédés, 92, G-13, 1-8

COMMUNICATIONS orales dans des congrès internationaux

- 1- Pevere A., Guibaud G., VanHullebusch E., Lens P., Baudu M., Preliminary study of rheological behaviour of anaerobic granular sludges, IWA, 29 Août – 2 Septembre 2004, Montréal (Canada)

COMMUNICATIONS par affiches dans des congrès nationaux

- 1- Pevere A., Guibaud G., van Hullebusch E., Lens P., Baudu M., Détermination de paramètres rhéologiques pour le suivi de l'évolution des boues de réacteurs d'épuration anaérobie, 32e 10e Congrès de la société française de génie des procédés, Toulouse (France), 20-22 septembre 2005