

Thèse

Composés Organiques Volatils du Silicium : Un frein à la valorisation énergétique des biogaz

"GENESE ET MECANISMES DE FORMATION"

Présentée devant

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Formation doctorale

Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

École doctorale

École doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Par

Aurélie OHANNESSIAN

(Maître ès-Sciences)

Soutenance prévue le 4 Décembre 2008 devant la Commission d'examen

Jury.

PATRICIA CAMACHO	Ingénieur - Suez Environnement	Examinatrice
VALERIE DESJARDIN	Maitre de conférences - INSA de Lyon	Co-Directrice de thèse
ETIENNE FLEURY	Professeur - INSA de Lyon	Examineur
PATRICK GERMAIN	Professeur - INSA de Lyon	Directeur de thèse
GUY MATEJKA	<i>Professeur - ENSIL de Limoges</i>	<i>Rapporteur</i>
RENE MOLETTA	<i>Directeur de recherche INRA- Polytech' Savoie</i>	<i>Rapporteur</i>
LAURENT SAINT JALMES	Ingénieur responsable R&D - Bluestar Silicones	Membre invité
OLIVIER THEOBALD	Ingénieur - ADEME Angers	Membre invité

Cette thèse a été préparée au :

Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale de l'INSA de Lyon

MSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://sakura.cpe.fr/ED206 M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://www.insa-lyon.fr/eea M. Alain NICOLAS Insa : D. BARBIER ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 - Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDIIS	<u>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</u> http://ediis.univ-lyon1.fr M. Alain MILLE Secrétariat : I. BUISSON	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - EDIIS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 44 80 53 ediis@liris.cnrs.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</u> Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATERIAUX DE LYON</u> M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
Math IF	<u>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</u> M. Pascal KOIRAN Insa : G. BAYADA	M. Pascal KOIRAN Ecole Normale Supérieure de Lyon 46 allée d'Italie 69364 LYON Cédex 07 Tél : 04.72.72 84 81 Fax : 04 72 72 89 69 Pascal.koiran@ens-lyon.fr Secrétariat : Fatine Latif - latif@math.univ-lyon1.fr
MEGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 -Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 18 87 12 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> M. BRAVARD Jean Paul Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. BRAVARD Jean Paul Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Jean-paul.bravard@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

REMERCIEMENTS

Cette étude a fait l'objet de :

Communication orale :

- ✚ OHANNESSIAN A., DESJARDIN V., CHATAIN V., GERMAIN P. (2008).
Volatile organic silicon compounds: the most undesirable contaminants in biogases.

**Vth International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes and Energy Crops.
25 Mai 2008, Hammamet, (Tunisie).**

Posters :

- ✚ A. OHANNESSIAN, M. CREST, V. CHATAIN, N. DUMONT, P. GERMAIN.
Innovative technique to quantify total silicon compounds in biogases.

**WasteEng08: 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation.
University of Patras, Grèce, 3-5 Juin, 2008.**

- ✚ A. OHANNESSIAN - P. GERMAIN Une méthode d'analyse du silicium dans les biogaz innovante et fiable : Pour une meilleure valorisation énergétique des biogaz.

15^{ème} Carrefours de la Fondation Rhône-Alpes Futur, le 29 novembre 2007.

Chapitre de livre :

- ✚ Ch 15 : Valorisation du biogaz et traitements épuratoires.
V. CHATAIN, A. OHANNESSIAN, P. GERMAIN **In** : Méthanisation du Pr. R. MOLETTA.

Editeur TECHNIQUE & DOCUMENTATION 2-7430-1036- Date de parution : 04-2008. 532p.

LISTE DES ABREVIATIONS

• ACV :	Analyse de cycle de vie
• ADEME :	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
• AGV :	Acides Gras Volatils
• ATG :	Analyse Thermo Gravimétrique
• CES :	Comité Européen des Silicones
• COT :	Carbone Organique Total
• COVSi :	Composés Organiques Volatils Siliciés
• cSt :	Centistokes
• CT :	Carbone Total
• D3 :	Hexaméthylcyclotrisiloxane
• D4 :	Octaméthylcyclotétrasiloxane
• D5 :	Décaméthylcyclopentasiloxane
• D6 :	Dodécaméthylcyclohexasiloxane
• DBO :	Demande Biologique en Oxygène
• DDS :	Diméthyl-diéthosylsilane
• DMSD :	Diméthylsilanediol
• EDF :	Electricité de France
• FID :	Détection à Ionisation de Flamme
• FTIR :	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
• GC-MS :	Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (Gas chromatography-mass spectrometry)
• GDF :	Gaz de France
• GPC :	Gel Permeation Chromatography
• HMDS :	Hexaméthyl-disiloxane
• HPLC :	Chromatographie Liquide Haute Performance (High Performance Liquid Chromatography)
• ICP-OES :	Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma Induit (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)
• IFEN :	Institut Français de l'Environnement
• INERIS :	Institut National de l'Environnement industriel et des Risques
• ISDND :	Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux
• IR :	Infra-Rouge
• IUPAC :	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
• L2 :	Hexaméthyl-disiloxane
• L3 :	Octaméthyl-trisiloxane
• L4 :	Décaméthyl-tétrasiloxane
• LGCIE :	Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale
• MALDI-TOF :	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time Of Flight
• MS :	Matière sèche
• NOx :	Oxyde d'azote
• OCDE :	Organisation de Coopération et de Développement Economiques
• OM :	Ordures Ménagères
• PBM :	Potentiel BioMéthanogène
• PCI :	Pouvoir Calorifique Inférieur
• PDMS :	Polydiméthylsiloxane
• PEHD :	Polyéthylène Haute Densité
• ppm :	partie par million (mg/L ou mg/kg)
• RMN ¹³C :	Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone
• RMN ¹H :	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
• rpm :	rotations par minute
• SEC :	Chromatographie d'exclusion de taille (Size Exclusion Chromatography)
• SEHSC :	Comité des silicones : sécurité, santé et environnement. (Silicones Environmental, Health and Safety Council)
• SIAJ :	Comité des Industriels des Silicones Japonais
• STEP :	Station d'Épuration
• SSIGE :	Société Suisse de l'Industrie du Gaz et des Eaux
• TAC :	Turbine à combustion
• THF :	Tétrahydrofurane
• TMSOL :	Triméthylsilanol
• UE :	Union Européenne
• UV :	Ultra-Violet
• US-EPA :	Environmental Protection Agency of the USA

LEXIQUE

- **Abiotique** : Se dit d'un milieu exempt de cellules vivantes, où la vie est absente ou impossible.
- **Aérobic** : En présence d'air ou d'oxygène libre.
- **Anaérobic** : En absence partielle ou totale d'air ou d'oxygène libre.
- **Biotique** : Qui concerne le vivant.
- **Biodéchets** : Déchets biodégradables provenant des ménages, d'industries agro-alimentaires, de professionnels des espaces verts publics et privés, de commerçants, de restaurants et de cantines...
- **Boues urbaines** : Boues issues de l'épuration des eaux urbaines.
- **Coefficients d'équivalence** :
Ils permettent conventionnellement de comparer dans une unité commune (tep : tonne équivalent pétrole), des quantités d'énergie de natures diverses.
L'énergie produite par la combustion d'une tonne de pétrole est en général utilisée pour ces comparaisons.
 $1 \text{ tonne de charbon} = 0,619 \text{ tep}$, $1 \text{ tonne de bois} = 0,300 \text{ tep}$ (environ),
 $1 \text{ tonne de gaz butane} = 1,095 \text{ tep}$, $1 \text{ Mtep (mégatonne équivalent pétrole)} = 1\,000 \text{ ktep} = 1\,000\,000 \text{ tep}$.
- **Déchets assimilés** : Déchets issus des activités économiques de l'artisanat, des commerces, des bureaux et petites industries ou établissements collectifs et utilisant les mêmes circuits d'élimination que les déchets ménagers non dangereux. La loi prévoit leur prise en charge par les services communaux (art 12 de la loi du 15 juillet 1975) à condition qu'ils n'entraînent pas, eu égard à leurs caractéristiques et aux quantités produites, de sujétions techniques particulières et de risques pour les personnes et l'environnement. C'est aux communes de fixer les limites du service d'enlèvement liées aux quantités produites.
- **Déchets fermentescibles** : Déchets composés de matière organique ayant la propriété de réagir chimiquement en présence ou en l'absence d'air. Ils comprennent tous les déchets putrescibles ainsi que les papiers, cartons, textiles capables de fermentation.
- **Déchets ultimes** : Selon la loi du 13 juillet 1992, il s'agit de « déchets résultant ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par la réduction de son caractère polluant ou dangereux ».
- **Déchets verts** : Déchets issus de l'entretien des espaces verts publics, composés essentiellement de tontes de pelouses, branches et feuilles mortes.
- **Fraction fermentescible des Ordures Ménagères** : Elle comprend la fraction putrescible des OM (ordures ménagères) et certains déchets verts des ménages ainsi que les papiers-cartons.
- **Equivalent-habitant (EH)** :
Il reflète la pollution quotidienne engendrée par un individu et détermine le dimensionnement des stations d'épuration en fonction de la charge polluante. Il permet de comparer les flux de matières de la pollution domestique avec les autres pollutions (les charges rejetées par l'industrie sont converties en équivalents-habitants) et d'estimer la pollution brute produite par une commune.
Cette pollution brute exprime la quantité de matières polluantes réputée être produite journalièrement par une personne, c'est-à-dire contenue dans 150 litres d'eau usée.
- **Joule (J)** :
Unité de mesure de travail, d'énergie et de quantité de chaleur, équivalent au travail produit par une force de 1 Newton dont le point d'application se déplace de 1 mètre dans la direction de la force.
 $1 \text{ kilojoule (kJ)} = 1\,000 \text{ J}$ (10^3 J), $1 \text{ mégajoule (MJ)} = 1\,000 \text{ kJ}$ (10^6 J), $1 \text{ gigajoule (GJ)} = 1\,000 \text{ MJ}$ (10^9 J)
- **kilowattheure (kWh)** :
Unité d'énergie ou de travail, équivalent au travail exécuté pendant une heure par une machine dont la puissance est de 1 kilowatt (1000 W).
 $1 \text{ kWh} = 3,6 \text{ MJ}$ L'unité officielle d'énergie est le Joule (J) mais, parce que le pétrole est l'énergie dominante, les énergéticiens utilisent la tonne d'équivalent pétrole (tep) ou parfois la tonne d'équivalent charbon (tec).
- **Lixiviat** : Jus de percolation.
- **Siccité** : Représente la quantité de matière sèche d'un élément (% de MS).
- **Traitement biologique** : Procédé mettant en œuvre l'action d'organismes vivants.

RESUME

De nombreuses mesures incitatives, tant au niveau national qu'européen, favorisent le développement de la valorisation des biogaz en tant que source renouvelable d'énergie.

Le principal verrou technologique au développement de cette filière concerne les Composés Organiques Volatils du Silicium qui conduisent à des dépôts abrasifs dans les moteurs (pistons, soupapes, bougies, ...) et qui engendrent une usure prématurée des systèmes de conversion du biogaz en électricité.

Cette problématique des **COVSi** (plus connus sous l'appellation "**siloxanes**") doit absolument être prise en compte, scientifiquement et techniquement, pour pérenniser la filière de valorisation des biogaz.

Il s'agit d'une thématique très peu, voire mal connue. Les difficultés d'analyse des COVSi ainsi que leur apparition relativement récente dans les biogaz sont les principales raisons de ce manque de connaissances.

La démarche de recherche de ces premiers travaux académiques sur les **COVSi** dans les biogaz a été construite selon trois axes :

Le premier axe est consacré à l'étude en laboratoire des mécanismes de dégradation bio-physico-chimique des silicones, qui sont à l'origine de l'apparition des **COVSi** dans les biogaz. Les influences du pH, des cations et du contexte biologique sur la dégradation d'huiles silicones ont été mises en évidence.

Le deuxième axe est dédié à l'évaluation des teneurs en **COVSi** dans les biogaz d'Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND), ainsi que dans les boues de STations d'EPuration (STEP) et les biogaz issus de leur digestion. Une méthode d'analyse des **COVSi** fiable a été développée. Elle a permis de montrer que la nature des **COVSi** dépend du type de déchets organiques qui sont méthanisés.

Enfin, *le troisième axe* présente une étude macroscopique de la production et de la consommation des silicones. Elle a permis d'établir des hypothèses sur la répartition des silicones en fin de vie, selon les deux filières d'élimination de traitements des déchets envisagées.

L'ensemble de cette étude permet de disposer d'une vue d'ensemble de la problématique des **COVSi** dans les biogaz, et de déterminer les futurs axes de développement nécessaires à l'optimisation de leurs valorisations. Cette optimisation passe par des traitements épuratoires des **COVSi** adaptés à la spécificité de chaque filière de production des biogaz.

Mots-clés :

Siloxanes, Composés Organiques Volatils du Silicium = COVSi, Biogaz, Valorisation énergétique, Silicones, PolyDiMéthylSiloxanes = PDMS, Dégradation, Biodégradation.

ABSTRACT

Numerous directives and laws, at different levels, national and european, support the development of biogas conversion as a renewable energy resource.

The main problem concerning the development of biogas valorisation is **Volatil Organic Silicon Compounds** (currently named "siloxanes" in the litterature). Combustion of these compounds, when producing electricity, produces, abrasive microcrystalline silica that has chemical and physical properties similar to those of glass and causes serious damages to gas engines, heat exchangers... Consequently, **VOSiC** are considered as the most penalizing compounds in biogases.

VOSiC problematic has to be took into account seriously to make this way durable in the future. The thematic is very bad known. Analysis difficulties and their recent apparition in biogases are one of the reasons of this lack of knowledge.

The approach of this academic work on **VOSiC** in biogases has been built around three ways :

The first one is dedicated to a laboratory scale approach on silicone degradation (that are the origin of the problem), especially chemical and biological influence. pH, cations and biological influences have been underlined during these experiments.

The second one concerns the assessment of **VOSiC** levels in biogases from landfills and from sludge digesters. A way to analyse these compounds has been developped. It has shown that **VOSiC** nature depends on the type of organic wastes that are degraded.

The third one summarises the results of a macroscopic study dealing with silicone production and consumption. Assumption on silicone partition at the end of their life have been emitted, concerning the two ways taken by wastes during their treatment.

This whole study gives a global vision of **VOSiC** problematic in biogases. It would help to determine future works to developp for biogas valorisation optimisation.

Key words :

Siloxanes, VOSiC = Volatil Organic Silicon Compounds, Biogas, Energetical valorisation, Silicones, PolyDiMethylSiloxanes = PDMS, Degradation, Biodegradation.

Sommaire général

Il vaut mieux savoir tout chercher que chercher à tout savoir.

[P. Mendelson]

SOMMAIRE GENERAL

Introduction Générale

Chapitre 1: Synthèse Bibliographique

I.	Introduction	- 3 -
II.	Le biogaz	- 4 -
1.	Un peu d'Histoire...	- 4 -
2.	Les principales caractéristiques du biogaz	- 5 -
2.1.	La composition caractéristique du biogaz	- 5 -
2.2.	Le principal atout du biogaz : un PCI important	- 6 -
2.3.	Nature des substrats et des procédés de production	- 7 -
3.	Formation du biogaz	- 8 -
3.1.	Première phase aérobie	- 9 -
3.2.	Deuxième phase anaérobie	- 9 -
3.2.1.	Première étape : Hydrolyse	- 9 -
3.2.2.	Deuxième et troisième étapes : Acidogénèse et Acétogénèse	- 9 -
3.2.3.	Quatrième étape : Méthanogénèse	- 10 -
4.	Les principaux lieux de production des biogaz	- 13 -
4.1.	Les stations d'épuration des eaux usées (STEP)	- 13 -
4.2.	Les Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND)	- 17 -
4.3.	Evolution du traitement des ordures ménagères en France	- 18 -
5.	Les principaux modes de valorisation énergétique des biogaz	- 21 -
5.1.	Valorisation thermique	- 21 -
5.2.	Production d'électricité	- 21 -
5.2.1.	Chaudière à gaz associée à une turbine à vapeur (plus alternateur)	- 22 -
5.2.2.	Moteur à combustion interne (plus alternateur)	- 22 -
5.2.3.	Turbine à combustion (plus alternateur)	- 22 -
5.2.4.	Microturbine à combustion (plus alternateur)	- 23 -
5.3.	Cogénération : Production d'énergie électrique avec récupération de chaleur	- 23 -
5.4.	Carburant automobile	- 23 -
5.5.	Introduction dans les réseaux de gaz naturel	- 23 -
5.6.	Bilan synthétique	- 24 -
6.	Gisement de biogaz et potentiel valorisable en Europe	- 25 -
6.1.	Production d'énergie primaire en Europe	- 25 -
6.2.	Répartition de la production d'énergie primaire en Europe	- 27 -
6.3.	Modes de valorisation du biogaz	- 28 -
6.3.1.	La valorisation électrique	- 28 -
6.3.2.	La valorisation thermique	- 29 -
6.4.	Valorisation électrique ramenée par habitant	- 30 -
7.	Les principaux freins à la valorisation énergétique des biogaz	- 32 -
8.	Les COVSi et la valorisation énergétique des biogaz	- 33 -
8.1.	Origine des COVSi	- 33 -
8.2.	Mécanismes de formation et nature des dépôts de silice dans les installations de valorisation	- 33 -
8.3.	Conséquences sur les installations	- 34 -

8.4.	Les COVSi du point de vue des motoristes _____	- 35 -
III.	Des silicones aux COVSi... _____	- 37 -
1.	Les polymères de silicone _____	- 37 -
1.1.	Le silicium en quelques mots _____	- 37 -
1.2.	Les silicones : un petit historique... _____	- 38 -
1.3.	Les silicones : de brèves définitions ... _____	- 38 -
1.4.	Les principales étapes de la synthèse des silicones _____	- 40 -
1.5.	La nomenclature des silicones _____	- 41 -
1.6.	Une classification simplifiée _____	- 42 -
1.6.1.	Les siloxanes linéaires _____	- 42 -
1.6.1.1	Nombre de motifs siloxaniques _____	- 42 -
1.6.1.2	Nature des terminaisons chimiques _____	- 43 -
1.6.2.	Les siloxanes Cycliques _____	- 44 -
1.6.3.	Les silsesquioxanes : des polymères ramifiés _____	- 44 -
1.7.	Les principales caractéristiques moléculaires des polysiloxanes _____	- 45 -
1.8.	Liens entre propriétés et caractéristiques physico-chimiques _____	- 46 -
1.9.	Etude d'écotoxicité _____	- 47 -
1.9.1.	Milieu Aquatique _____	- 48 -
1.9.2.	Milieu terrestre _____	- 49 -
2.	Etat de l'art sur la dégradation bio-physico-chimique des PDMS _____	- 50 -
2.1.	Généralités _____	- 50 -
2.2	Les modèles réactionnels _____	- 50 -
2.3	Dégradation chimique _____	- 51 -
2.3.1	Influence de la qualité des sols _____	- 52 -
2.3.2	Influence du taux d'humidité _____	- 52 -
2.3.3	Cas particulier des argiles _____	- 52 -
2.3.4	Influence de certaines caractéristiques physico-chimiques des polymères _____	- 53 -
2.3.5	Influence climatique _____	- 53 -
2.4	Dégradation biologique _____	- 53 -
2.4.1	Biodégradation des PDMS _____	- 54 -
2.4.3	Biodégradation du DMDS _____	- 54 -
2.4.3	Biodégradation du D4 _____	- 54 -
2.4.4	Biodégradation des silanes _____	- 54 -
2.4.5	Influence des siloxanes cycliques sur la biodégradation _____	- 55 -
3.	Les possibilités d'entrée des composés siliciés dans l'environnement _____	- 56 -
3.1.	Compartiment aquatique _____	- 56 -
3.2.	Compartiment terrestre _____	- 57 -
3.3.	Compartiment atmosphérique _____	- 58 -
4.	Les composés organiques volatils du silicium dans les biogaz _____	- 59 -
IV.	L'analyse des COVSi _____	- 61 -
1.	Prélèvement et échantillonnage de matrices contenant des COVSi _____	- 61 -
1.1.	Matrices gazeuses _____	- 61 -
1.1.1.	Prélèvement par canister, sacs ... _____	- 61 -
1.1.2.	Prélèvement par adsorption sur supports solides _____	- 62 -
1.1.3.	Echantillonnage des composés volatils par piégeage cryogénique _____	- 62 -
1.1.4.	Prélèvement par absorption dans un solvant (barbotage) _____	- 62 -
1.2.	Matrices solides _____	- 62 -
2.	Techniques disponibles pour l'analyse des COVSi _____	- 63 -
2.1.	Les méthodes analytiques séparatives basées sur la chromatographie _____	- 64 -

2.1.1. Chromatographie gazeuse (GC)	- 64 -
2.1.2. HPLC (Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance)	- 65 -
2.1.3. SFC (Chromatographie en Phase Supercritique)	- 65 -
2.1.4. SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique)	- 66 -
2.2. Les méthodes de détection et de spéciation basées sur la spectroscopie	- 66 -
2.2.1. Spectrométrie Absorption-UV	- 67 -
2.2.2. Spectrométrie IR (Infra Rouge)	- 67 -
2.2.3. Spectrométrie de masse (MS)	- 67 -
2.2.4. Méthode de spectrométrie atomique	- 68 -
2.3. Les méthodes de détection RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)	- 69 -
2.4. Méthodes d'analyses chimiques du silicium	- 69 -
2.4.1. Minéralisation	- 69 -
2.4.2. Colorimétrie	- 69 -
3. Échantillonnage et analyse de COVSi dans des biogaz	- 70 -
3.1. Echantillonnage	- 70 -
3.2. Analyse	- 70 -
4. Analyse des composés siliciés dans des matrices solides	- 71 -
4.1. Extraction des composés	- 71 -
4.1.1. Extraction des composés apolaires	- 71 -
4.1.2. Extraction des composés polaires	- 72 -
4.2. Analyses des composés siliciés présents dans les solutions d'extraction de matrices solides	- 72 -
5. Biais liés à l'analyse des siloxanes	- 73 -
5.1. Contamination par les colonnes	- 73 -
5.2. Contamination par d'autres éléments de la chaîne analytique	- 74 -
5.3. Bilan	- 75 -
V. Traitement des COVSi dans les biogaz	- 76 -
1. Refroidissement (condensation cryogénique)	- 76 -
2. Adsorption	- 77 -
3. Absorption	- 78 -
4. Traitement biologique	- 78 -
VI. Bilan et orientations des travaux de recherche	- 79 -

Chapitre 2 : Evaluation du potentiel de dégradation des PDMS en conditions contrôlées

I. Contexte/guide de lecture	- 80 -
II. Matériels et méthodes	- 81 -
1. Nature et origine des PDMS de l'étude	- 81 -
2. Nature et origine des produits siliconés commerciaux étudiés	- 82 -
3. Essais de mise en contact (conditions chimiques et biologiques)	- 82 -
3.1. Principe des essais de mise en contact	- 83 -
3.1.1. Principe général	- 83 -
3.1.2. Particularités des essais avec des huiles de silicone	- 84 -
3.1.3. Conditions opératoires et solutions testées	- 84 -
3.2. Analyse de la phase organique « polymère »	- 84 -
3.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC =Size exclusion chromatography)	- 84 -
i Principe	- 85 -
ii Dispositif analytique	- 86 -

3.3.	Analyse de la phase aqueuse	- 87 -
3.3.1.	Analyse du silicium par ICP-OES en phase aqueuse et organique	- 87 -
i	Principe général	- 87 -
ii	Dispositif analytique	- 88 -
iii	Conditions d'analyse du Si par ICP-OES	- 88 -
iv	Optimisation de l'analyse en phase organique	- 89 -
3.3.2.	Chromatographie en phase gazeuse et détecteur à ionisation de flamme (CPG-FID)	- 89 -
i	Principe	- 89 -
ii	Dispositif analytique	- 90 -
iii	Etalons	- 91 -
3.3.3.	COT liquide	- 92 -
i	Principe	- 92 -
ii	Dispositif analytique	- 93 -
4.	Essais en conditions biologiques	- 94 -
4.1.	Essais préliminaires	- 95 -
4.1.1.	Culture en milieu solide	- 95 -
4.1.2.	Culture en milieu liquide	- 95 -
4.2.	Essais de mise en contact	- 96 -
4.3.	Essais AEROBIES : Tests Oxitop®	- 96 -
4.3.1.	Principe	- 97 -
4.3.2.	Dispositif expérimental	- 97 -
i	Composition des milieux de cultures	- 98 -
4.4.	Essais en conditions ANAEROBIES : tests PBM	- 98 -
4.4.1.	Principe	- 98 -
4.4.2.	Dispositif	- 98 -
i	Préparation de l'inoculum anaérobie	- 99 -
ii	Préparation du milieu nutritif	- 99 -
iii	Le suivi des tests PBM	- 100 -
4.5.	Production de biogaz : bioréacteur supplémenté en PDMS	- 101 -
4.5.1	Principe	- 101 -
4.5.2	Description des pilotes	- 101 -
i	Système d'agitation	- 101 -
ii	Système capteur et électrovanne	- 102 -
iii	Analyse du biogaz et des COVSi	- 102 -
iv	Le réacteur	- 102 -
III.	Résultats et discussion	- 103 -
1.	Dégradation des silicones en conditions chimiques contrôlées	- 103 -
1.1.	Profil des cinétiques de dégradation des huiles silicones	- 103 -
1.1.1.	Dégradation en milieu acide	- 104 -
1.1.2.	Dégradation en milieu basique	- 105 -
1.1.3.	Premiers éléments de synthèse	- 106 -
1.2.	Comparatif détaillé de la dégradation maximale des huiles de silicone.	- 106 -
1.2.1.	Conditions acides	- 106 -
1.2.2.	Conditions basiques	- 108 -
1.3.	Bilan et hypothèses sur les mécanismes de dégradation	- 111 -
1.3.1.	Hypothèses de mécanismes réactionnels en milieu acide	- 111 -
1.3.2.	Hypothèses de mécanismes réactionnels en milieu basique	- 112 -
1.4.	Essais d'identification des composés	- 113 -
1.5.	Etude exploratoire de la dégradation de produits de consommation contenant des PDMS	- 117 -

1.5.1. Suivi du silicium comme indicateur de dégradation	- 117 -
i Joints silicones	- 117 -
ii Tuyaux silicones	- 118 -
iii Synthèse pour les deux matériaux	- 118 -
1.5.2. Suivi du Carbone Organique dans les solutions	- 119 -
1.6. Bilan sur le potentiel de dégradation des PDMS	- 121 -
2. Dégradation des silicones en conditions biologiques	- 122 -
2.1. Essais préliminaires	- 122 -
2.1.1. Milieu solide	- 122 -
2.1.2. Milieu liquide	- 122 -
2.2. Mises en contact	- 123 -
2.2.1. Souches	- 123 -
2.2.2. Influence de la concentration bactérienne	- 125 -
2.3. Essais en conditions aérobies	- 126 -
2.3.1. Essais préliminaires	- 126 -
2.3.2. Souche JB	- 127 -
2.3.3. Souche J	- 127 -
2.4. Essais en conditions anaérobies	- 129 -
2.4.1. Essais préliminaires	- 129 -
2.4.2. Cinétique de la biodégradation de la cellulose avec ajout décalé de PDMS	- 129 -
i Suivi de la production de biogaz	- 130 -
ii Analyse de la qualité des biogaz	- 131 -
2.4.3. Influence de la viscosité	- 131 -
2.5. Bilan synthétique	- 133 -
3. Conditions biotiques/abiotiques	- 134 -
4. Bioréacteurs supplémentés en silicones	- 135 -
4.1. PDMS à longues chaînes	- 135 -
4.2. Siloxanes cycliques	- 136 -
IV. Bilan ...	- 138 -

Chapitre 3 : Analyse du silicium dans: les biogaz de STEP et d'ISDND et dans les boues de STEP

I. Préambule	- 138 -
II. Détermination de la Teneur en COVSi dans les biogaz	- 139 -
1. Matériels et méthodes	- 139 -
1.1. Lieux d'étude	- 139 -
1.1.1. STations d'EPuration (STEP)	- 139 -
i STEP 1	- 139 -
ii STEP 2	- 140 -
iii STEP 3	- 141 -
1.1.2. Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND)	- 141 -
1.2. Analyse des biogaz	- 141 -
1.2.1. Analyse des gaz majeurs (CH ₄ et CO ₂) et d'H ₂ S	- 142 -
1.2.2. Analyse du silicium dans les biogaz	- 142 -
i Analyse classique : GC-MS	- 142 -
ii Méthode d'échantillonnage et d'analyse brevetée au LGCIE	- 144 -
2. Résultats –Discussion	- 149 -

2.1.	Biogaz d'ISDND _____	- 149 -
2.1.1.	ISDND 1 : suivi des teneurs en Si _____	- 149 -
2.1.2.	Bilan comparatif entre les trois biogaz d'ISDND _____	- 150 -
2.2.	Biogaz de digestion de boues de STEP _____	- 151 -
2.2.1.	STEP 1 _____	- 151 -
2.2.2.	STEP 2 _____	- 153 -
2.2.3.	STEP 3 _____	- 154 -
2.2.4.	Bilan comparatif entre les trois biogaz de STEP _____	- 154 -
2.3.	Comparaison entre méthodes d'analyses des biogaz _____	- 155 -
2.3.1.	Biogaz de STEP _____	- 155 -
2.3.2.	Biogaz d'ISDND _____	- 156 -
2.3.3.	Bilan de l'étude comparative _____	- 157 -
2.4.	Bilan synthétique des analyses du Si des biogaz de STEP & ISDND _____	- 158 -
III.	Détermination du contenu en COVSi des boues de STEP _____	- 160 -
1.	Matériels et Méthodes _____	- 160 -
1.1.	Echantillonnage et caractérisation des boues _____	- 160 -
1.1.1.	Echantillonnage primaire et secondaire des boues de STEP _____	- 160 -
1.1.2.	Siccité _____	- 161 -
1.1.3.	Matières volatiles _____	- 161 -
1.2.	Analyse du Si par la méthode dite de " stripping " _____	- 161 -
1.2.1.	Objectifs _____	- 161 -
1.2.2.	Principe _____	- 162 -
1.2.3.	Dispositif _____	- 162 -
1.2.4.	Optimisation du protocole d'extraction _____	- 164 -
	i Solutions de piégeage _____	- 164 -
	ii Gaz de stripping _____	- 165 -
	iii Optimisation de la durée de stripping _____	- 165 -
1.2.5.	Protocole optimisé _____	- 167 -
2.	Résultats –Discussion _____	- 168 -
2.1.	Détermination des teneurs en COVSi des boues des STEP 1 et 2 _____	- 168 -
2.1.1.	Influence de la température _____	- 168 -
2.1.2.	Bilan comparatif des teneurs en Si des boues des STEP 1 et 2 en amont des digesteurs _____	- 169 -
2.1.3.	Teneurs en COVSi des Boues de la STEP 1 avant et après digestion _____	- 171 -
2.2.	Bilan synthétique des analyses du Si dans les boues de STEP _____	- 172 -
IV.	Bilan... _____	- 173 -

Chapitre 4 : Production, consommation et fin de vie des silicones

I.	Préambule _____	- 175 -
II.	Les silicones : la base de l'enquete _____	- 176 -
1.	Présentation _____	- 176 -
2.	Les silicones de base _____	- 178 -
2.1.	Les silicones fluides _____	- 178 -
2.2.	Les résines de silicone _____	- 179 -
2.3.	Les élastomères de silicone _____	- 180 -
III.	Le marché des silicones : une vision globale _____	- 182 -

1. Les regroupements d'industriels	- 182 -
2. Les producteurs de silicone	- 182 -
2.1. Dow Corning : leader incontesté...	- 182 -
2.2. Momentive Performance Materials	- 183 -
2.3. BlueStar Silicones	- 183 -
2.4. Shin-Etsu	- 183 -
3. La production : quelques chiffres...	- 184 -
3.1. Echelle mondiale	- 184 -
3.2. Echelle Européenne	- 185 -
IV. Etat des lieux de la consommation des silicones de base	- 186 -
1. Généralités	- 186 -
1.1. Une croissance constante	- 186 -
1.2. Répartition de la consommation	- 187 -
1.2.1. Niveau mondial	- 187 -
1.2.2. Niveau Européen	- 188 -
2. Estimation de la répartition des silicones par secteur d'utilisation et de consommation	- 190 -
2.1. Construction/bâtiment	- 191 -
2.1.1. Joints silicones	- 191 -
2.1.2. Peintures et revêtement silicones	- 192 -
2.2. Automobile	- 192 -
2.3. Applications textiles	- 193 -
2.4. Les revêtements papiers	- 193 -
2.5. Cosmétiques : Soins et hygiène du corps	- 193 -
2.6. Applications médicales	- 194 -
2.7. Electricité / Electronique	- 195 -
2.8. Les détergents et les produits ménagers	- 195 -
2.9. Fluides lubrifiants	- 195 -
3. Détails de la consommation des silicones	- 196 -
4. Le cas particulier des siloxanes cycliques volatils	- 199 -
V. Fin de vie des silicones	- 200 -
1. Démarche	- 200 -
2. Résultats de l'étude	- 203 -
3. Etude comparative	- 205 -
3.1. Données américaines	- 205 -
3.2. Réflexions / comparaison	- 206 -
VI. Bilan et Perspectives	- 207 -

Chapitre 5 : Eléments de synthèse : bilans filières et corrélations

I. Bilans filières	- 208 -
1. Filière de traitement et d'élimination des eaux usées	- 209 -
1.1. Spéciation des silicones « à la source »	- 209 -
1.2. Hypothèses de comportement des silicones lors de leur transport vers la STEP	- 209 -
1.3. Aspects qualitatifs et quantitatifs des COVSi présents	- 209 -
1.3.1. Dans les biogaz	- 209 -
1.3.2. Dans les boues	- 209 -
1.4. Comportement des silicones lors du traitement des eaux usées	- 210 -

1.5.	Comportement des silicones dans les digesteurs de boues de STEP	- 210 -
1.5.1	Influence des conditions de stockage/digestion des boues	- 210 -
1.5.2	Influence des paramètres de fonctionnement des digesteurs	- 211 -
1.6.	Réajustement des résultats concernant la répartition des silicones en STEP	- 211 -
2.	Filière de traitement et d'élimination des déchets solides	- 212 -
2.1.	Spéciation des silicones « à la source »	- 212 -
2.2.	Comportement des silicones lors de la collecte et du transport des OM	- 212 -
2.3.	Comportement des silicones lors du stockage des déchets	- 212 -
2.4.	Teneurs en COVSi des biogaz d'ISDND	- 213 -
II.	Corrélation des résultats	- 214 -

Conclusions et perspectives - 217 -

Références bibliographiques - 220 -

Liste des Figures - 230 -

Liste des Tableaux - 232 -

Annexes - 233 -

Introduction Générale

Ne demande jamais ton chemin à celui qui sait. Tu pourrais ne pas te perdre !

Simone Bernard-Dupré « Mélopée africaine »

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de la valorisation de la biomasse constitue l'une des principales voies mises en place par l'Union Européenne et la France pour participer à la maîtrise des consommations de ressources fossiles et lutter contre le changement climatique.

La biomasse, qui constitue potentiellement la plus abondante et la plus polyvalente des sources primaires d'énergie renouvelable, assure actuellement plus de 10 % des besoins en énergie de la planète et 4 % de ceux de l'Union Européenne. Selon certains *scenarii*, à l'horizon 2030-2050, elle pourrait assurer de 15 à 35 % des besoins énergétiques mondiaux.

En Europe, plusieurs textes ont eu un impact fort sur l'évolution des utilisations de la biomasse. Il s'agit en particulier de la *Directive 2001/77/CE* et du *Plan Biomasse*.

Au sein de la biomasse, les déchets représentent une part relativement importante mais encore peu exploitée : déchets de l'agriculture, part fermentescible des déchets industriels et des ordures ménagères...

Dans le cadre de ces travaux, le **biogaz**, une forme d'énergie renouvelable séculaire, va être étudié.

Il s'agit d'un des produits de la fermentation de la matière organique en absence d'air. Cette production est inévitable dans les décharges et les fosses à lisiers. Elle est maintenant souvent optimisée dans des réacteurs de méthanisation (digesteurs de boues organiques, d'ordures ménagères, de lisiers, ...).

Le méthane, principal constituant du biogaz, est un gaz à fort pouvoir calorifique, mais malheureusement, c'est aussi un puissant gaz à effet de serre.

La bonne gestion du biogaz est un véritable enjeu environnemental et énergétique, directement liée à l'élimination des déchets organiques. C'est pourquoi le traitement « moderne » des déchets, se doit de produire un double effet bénéfique, d'une part sur l'environnement en limitant les pollutions, les nuisances (eaux, sols, odeurs, ...), et en réduisant les émissions de gaz à effet de serre, et d'autre part en économisant les énergies fossiles par la production (ou la restitution) d'énergie.

La **conversion énergétique du biogaz** va être au centre de ces travaux. Dans ce domaine, la France possède une grande marge de progression, elle se situe dans le peloton de queue des pays européens en termes de production d'énergie par habitant, à partir du biogaz.

Actuellement, la valorisation « moteur » du biogaz, en particulier pour produire de l'électricité, souffre de la présence de certains contaminants. Parmi ceux-ci, certaines familles chimiques, comme celles des organo-halogénés ou des sulfures (en particulier d'hydrogène H₂S) sont bien connues. L'analyse de ces gaz traces est fiable et leur épuration maîtrisée.

En revanche, les composés siliciés (dénommés **COVSi** pour **Composés Organiques Volatils Siliciés**) sont encore mal connus et leurs traitements ne sont pas optimisés. Ces composés conduisent à des dépôts très abrasifs au sein des moteurs de valorisation. Cette problématique des COVSi constitue un véritable verrou technologique et scientifique pour la valorisation du biogaz en électricité. Il s'agit d'une réelle menace pour la pérennité économique de cette filière.

Etant donné la faiblesse de l'état de l'art et des connaissances dans le domaine, il a été décidé de mettre en œuvre une démarche expérimentale très ouverte, incluant des approches microscopiques au laboratoire et

macroscopiques sur le terrain. Les biogaz de fermentation issus de la dégradation des déchets en Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND) et du traitement des eaux usées lors de la digestion des boues de STation d'EPuration (STEP) ont été les principaux biogaz étudiés.

Quatre objectifs majeurs ont été poursuivis. Il s'agit :

- de comprendre et de différencier les *mécanismes bio-physico-chimiques à l'origine de la formation des COVSi* dans les biogaz de fermentation ;
- de mettre au point une *méthode de terrain permettant de fiabiliser l'échantillonnage et l'analyse des COVSi dans les biogaz* ;
- de quantifier les teneurs en COVSi *de biogaz issus de différentes filières de traitement des déchets* afin de les comparer de façon pertinente ;
- de dresser un *bilan prospectif de la production et de la consommation* des produits siliconés associés à la présence des COVSi dans les biogaz.

Afin de satisfaire ces objectifs, ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq chapitres.

☞ Lors du *premier chapitre*, une revue bibliographique est présentée. Elle est elle-même scindée en quatre parties. La première partie est dédiée aux biogaz et à leurs modes de valorisations. Une deuxième partie est consacrée aux silicones à l'origine de la présence des COVSi dans les biogaz. La troisième partie concerne spécifiquement l'analyse des COVSi dans les biogaz et dans les boues de STEP. Enfin, la dernière partie aborde, de façon succincte, la façon dont peuvent être épurés des COVSi dans les biogaz.

☞ Le *deuxième chapitre* est consacré à l'étude des mécanismes bio-physico-chimiques à l'origine de la dégradation des silicones conduisant à la formation des COVSi dans les biogaz. Il ne s'agit pas d'une étude pointue de la chimie des silicones. L'objectif est de comprendre comment les COVSi sont formés *in situ* dans les alvéoles d'ISDND et dans les digesteurs de boues de STEP. Pour ce faire, ce chapitre est découpé en quatre parties distinctes qui étudient les phénomènes de dégradation bio-physico-chimique d'huiles de silicone et de produits siliconés commerciaux.

☞ En parallèle de ces démarches menées en laboratoire, des analyses sur des sites industriels ont été conduites. Le *troisième chapitre* sera principalement consacré aux résultats de ces investigations de terrain. Les teneurs en COVSi dans les biogaz de STEP et d'ISDND ainsi que les teneurs en Si « Organique » dans les boues de STEP ont été rassemblées et comparées.

☞ Le *quatrième chapitre* est dédié à une étude de la consommation des silicones en France et en Europe. Cette enquête socio-économique est développée en vue de fournir des éléments chiffrés sur les tonnages de silicones, par secteur de consommation et par filière d'élimination de déchets.

☞ Pour conclure, le *cinquième chapitre* est une brève synthèse de l'ensemble des données acquises lors de ces travaux. Les résultats expérimentaux de laboratoire sont corrélés à l'ensemble des données de terrain et des données socio-économiques détaillées lors du quatrième chapitre. Cette mise en synergie de l'ensemble des informations permet de réfléchir à l'avenir de la filière de valorisation des biogaz, eu égard à la présence pénalisante des COVSi et à son évolution.

Chapitre 1 :

Synthèse Bibliographique

Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin !

Erwin Chargaff

A la découverte de la science

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire



I.	Introduction	- 3 -
II.	Le biogaz	- 4 -
1.	Un peu d'Histoire...	- 4 -
2.	Les principales caractéristiques du biogaz	- 5 -
3.	Formation du biogaz	- 8 -
4.	Les principaux lieux de production des biogaz	- 13 -
5.	Les principaux modes de valorisation énergétique des biogaz	- 21 -
6.	Gisement de biogaz et potentiel valorisable en Europe	- 25 -
7.	Les principaux freins à la valorisation énergétique des biogaz	- 32 -
8.	Les COVSi et la valorisation énergétique des biogaz	- 33 -
III.	Des silicones aux COVSi...	- 37 -
1.	Les polymères de silicone	- 37 -
2.	Etat de l'art sur la dégradation bio-physico-chimique des PDMS	- 50 -
3.	Les possibilités d'entrée des composés siliciés dans l'environnement	- 56 -
4.	Les composés organiques volatils du silicium dans les biogaz	- 59 -
IV.	L'analyse des COVSi	- 61 -
1.	Prélèvement et échantillonnage de matrices contenant des COVSi	- 61 -
2.	Techniques disponibles pour l'analyse des COVSi	- 63 -
3.	Échantillonnage et analyse de COVSi dans des biogaz	- 70 -
4.	Analyse des composés siliciés dans des matrices solides	- 71 -
5.	Biais liés à l'analyse des siloxanes	- 73 -
V.	Traitement des COVSi dans les biogaz	- 76 -
1.	Refroidissement (condensation cryogénique)	- 76 -
2.	Adsorption	- 77 -
4.	Traitement biologique	- 78 -
VI.	Bilan et orientations des travaux de recherche	- 79 -

I. ***INTRODUCTION***

La problématique des COVSi dans les biogaz est peu, voire mal connue actuellement. Ce chapitre est donc consacré dans un premier temps à l'étude de la valorisation des biogaz en Europe et plus particulièrement en France. Dans un second temps, les silicoles à l'origine de la présence des COVSi dans les biogaz seront étudiés. Pour finir, l'analyse des COVSi sera abordée de façon détaillée ainsi que la façon dont ils sont éliminés.

Remarque : Une partie des données regroupées dans ce chapitre provient de bilans réalisés par différents organismes (en particulier : l'ADEME et le baromètre Euroserv'ER). Ces éléments sont à considérer comme une photographie de la situation française et européenne pour une période donnée. Autrement dit, ils permettent de préciser des ordres de grandeur, des tendances plutôt que des valeurs absolues pour l'année 2008.

II. LE BIOGAZ

La présence des Composés Organiques Volatils Siliciés (ou COVSi) dans les biogaz est le cœur de ces travaux. Avant de s'intéresser directement à ces composés, il semble nécessaire de comprendre ce que sont le biogaz et ses filières de production et de valorisation.

La première partie de cette synthèse bibliographique présentera les principales *caractéristiques* des biogaz, les *mécanismes* à l'origine de leur formation ainsi que leurs *lieux* de production. Les principales voies de leurs *valorisations énergétiques* seront également décrites ainsi que les problèmes techniques qui leur sont associés.

1. Un peu d'Histoire...

Le biométhane est un gaz issu d'un processus de décomposition de la matière organique. Il aurait été utilisé dès le 10^{ème} siècle avant notre ère, pour chauffer l'eau du bain en Assyrie [Harris]. Le premier à avoir évoqué, de façon précise, son existence fut Shirley en 1667. Il est alors connu sous le nom de « gaz des marais », en raison de sa présence en abondance dans le fond des eaux stagnantes. Un siècle plus tard, en 1776, A. Volta, durant une promenade, observe également que du gaz est libéré d'un étang. Après une série d'expériences, il met en évidence que le "gaz des marais" est inflammable. En 1787, A. Lavoisier le nomme « gas hydrogenium carbonatum » [Moletta-Verstraete'08]. Le terme de « méthane » est proposé en 1865 et confirmé en 1892 lors d'un congrès international de nomenclature chimique [Wolfé '93].

En 1884, U. Gayon, élève de Louis Pasteur, déclare lors de la présentation de ses travaux que ce gaz issu de la fermentation est une source utilisable d'énergie pour le chauffage et l'éclairage.

Par la suite, la formation de ce gaz est mise en évidence en de nombreux endroits (stockage d'ordures, de déjections animales, *etc.*) et son origine attribuée à une activité microbienne intense. Dans la première moitié du XX^{ème} siècle, différentes techniques de fermentation sont étudiées et optimisées. L'influence de la nature de la matière organique, de la faune microbienne et de la température sur les fermentations est mise en évidence. La première grande installation produisant du méthane en Europe voit alors le jour à Exeter en Grande-Bretagne. Elle permet l'éclairage des rues de la ville.

En Chine, Monsieur Guorui met au point un des premiers fermenteurs commercialisable. Sa contenance dépasse 8 m³. Il fonde en 1920 une société d'éclairage au biogaz, la "Santou Guorui Biogas Lamp Company". La première monographie sur le biogaz, appelée la "Chinese Guorui Biogas Digester Practical Lecture Notes", a été publiée en 1935.

Enfin, les développements modernes de la méthanisation sont issus des travaux d'Imhoff sur les boues urbaines et de Ducellier sur les rejets d'élevages. Dans les années 1950 à 1960, les stations d'épuration ont permis de réaliser de grandes avancées dans le domaine de la méthanisation contrôlée des boues.

Désormais, l'accent est mis sur l'optimisation de la production de biogaz et sa valorisation.

La production d'une énergie renouvelable et locale, la restitution de la matière organique au sol et la lutte contre l'effet de serre en utilisant le biogaz produit, sont actuellement au cœur de toutes les préoccupations.

2. Les principales caractéristiques du biogaz

« Le biogaz est un gaz combustible, mélange de dioxyde de carbone (CO₂) et de méthane (CH₄), qui provient de la dégradation des matières organiques mortes, végétales ou animales, dans un milieu en raréfaction d'air (dit « fermentation anaérobie »). Cette fermentation est le résultat d'une activité microbienne naturelle ou contrôlée. C'est également un gaz riche en méthane, mais qui comporte des éléments difficiles à traiter » [Miquel-Poignant '99].

Le méthane est un gaz à effet de serre 21 fois plus puissant que le CO₂, c'est pourquoi la formation de ce gaz doit être bien connue et maîtrisée [Murphy *et al.* '04], [Komiya *et al.* '06].

2.1. La composition caractéristique du biogaz

Selon le type de matière organique dégradée et la technique utilisée, les proportions de dioxyde de carbone et de méthane varient. En moyenne, le biogaz comporte (sur gaz sec) de 30 à 60 % de CH₄ et 20 à 50 % de CO₂.

Plus la teneur en méthane est élevée plus la qualité du biogaz est importante énergétiquement. D'autre part, la qualité du biogaz produit dépend des contaminants rencontrés et de leurs teneurs.

La Figure 1 illustre l'indice de qualité qui est imputé au biogaz en fonction des composés qui le constituent. Les principaux gaz gênants extraits avec le biogaz sont tous retrouvés à l'état de trace. Les composés perturbateurs les plus fréquemment retrouvés sont : H₂S, H₂, des mercaptans, des HAPs, des hydrocarbures aliphatiques, des halogénés, et des **siloxanes**... [Chiriac '04]. Une épuration de ces composés est très souvent nécessaire préalablement à la valorisation énergétique du biogaz. Le traitement épuratoire est plus ou moins poussé en fonction du type de valorisation déployée.

Composés	Teneur moyenne en % vol	Qualité du biogaz			
		Haute	Moyenne	Faible	Médiocre
CH ₄	30-60	↑			
CO ₂	20-50		↑		
N ₂	< 10		↑		
O ₂	< 2		↑		
H ₂	Traces		↑		
CO	Traces		↑		
Composés soufrés (H ₂ S, mercaptans)	Traces		↑		
NH ₃	Traces		↑		
Hydrocarbures	Traces		↑		
Composés organo-halogénés	Traces		↑		
COVSi	Traces		↑		
H ₂ O	Saturation		↑		
Particules	Traces		↑		

Figure 1 : Qualité du biogaz en fonction de sa composition.

Les biogaz de décharges peuvent contenir jusqu'à 200 composés traces [Schweigkofler-Niessner '01], [Jaffrin *et al.* '03]. La concentration totale de ces composés néfastes peut être de l'ordre de 2000 mg.Nm⁻³, soit 0,15 % du volume pour certains gaz de décharge. Ces composés sont, pour la majeure partie, facilement

éliminés. Seule l'élimination des **Composés Organiques Volatils Siliciés (COVSi)** n'est pas résolue. Les COVSi sont probablement les contaminants des biogaz les plus pénalisants à ce jour. C'est pourquoi, tout au long de cette synthèse bibliographique, la façon dont ils mettent en péril la filière de valorisation énergétique des biogaz sera démontrée.

2.2. Le principal atout du biogaz : un PCI important

Le méthane est la partie la plus intéressante du biogaz. Il est à l'origine de l'utilisation du biogaz comme source d'énergie.

Un mètre cube de biogaz avec une teneur de 50 % en méthane équivaut à 0,5 litre de mazout. La Figure 2 illustre quelques équivalences en énergie primaire et secondaire d'un biogaz contenant 50 % de méthane.

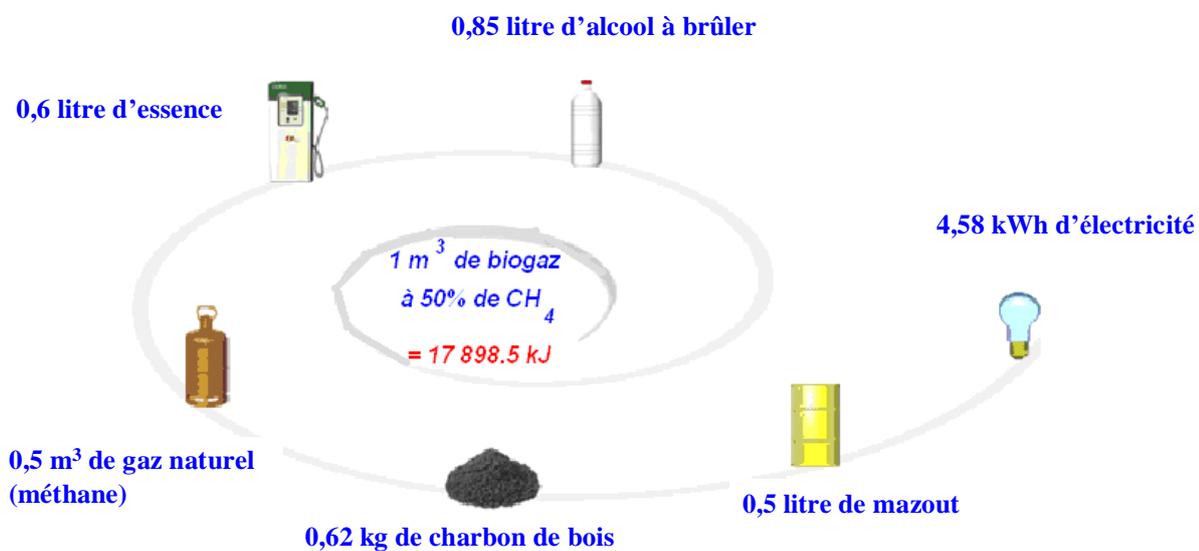


Figure 2 : Equivalence énergétique d'un mètre cube de biogaz (avec une teneur en méthane de 50 %) d'après www.methanisation.info.

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de ce dernier avec la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Le *PCI* est le *Pouvoir Calorifique Inférieur*, il correspond à la réaction de combustion avec formation d'eau à l'état gazeux.

Le PCI du biogaz est proportionnel à sa teneur en méthane [Hédouit '87]. Il se situe par conséquent entre $10,74 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ et $25,06 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ pour une teneur en méthane comprise entre 30 et 70 % [Christensen *et al.* '96], [Stegmann '96]. Le PCI d'un biogaz de bonne qualité (environ 70 % méthane) peut être comparé aux valeurs des PCI du gaz naturel et du gaz de ville. Les données correspondant à chacun de ces combustibles sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison des PCI en MJ.Nm^{-3} du gaz naturel, du gaz de ville et du biogaz.

	Gaz Naturel : méthane	Gaz : butane	Biogaz : à 70 % méthane
PCI	36,1	16,1	21,5

Le pouvoir calorifique du biogaz est supérieur à celui du butane (gaz en bouteille) lorsqu'il contient plus de 50 % de méthane. La comparaison des PCI de ces différents gaz démontre que le biogaz a un potentiel énergétique intéressant [La Farge '95].

Ne pas valoriser le biogaz issu de la méthanisation de déchets organiques équivaudrait à gaspiller une source d'énergie potentielle et à augmenter de façon anthropique les gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

2.3. Nature des substrats et des procédés de production

Tout d'abord, il est à noter que dans ce paragraphe il sera fait référence « **aux** biogaz » plutôt qu'« **au** biogaz ».

La composition des biogaz varie en fonction des substrats et des procédés de production employés.

Divers procédés conduisent à la production des biogaz : en **ISDND** (Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux) avec ou sans aspiration et en **digesteurs** (boues de Stations d'EPuration, lisiers...).

Une *grande diversité de substrats* conduit à la formation de biogaz : les déjections animales, la fraction organique des ordures ménagères, les effluents agro-alimentaires et les boues de stations d'épuration [Poulléau '02].

Le Tableau 2 permet de mettre en relief l'influence évidente de la nature des substrats disponibles à la biodégradation sur la qualité des biogaz, ainsi que celles des procédés mis en jeu.

Tableau 2 : Composition caractéristique des biogaz en fonction : des substrats et des procédés de production [ADEME'99].

	Lieu de production et principaux substrats	ISDND d'Ordures ménagères (environ 80 %)		ISDND d'Ordures ménagères et déchets industriels (50 %-50 %)	Ordures ménagères gérées en digesteur	Boues de STEP	Lisiers de bovins ou d'ovins	Distillerie
		Procédé mis en œuvre	Production naturelle sans aspiration	Production forcée avec aspiration	Production forcée avec aspiration	Digesteurs		
Composés majoritaires (% vol)	CH ₄	50-58	30-35	25-45	50-60	60-75	60-75	68
	CO ₂	25-34	22-33	14-29	38-34	33-19	33-19	26
	N ₂	18-2	26-6	49-17	5-0	1-0	1-0	-
	O ₂	1-0	8-2	8-5	1-0	>0,5	>0,5	-
	H ₂ O (à 30°C)	4	4	4	6	6	6	8
	Total % vol	100	100	100	100	100	100	100
Composés minoritaires (mg.Nm ⁻³)	H ₂ S	20-50	5-20	100-900	100-900	1 000-4 000	300-10 000	400
	NH ₃	-	-	-	-	-	50-100	-
	Aromatiques	2	1	0-200	0-200	-	-	-
	Organochlorés / Organofluorés	0-200	0-100	100-800	100-800	-	-	-

D'après ce récapitulatif, les biogaz dont la fraction en méthane est la plus importante sont ceux provenant de la digestion de boues de STEP et des effluents agricoles. En outre, ces substrats induisent des concentrations élevées d'H₂S dans les biogaz. Les boues issues des industries de distillerie conduisent à la formation de biogaz également caractérisés par de fortes teneurs en méthane (68 %). Ensuite, le type de procédé de production influence la teneur en méthane des biogaz ainsi que les conditions d'aspiration (forcée ou naturelle). L'aspiration des biogaz conduit à des teneurs en CH₄ moins élevées. Par contre, le traitement des ordures ménagères en digesteurs dans lesquels les réactions de dégradation sont mieux contrôlées, aboutit à la formation de biogaz plus intéressants (teneur en méthane) que lors d'un traitement en ISDND.

3. Formation du biogaz

Les réactions biologiques mises en jeu lors de la méthanisation sont, la plupart du temps, décrites en deux phases distinctes : une phase **aérobie** et une phase **anaérobie** (elle-même décomposée en quatre sous-étapes).

Le processus de croissance microbienne est un processus endergonique*. La méthanogénèse est le processus microbiologique au cours duquel des réactions d'oxydation de composés organiques, engendrant l'énergie requise par les microorganismes, sont couplées à des réactions de réduction aboutissant à la production de méthane (CH_4).

Trois catégories de microorganismes sont globalement impliquées dans ces processus :

- Les bactéries hydrolytiques et fermentatives.
- Les bactéries acétogènes.
- Les bactéries méthanogènes.

Ces microorganismes constituent un écosystème équilibré afin que l'essentiel des produits de chaque réaction puisse être utilisé par les réactions suivantes, et ainsi conduire à la formation de méthane. Leur diversité est immense et elle commence à être mieux appréhendée grâce aux progrès de la biologie moléculaire [Godon-Moletta '98].

La dégradation anaérobie de la matière organique est illustrée de façon simplifiée par la Figure 3, qui décrit les étapes majeures du processus.

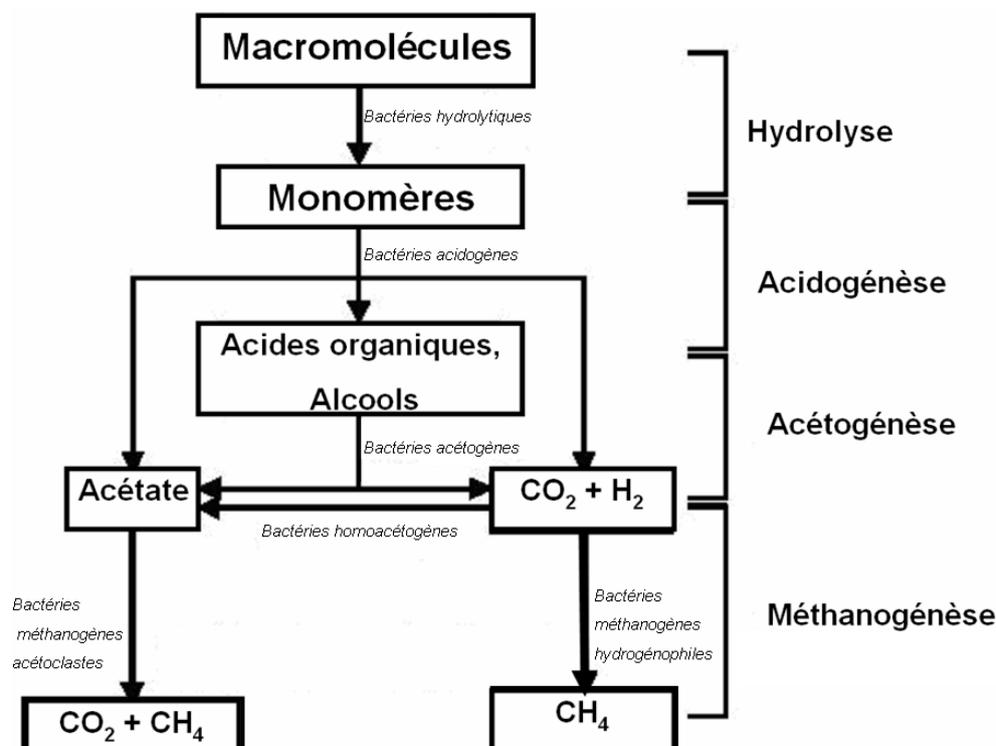


Figure 3 : Principales voies métaboliques et nature des populations microbiennes intervenant lors de la digestion anaérobie d'après [Gourdon '87].

* Réaction endergonique : Réaction interne à la cellule demandant de l'énergie.

3.1 Première phase aérobie

Cette phase de dégradation aérobie prend place dès la mise en décharge des déchets ou leurs dépôts en digesteur [Aran '01], [Delineau-Boudka '00]. Sa durée correspond au temps de consommation de l'oxygène présent au sein du milieu. L'énergie libérée au cours de cette phase est utilisée pour l'accroissement exponentiel des microorganismes (Loi de Monod).

Cette étape est importante car elle élimine la totalité de l'oxygène contenu dans les déchets, l'O₂ étant toxique pour les organismes strictement anaérobies qui interviennent dans la suite du processus [Lanini *et al.* '97], [Lanini '98], [Aguilar *et al.* '99].

3.2 Deuxième phase anaérobie

Cette phase est la plus importante de l'ensemble du processus qui aboutit à la formation de méthane. Elle est caractérisée par quatre sous-étapes successives, qui vont être détaillées :

3.2.1 Première étape : Hydrolyse

L'étape d'hydrolyse correspond à la dégradation des composés particuliers. Elle met en jeu divers microorganismes hydrolytiques anaérobies, stricts ou facultatifs, mésophiles ou thermophiles [Degremont '89], [Archer-Kirsop '90].

Ce consortium de bactéries hydrolytiques aboutit à la formation de composés organiques simples. Les chaînes lipidiques complexes, les chaînes polypeptidiques et les polysaccharides sont respectivement découpés en acides gras, en acides aminés et en mono/disaccharides. Dans les digesteurs, l'étape d'hydrolyse est assurée essentiellement par des bactéries qui sont en compétition pour l'utilisation des nutriments et des sources de carbone [Thiele '91]. La décomposition est réalisée par des enzymes exocellulaires et peut devenir l'étape limitante dans le cas de composés difficilement hydrolysables tels que la cellulose, l'amidon ou les graisses. En effet, les vitesses d'hydrolyse des différents composés sont variables d'un substrat à l'autre [Moletta '93].

Les principales espèces qui sont impliquées dans cette étape d'hydrolyse sont celles des genres *Clostridium*, *Bacillus*, *Ruminococcus*, *Enterobacteroides*, *Propionibacterium* et *Butivibrio* [McInerney '88].

3.2.2 Deuxième et troisième étapes : Acidogénèse et Acétogénèse

La phase d'acidogénèse fait suite à l'étape d'hydrolyse. Elle permet d'aboutir à la dégradation des produits intermédiaires et à la formation de différents composés tels que les acides organiques, les acides gras volatils (AGV), les alcools, l'hydrogène, le dioxyde de carbone...

Ensuite, lors de l'étape d'acétogénèse les AGV sont transformés en acide acétique. Les bactéries acétogènes oxyderont ces substrats (surtout des acides propioniques, butyriques et de l'éthanol) avec formation d'hydrogène, de dioxyde de carbone et de divers acétates.

Deux groupes de bactéries acétogènes sont à distinguer :

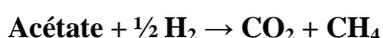
- *Les bactéries productrices obligées d'hydrogène*, anaérobies strictes, sont également appelées OHPA (« Obligate Hydrogen Producing Acetogens »). Elles sont capables de produire de l'acétate et de l' H_2 à partir des métabolites réduits issus de l'acidogénèse tels que le propionate et le butyrate. L'hydrogène, inévitablement produit par les bactéries acétogènes, est systématiquement transféré vers des bactéries utilisatrices d' H_2 . Ce processus de transfert évite l'inhibition de l'acétogénèse par accumulation d' H_2 dans le milieu [Delbes *et al.* '01]. Ces bactéries ont des taux de croissance rapide (μ_{max}^* de l'ordre de 1 h^{-1}) [Bitton '94]. L'équilibre des interactions microbiennes (en particulier les interactions concernant le transfert d'hydrogène entre espèces) est un facteur clé pour la stabilité de l'écosystème entier. Si la pression partielle en hydrogène est trop élevée, la réaction d'oxydation est thermodynamiquement impossible (réaction endergonique). Par conséquent, la croissance de la flore acétogène et l'utilisation du substrat dépendent strictement de l'élimination de l'hydrogène ($p_{H_2} < 10^{-4}\text{ atm}$) du milieu par les microorganismes méthaniques voire les bactéries sulfato-réductrices (en présence de sulfate). Cette association syntrophique avec des bactéries méthanogènes hydrogénophiles permet de rendre les réactions exergoniques [Delbes '00].
- Les bactéries acétogènes non syntrophes, dont le métabolisme est majoritairement orienté vers la production d'acétate se développent dans les milieux riches en dioxyde de carbone. Les bactéries « homo-acétogènes » font partie de ce groupe, elles utilisent l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour produire de l'acétate. Elles n'entrent pas en compétition pour l'hydrogène avec les Archaea méthanogènes hydrogénéotrophes et sont présentes en quantités beaucoup plus faibles dans les biotopes anaérobies.

Ces deux étapes sont représentées par l'activité de trois groupes bactériens : les homoacétogènes des genres *Clostridium*, *Acetobacterium*, *Sporomusa*, *Acetogenium*, *Acetoanaerobicum*, *Pelobacter Butyribacterium*, *Eubacterium* etc, les syntrophes des genres *Syntrophobacter*, *Syntrophomonas*, *Syntrophus* et les sulfato-réductrices des genres *Desulfovibrio*, *Desulfobacter*, *Desulfotomaculum*, *Desulfomonas* [Tschech *et al.* '86], [Guyot '90], [Thiele '91], [Wu *et al.* '91].

3.2.3 Quatrième étape : Méthanogénèse

La méthanogénèse est l'étape finale et spécifique de la fermentation méthanique où l'acétate, l'hydrogène et le dioxyde de carbone sont transformés en méthane. Elle est réalisée par des microorganismes très spécialisés qui appartiennent tous au groupe des Archaeobactéries†. D'après certains auteurs, la méthanogénèse serait assurée par 83 espèces [Garcia *et al.* '00]

Elles utilisent deux grandes voies de formation du méthane. Premièrement, *la voie acétoclastique* où l'acétate est transformé en méthane selon la réaction ci-dessous :

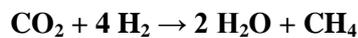


* μ_{max} = taux de croissance bactérien. La croissance bactérienne est l'accroissement ordonné de tous les composants d'un ensemble de bactéries. Elle aboutit à l'augmentation du nombre de bactéries. Elle est caractérisée par six phases (latence, accélération, exponentielle, ralentissement, maximale stationnaire et déclin). Lors de la phase de croissance exponentielle le taux de croissance atteint un maximum (μ_{max}). Cette phase dure tant que la vitesse de croissance est constante.

† Les Archaea, troisième domaine du monde vivant, ont été mises en évidence en 1977 par le biais des ARN ribosomiques [Woese *et al.* '90]. Les archaea sont toujours associées aux procaryotes, car il s'agit de cellules sans noyau, très diverses aussi bien en morphologie qu'en physiologie. En plus de leurs séquences de gènes codant pour les ARN ribosomiques, elles se distinguent des deux autres règnes de part de nombreux points concernant la structure et la chimie de la paroi, la structure des lipides membranaires [Van de Vossenberg *et al.* '98] et certaines voies métaboliques [Barnes *et al.* '96].

Dans ce cas, l'acétate est principalement métabolisé par les bactéries méthanogènes acétoclastes des genres *Methanosaeta* (ou *Methanothrix*) et *Methanosarcina* [Morgan *et al.*'91]. Ces bactéries synthétisent du méthane à l'aide de processus enzymatiques complexes. Elles sont regroupées sous le genre des *Methanobacterium*, parmi elles : les *Methanobacillus*, les *Methanococcus*, et les *Methanosarcina*.

Ensuite, **la voie hydrogénophile** peut conduire à la formation de méthane, selon la réaction ci-dessous :



Les bactéries méthanogènes hydrogénophiles les plus représentées sont celles des genres *Methanobacterium*, *Methanococcus* (Figure 4), *Methanobrevibacter*.



Methanococcus janaschii



Methanosarcina acetivorans

Figure 4 : Photographies de bactéries méthanogènes au microscope électronique.
(Source : <http://www.textbookofbacteriology.net/procaryotes.html>).

D'autres réactions existent à partir de différents composés comme le méthanol, l'acide formique, la méthylamine ou encore le diméthylsulfure.

En outre, la mise en place de conditions physico-chimiques très précises est nécessaire pour que les réactions puissent avoir lieu. Le potentiel d'oxydo-réduction par rapport à l'électrode normale à hydrogène (Eh) du milieu doit être très bas (-300 mV) pour garantir la croissance bactérienne.

Les réactions ont généralement lieu en régime mésophile (30-40°C) ou thermophile (45-60°C), dans une gamme de pH comprise entre 6 et 8 avec un optimum entre 6,5 et 7,2.

De plus, les Archaeobactéries méthanogènes ont des besoins en oligo-éléments particuliers comme le fer, le molybdène, le nickel, le magnésium, le cobalt, le cuivre, le tungstène et le sélénium [Delbès '00], [Trably '02].

Enfin, la pression partielle d'hydrogène doit rester en dessous de 10^{-4} atm en phase gazeuse. En effet, la réduction du CO_2 en CH_4 nécessite un minimum d'hydrogène pour être exergonique. D'ailleurs, il existe une niche énergétique correspondant à une association de ces microorganismes. Les énergies libres de Gibbs des réactions ayant lieu pendant l'étape de méthanogénèse, sont illustrées sur la Figure 5. La niche méthanogène délimitée par les valeurs de l'énergie libre de ces réactions en fonction de la pression partielle en hydrogène est très favorable à la production de méthane. Les groupes 1, 2 et 3 (Figure 5) correspondent à l'acétogénèse du propionate, du butyrate et de l'éthanol alors que 4 et 5 désignent la méthanogénèse de H_2/CO_2 et de l'acétate. Au sein de ce domaine, l'ensemble des réactions 1, 2, 3, 4 et 5 possède un $\Delta G^\circ < 0$ selon la pression d'hydrogène. Cette niche énergétique est mise en évidence sur la Figure 5 par un triangle noir.

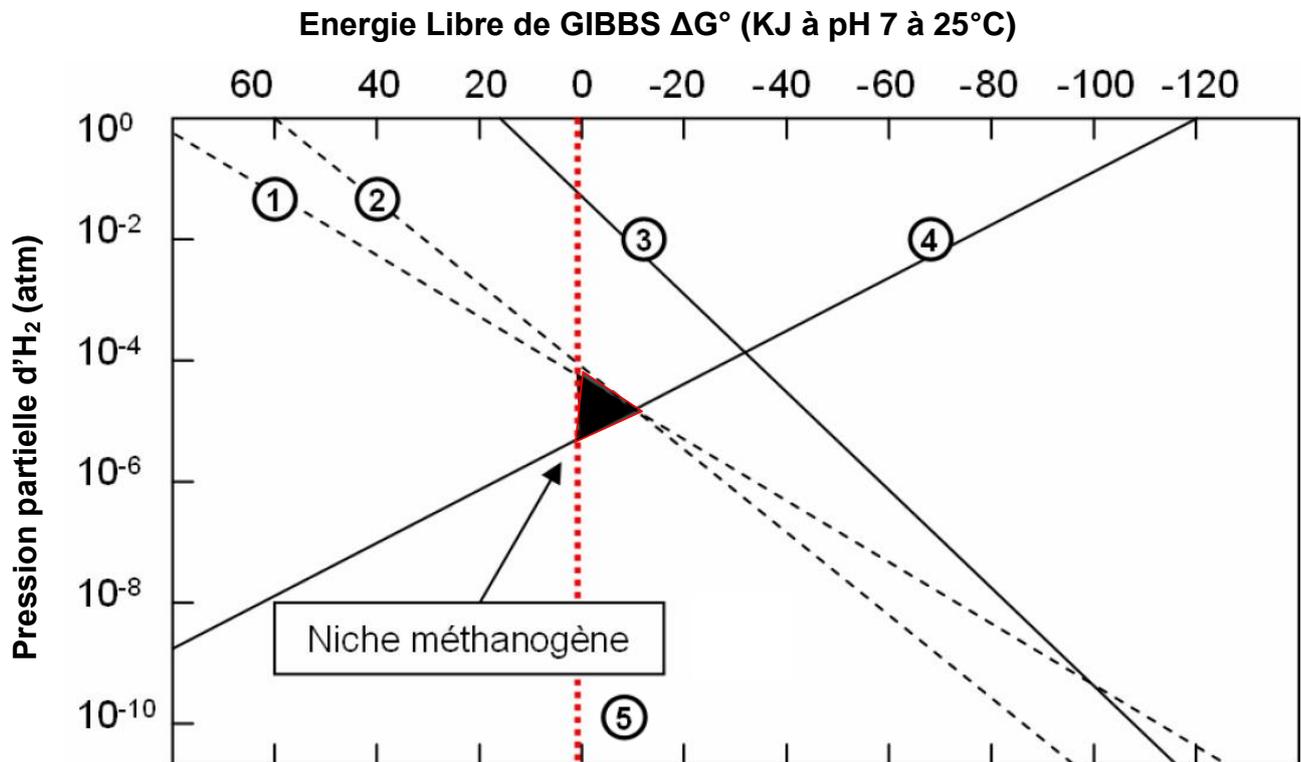


Figure 5 : Diagramme thermodynamique des réactions participant à la dégradation anaérobie (d'après Cresson '06).

Les cinétiques de croissance de ces bactéries sont très différentes et de nombreuses interactions sont possibles. Ainsi, la croissance de la flore productrice de méthane dépend de celle des bactéries des phases précédentes.

En résumé, un des points les plus sensibles de la dégradation anaérobie porte sur le devenir de l'hydrogène. En effet, les bactéries utilisatrices d'hydrogène sont fondamentales pour assurer l'équilibre du système. De cet équilibre dépend le bon fonctionnement du système et par conséquent la production de méthane. L'équilibre du système est également soumis à la présence d'oxygène qui inhibe le développement des bactéries méthanogènes.

4. Les principaux lieux de production des biogaz

Le développement de la digestion anaérobie des déchets en Europe a tout d'abord été motivé par la réduction de la charge organique et du volume des déchets. L'exploitation de la biomasse à des fins énergétiques a été promue par une prise de conscience environnementale de la population et une politique incitative menée par l'Europe.

Le livre blanc européen sur les énergies renouvelables, ainsi que les politiques menées par la plupart des pays en Europe, témoignent désormais de cette volonté.

Les réactions de digestion anaérobie, qui ont été décrites précédemment, se déroulent dans tous les endroits où sont stockés et accumulés des déchets organiques, totalement, ou partiellement privés d'apport en oxygène. Les stations d'épuration des eaux usées, les décharges d'ordures ménagères (contrôlées ou non) et les méthaniseurs sont les principaux lieux qui vont nous intéresser et qui vont être détaillés.

4.1. Les stations d'épuration des eaux usées (STEP)

Quotidiennement, des quantités d'eau importantes sont consommées pour des usages domestiques ainsi qu'industriels. Les ménages européens consomment environ 150 litres d'eau domestique par jour et par personne, selon l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques [OCDE]. L'eau consommée par un foyer européen est approximativement répartie de la façon suivante (Figure 6) :

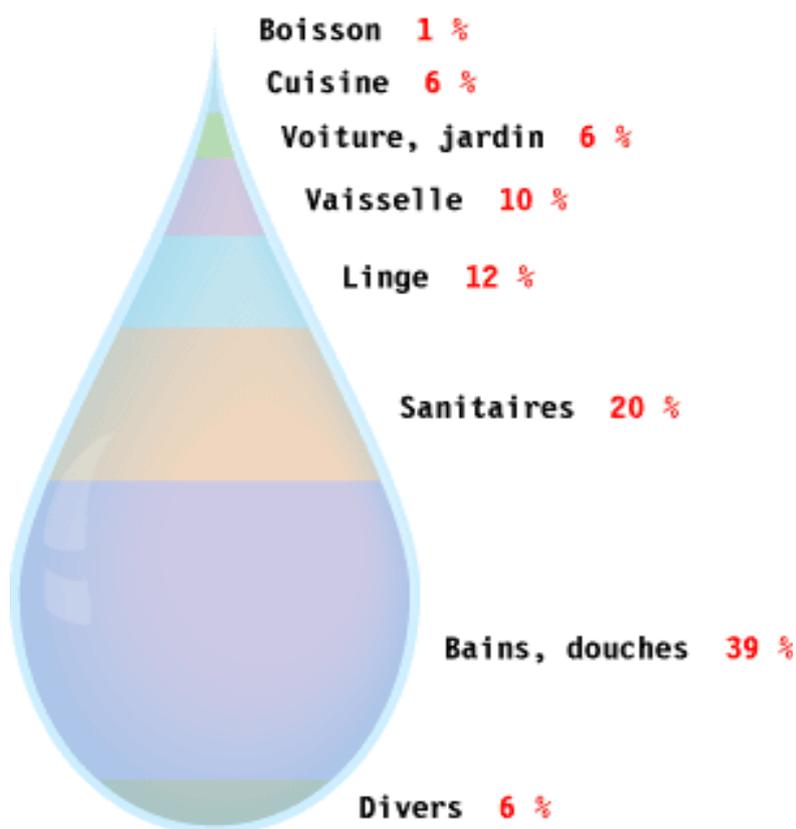


Figure 6: Répartition de la consommation d'eau, par usage, d'un foyer européen (Source : www.arehn.asso.fr).

Uniquement 7 %, de l'eau consommée, est dévolue à l'alimentation, le reste est utilisé pour le nettoyage et toutes les applications de la vie quotidienne (dans un pays développé).

En outre, la consommation d'eau industrielle par habitant est estimée à 250 litres par jour dans les pays européens.

Les eaux domestiques (Eaux Résiduaires Urbaines : ERU) et industrielles (Eaux Résiduaires Industrielles : ERI) sont acheminées pour la majorité d'entre elles à l'une des 16 000 stations d'épuration des eaux usées existant en France.

Le traitement de l'eau est résumé, de façon simplifiée, par le schéma de la Figure 7.

Les principales étapes communément réalisées lors de l'épuration des eaux en STEP sont principalement :

- des prétraitements physiques ;
- une décantation ;
- des traitements secondaires ;
- une clarification.

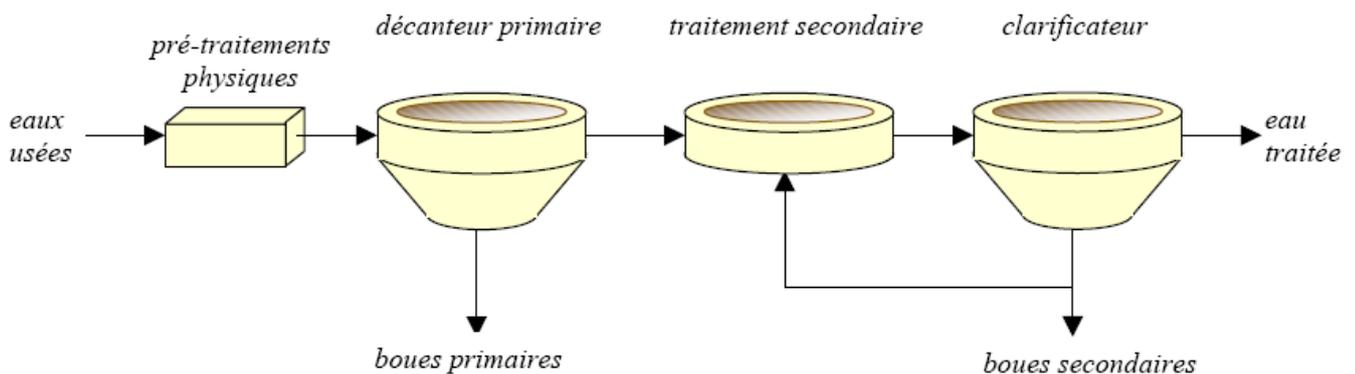


Figure 7 : Schéma simplifié du traitement des eaux en STEP d'après [Degrémont '89].

Lors de cette épuration, la pollution présente dans les eaux usées est concentrée vers une autre phase : les boues [Paul *et al.* '99]. Ces dernières sont classées suivant leurs états physiques et le niveau de traitement dans lequel elles ont été produites [OTV '97].

La Figure 8 illustre les quantités d'eaux usées produites en France, dans les secteurs domestiques et industriels, ainsi que la production de boues qui en résultent.

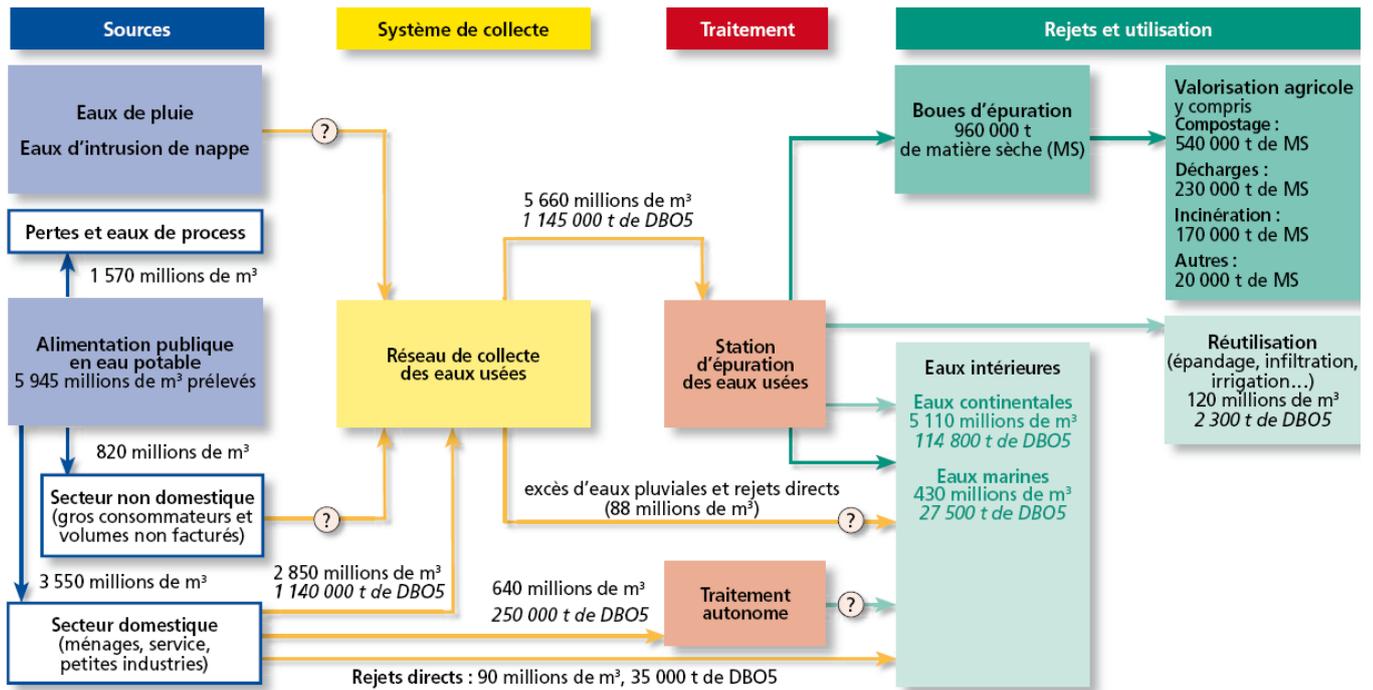


Figure 8: Répartition de la consommation d'eau et de la production de boues en France (Source : Ifen Enquête « Eau »2001).

La production de boues qui atteignait 1 million de tonnes en 2001, est en constante augmentation (+54 % entre 1997 et 2005). Plusieurs lois et directives imposent aux gestionnaires le recours aux filières de valorisation des boues, car la mise en décharge n'est réglementairement autorisée que si la valorisation est strictement impossible dans les conditions techniques et économiques du moment [Camacho - Prévost '08].

Une enquête réalisée par l'Institut français de l'environnement [Ifen '07], rapporte qu'en 2004, 44 % des boues évacuées ont donné matière à une utilisation agricole (contre 50 % en 2001 et 61 % en 1998), 16 % ont été compostées (contre 6 % en 2001 et 2 % en 1998), 17 % ont été incinérées et 21 % mises en décharge.

La Figure 9 illustre la répartition de l'utilisation des boues de STEP pour chacune des vingt deux régions françaises.

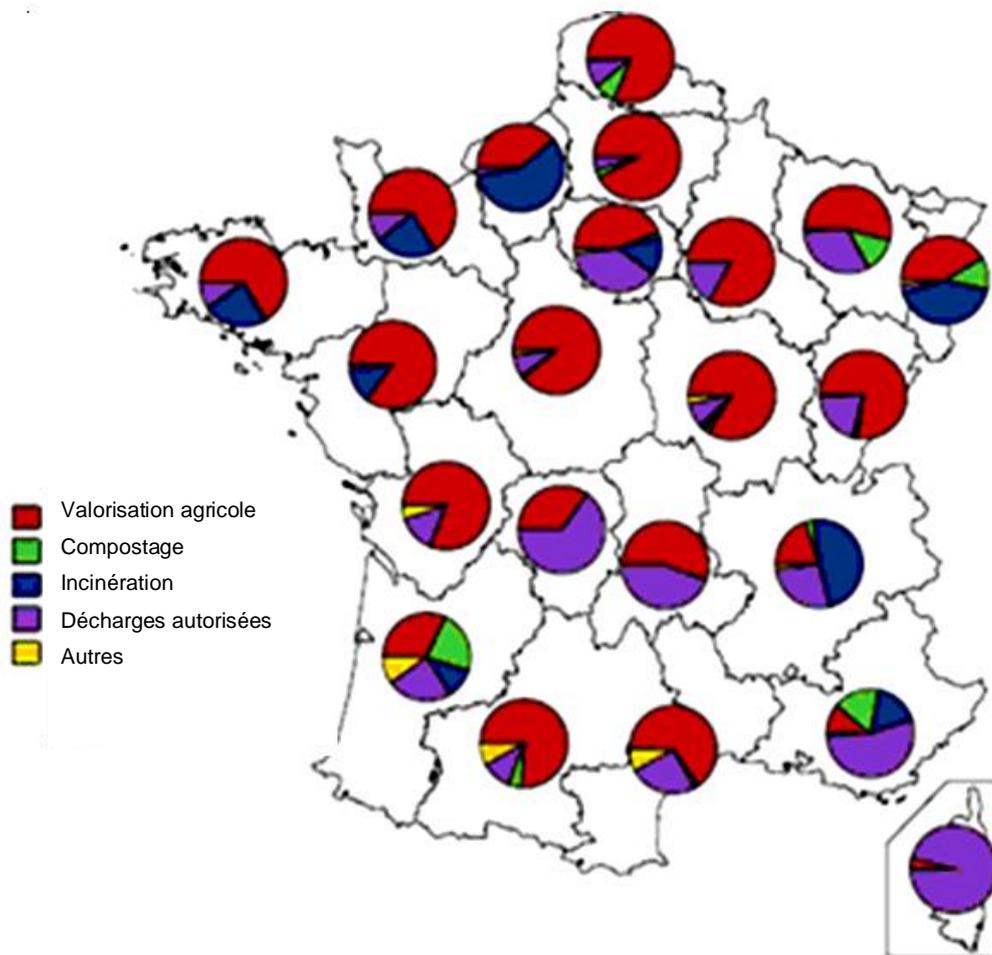


Figure 9: Utilisation des boues de STEP par région en France (Source : Ifen Enquête « Eau » 2001).

La valorisation par épandage des boues de STEP en agriculture est la pratique la plus répandue en France (14 régions sur 22) et en Europe. Cette utilisation agricole est très réglementée (décret du 8 décembre 1997 et arrêté du 8 janvier 1998). La législation impose des traitements, fixe des limites quant à la concentration maximale de certains polluants (métaux lourds par exemple) et interdit ou limite l'épandage sur certaines cultures [Gomez-Palacios *et al.* '02].

Parallèlement, il faut souligner que la méthanisation des boues est très souvent mise en œuvre. Elle est utilisée depuis plus d'un siècle, car elle facilite le traitement des boues quelle que soit leur destination finale : valorisation agronomique, incinération ou enfouissement en installation de stockage [Suh- Rousseaux '02]. La méthanisation des boues conduit à la formation de biogaz, généralement valorisé par production de chaleur (les modes de valorisation du biogaz seront détaillés dans un paragraphe spécifique p - 21 -).

4.2. Les Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND)

En 2004, selon l'ADEME, chaque Français a produit 353 kg de déchet (Figure 10).

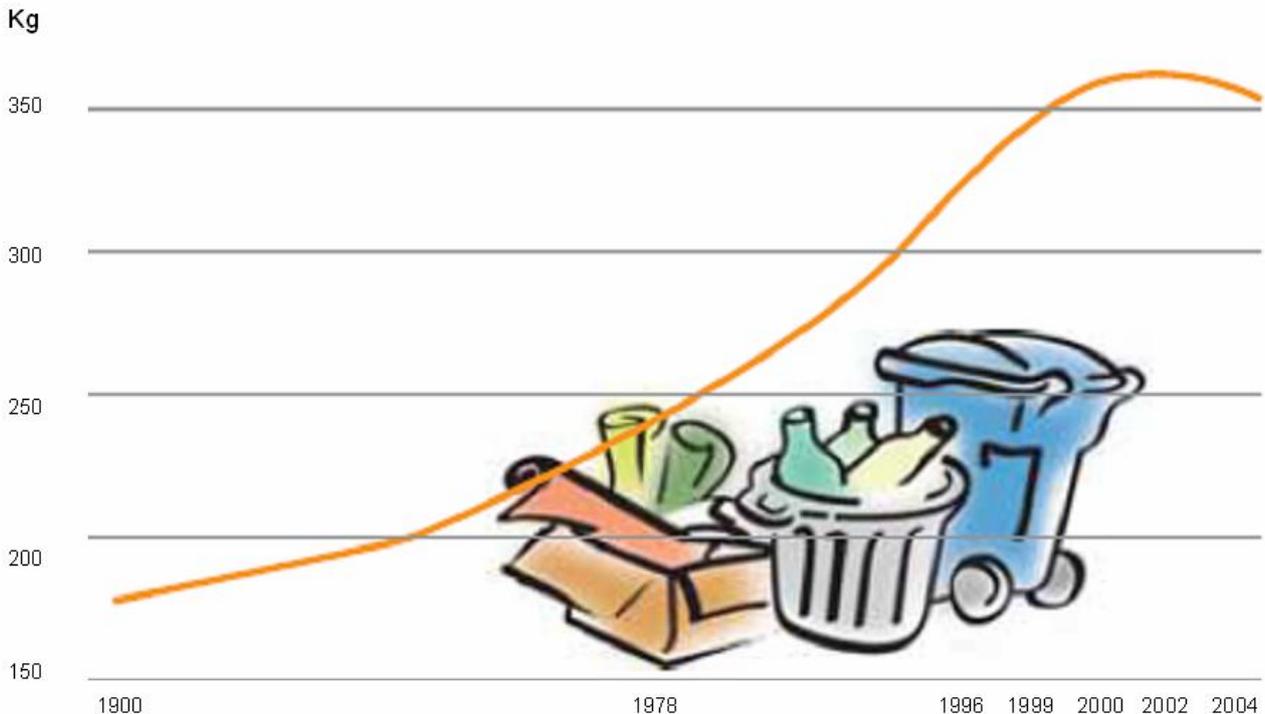


Figure 10: Evolution de la production des ordures ménagères, de 1990 à 2004 [ADEME '06].

Les ISDND sont un des principaux lieux où la digestion anaérobie des déchets s'établit de façon naturelle, compte-tenu de leur confinement [ADEME '01].

Les ISDND concernées par la production de biogaz sont les ISDND de classe II. Des estimations indiquent qu'en moyenne une tonne d'ordures ménagères génère 120 à 150 m³ de biogaz lors de sa dégradation [AND International '04].

Depuis quelques années, le stockage des déchets évolue progressivement vers un principe de gestion durable et responsable [Williams '98], [Knox *et al.* '00]. De cette impulsion, est née le concept de décharge dite «bioréacteur». Ce dernier est principalement basé sur l'optimisation de la biodégradation anaérobie [Delineau-Boudka '00]. L'accélération de la décomposition et de la stabilisation des déchets peut être optimisée grâce à un apport contrôlé d'humidité (réinjection des lixiviats dans le massif de déchets [Reinhart-Al-Yousfi '96], [Murphy - McKeogh '04]. Cette approche a pour conséquence de réduire la période de post-exploitation [Reinhart - Townsend '98]. De plus ces nouvelles décharges permettent d'avoir une production de biogaz mieux maîtrisée.

Le schéma suivant (Figure 11) illustre les points forts des décharges bioréacteurs : une instrumentation *in situ*, un confinement intégral du site par des membranes, une recirculation des lixiviats dans certains cas, un captage du biogaz produit et une valorisation de ce dernier.

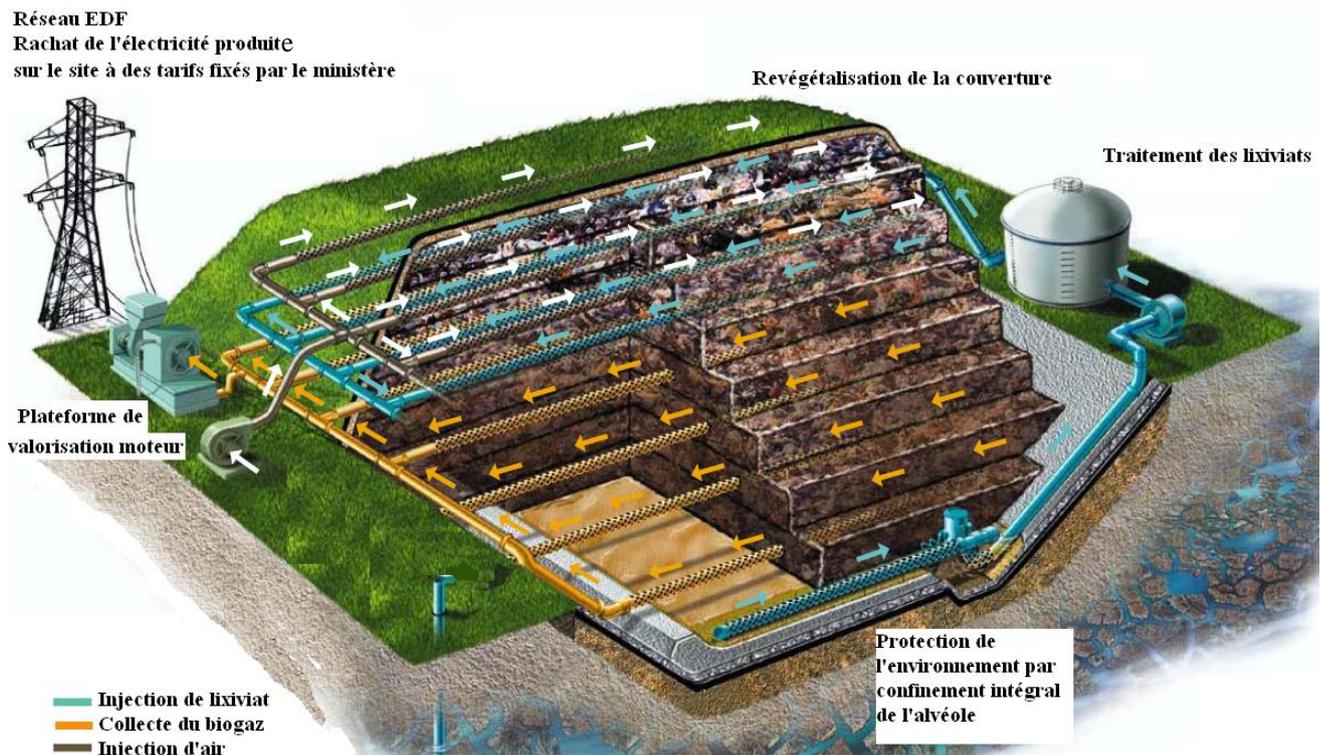


Figure 11: Coupe transversale d'une alvéole d'ISDND de type « bioréacteur » d'après <http://energienouvelable.tripod.com/biomasse.htm>.

Aux Etats-Unis, la décharge "bioréacteur" est mise en place depuis une trentaine d'années. En France, la technique est pour l'instant au stade de développement sur quelques sites industriels.

Il peut raisonnablement être envisagé qu'en France le bioréacteur deviendra le standard à l'avenir, même si les visions à long terme sont différentes selon les prestataires.

Le devenir des ISDND est de toute façon suspendu aux politiques « déchets » en cours et à venir.

4.3. Evolution du traitement des ordures ménagères en France

La loi du 13 juillet 1992 fixait comme objectif impératif, l'arrêt de l'enfouissement de déchets non ultimes à l'échéance du 1^{er} juillet 2002. Ces échéances ont été repoussées plusieurs fois.

Ces dernières années des priorités ont été clairement réaffirmées : réduction de la quantité des déchets, sélection et valorisation [Moletta-Canselle '03].

L'incinération sans récupération d'énergie est devenue marginale : elle représente 3 % du tonnage des déchets éliminés en 2002, contre 12 % en 1993. Parallèlement, l'incinération avec récupération d'énergie est passée de 30 % à 41 % de l'ensemble des quantités traitées sur la même période. Les centres de tri et collecteurs se développent fortement depuis 1997. Il faut noter que le compostage de la fraction fermentescible des ordures ménagères se développe peu, à l'inverse de celui produit à partir des collectes sélectives de déchets verts (jardins, espaces verts publics).

Des essais pilotes ont été menés pour favoriser la technologie de méthanisation des déchets organiques solides (tels que les déchets ménagers et assimilés nommés « biodéchets »). Le gisement des biodéchets est

conséquent (Tableau 3). Il s'agit d'un terme nouveau dans le domaine technique et réglementaire des déchets. Auparavant, en France, il était fait référence aux FFOM (Fractions Fermentescibles des Ordures Ménagères), aux déchets verts ou aux déchets biodégradables. Le **biodéchet** (décrit dans le cadre de la directive sur les biodéchets) est un déchet pouvant faire l'objet d'une décomposition aérobie ou anaérobie, comme les déchets alimentaires, les déchets de jardin, le papier et le carton.

Tableau 3: Proportion des biodéchets dans les ordures ménagères, déchets végétaux et industriels en 2003 [Cayrol '03].

	kg/an/habitant	% biodéchets	Flux annuel indicatif (tonnes)
Ordures ménagères au sens strict (OM)	380 (300-450)	55 % (50-58)	209
Déchets végétaux	80 (45-120)	95 % (90-100)	76
Déchets industriels et commerciaux	100 (50-150)	30 % (20-70)	30
Total (déchets ménagers et assimilés)	560 (380-680)	56 %	315

La prise en compte spécifique de ce type de déchet par les autorités est liée à la volonté de mieux maîtriser leur impact sur l'environnement (préservation des ressources, lutte contre l'effet de serre, sécurité alimentaire, *etc.*) en cohérence avec la logique de toute la réglementation européenne.

La méthanisation des biodéchets est envisagée en complémentarité avec le stockage en décharge, l'incinération ou en alternative de ces méthodes.

La Figure 12 met en relief les tendances en matière de traitement des déchets en France entre 1993 et 2002.

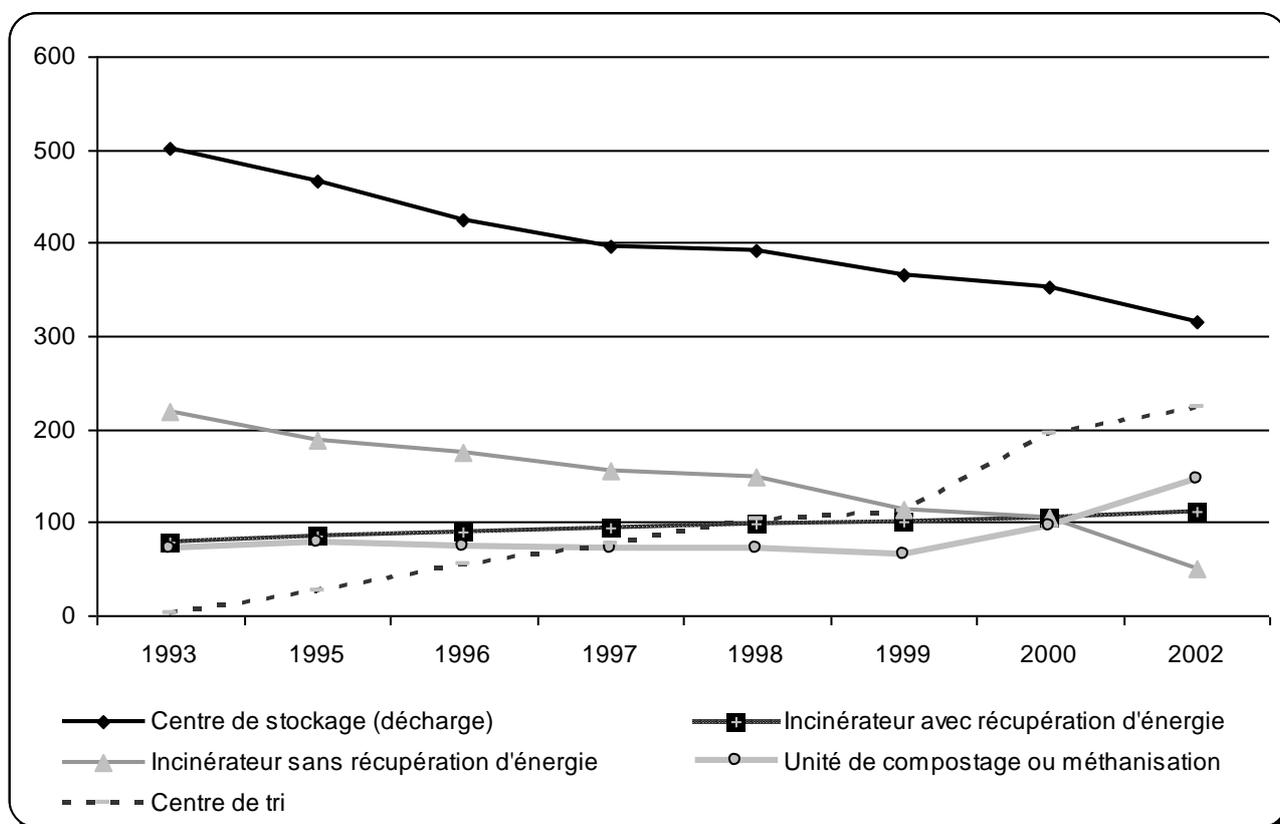


Figure 12: Nombre d'unités de traitement de déchets des ménages (hors centres de stockage de moins de 3000 t/an et centres de traitement des déchets d'entreprises) [Source : ADEME, enquête Itom].

Le nombre d'ISDND diminue alors que le nombre d'unités de méthanisation commence à augmenter. Les petites unités de traitement des déchets, parfois vétustes, laissent place aux installations de plus grande taille respectant les nouvelles normes et permettant la valorisation des déchets (matière et/ou énergie).

La mise en décharge reste encore le mode d'élimination des déchets prépondérant dans la plupart des pays européens. Seuls le Benelux, la Suède, le Danemark, la Norvège ou encore l'Allemagne privilégient d'autres modes de traitement (incinération, compostage, recyclage).

Fin 2002, 78 unités industrielles de méthanisation de déchets ménagers et assimilés fonctionnaient en Europe, pour une capacité de traitement de 2,3 millions de tonnes de déchets par an. La France a été le premier pays à se lancer dans la méthanisation des déchets ménagers (Amiens en 1988), et compte depuis 2002 une unité supplémentaire (procédé VALORGA) à Varennes-Jarcy (91). De nouvelles unités continuent de se créer depuis ces premiers essais.

Il est certain que le potentiel de valorisation du biogaz des ISDND arrivera à son terme dans les trente années à venir. Le biogaz des digesteurs de biodéchets s'imposera sans doute comme une des nouvelles sources de biogaz valorisable [Servais '08].

5. Les principaux modes de valorisation énergétique des biogaz

L'évolution de la politique de gestion des déchets conduit petit à petit à privilégier la valorisation du biogaz dans toutes les installations qui en produisent, à condition que ce soit techniquement et économiquement envisageable [Doorn - Barlaz '95].

5.1. Valorisation thermique

Il s'agit de la voie de valorisation dont la mise en œuvre est la plus simple. La combustion de biogaz en chaudière peut être réalisée jusqu'à des teneurs en méthane proches de 20 %, et à partir de débits de $100 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [AND International '04]. Ce mode de valorisation est bien adapté à une production de chaleur à proximité du gisement de biogaz et pour une consommation locale. Les contraintes techniques sont faibles et il existe des brûleurs spécifiques, adaptés à la combustion de biogaz sous surpression de 300 mbar minimum.

- En **ISDND**, la chaleur produite peut être utilisée directement pour réduire des lixiviats par déshydratation, sécher des boues *etc.*, ou indirectement, après production d'eau chaude ou de vapeur.
- Dans les **stations d'épuration**, il est fréquent qu'une partie de la chaleur produite soit utilisée pour maintenir la température des digesteurs (mésophiles : 35-37°C ou thermophiles : 55-58°C) par réchauffage externe des boues et réintroduction.

Le principal atout de la production directe de chaleur par combustion en brûleur est qu'elle peut intervenir sur des installations existantes, fonctionnant au gaz naturel, avec un minimum d'adaptation. Les contraintes en termes d'épuration du biogaz sont relativement faibles, si ce n'est en ce qui concerne l'hydrogène sulfuré. En présence de vapeur d'eau, ce composé acide est responsable de phénomènes de corrosion et nécessite la protection ou l'adaptation de certains éléments de l'installation (canalisations, brûleur, surpresseur, ...)

5.2. Production d'électricité

Lorsque l'ISDND ou la STEP ne sont pas situées à proximité d'un site industriel, et lorsque les besoins thermiques locaux sont négligeables en regard de l'énergie biogaz disponible, la production d'électricité est intéressante [ADEME '03].

Les gestionnaires de sites, doivent évaluer différents critères comme la production de biogaz, la teneur en méthane, la qualité du biogaz, le coût financier initial... avant d'envisager une valorisation de leur biogaz sous forme d'électricité.

Quatre principales solutions techniques sont proposées pour ce mode de valorisation : chaudière à gaz, moteur à combustion interne, turbine et microturbine à biogaz.

5.2.1. Chaudière à gaz associée à une turbine à vapeur (plus alternateur)

Il s'agit de la voie de production d'électricité qui impose le moins de contraintes techniques. Les conditions de traitement du biogaz sont identiques à celles des chaudières produisant uniquement de la chaleur.

5.2.2. Moteur à combustion interne (plus alternateur)

Cette technique est la plus employée actuellement [Bilcan *et al.* '02]. Les raisons de son succès sont dues à sa compatibilité avec les puissances générées sur les sites, les coûts économiques d'investissement et de maintenance [Bilcan '00].

La valorisation électrogène est principalement développée pour les biogaz issus d'ISDND. Le gisement local de biogaz doit être au moins égal à $500 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (teneur en méthane supérieure à 40 %) pour atteindre la rentabilité économique de l'installation. Les motoristes ont adapté des moteurs à gaz à la combustion de biogaz. Les rendements électriques sont de l'ordre de 25 à 35 %.

Les contraintes, en termes de traitement du biogaz sont importantes [UK '02]. Si aucun traitement épuratoire n'est mis en œuvre, la fréquence des maintenances (vidanges, nettoyage ...) peut être multipliée par deux, ce qui pénalise lourdement les temps de retour sur investissement. Les moteurs (Jenbacher, Waukesha, Deutz pour les plus courants en Europe) ne sont garantis que pour des taux d'impuretés inférieurs à des valeurs « seuils » définies par le constructeur.

Les principales spécifications sont les suivantes : teneur en $\text{H}_2\text{S} < 100 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$, un point de rosée $< 5^\circ\text{C}$ pour la vapeur d'eau, teneur en $\text{O}_2 < 4 \%$, taille des poussières $< 5 \mu\text{m}$. Il existe également des contraintes sur les teneurs en chlore ($50 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$), fluor ($25 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$) et ammoniac ($30 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$).

En ce qui concerne les Composés Organiques Volatils Siliciés (COVSi) ou « siloxanes », il s'agit du cœur même de ces travaux et ils seront étudiés tout au long des chapitres qui composent ce travail.

5.2.3. Turbine à combustion (plus alternateur)

Elles sont constituées d'une chambre dans laquelle le biogaz (déshydraté et compressé entre 4 et 6 bar) est brûlé, suivie d'un étage de décompression des gaz de combustion pour entraîner la turbine (énergie mécanique) qui entraîne l'alternateur (énergie électrique).

Les turbines à combustion (TAC) peuvent fonctionner avec des teneurs en méthane inférieures à 35 %. Ces turbines peuvent supporter des teneurs en H_2S supérieures aux moteurs à combustion interne et ne nécessitent, la plupart du temps, pas de désulfuration [Neilson '98]. En revanche, la présence de produits abrasifs (silice), résultant de l'oxydation des « siloxanes », peut entraîner des dégradations des éléments métalliques en mouvement. Malgré un rendement plus faible que les moteurs, les turbines à combustion sont intéressantes car elles rejettent moins de composés toxiques dans l'atmosphère [Bove-Lunghi '06].

5.2.4. Microturbine à combustion (plus alternateur)

Les microturbines sont des technologies émergentes qui paraissent très intéressantes (puissance de quelques dizaines de kW). Elles permettent d'envisager des productions d'électricité avec des flux de biogaz réduits (quelques dizaines de $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$); les rendements électriques des microturbines à combustion (de l'ordre de 25 %) sont un peu plus faibles que ceux des moteurs. L'intérêt d'associer plusieurs microturbines est d'assurer une modularité de la gestion du biogaz sur un site donné, en cas de fluctuations (saisonniers, par exemple) de la production. Par ailleurs, les microturbines permettent de valoriser un biogaz, même pour des teneurs en méthane inférieures à 35 %.

Il s'agit d'une technologie innovante dont il conviendra de suivre les retours d'expérience.

5.3. **Cogénération : Production d'énergie électrique avec récupération de chaleur**

La récupération de l'énergie thermique de combustion du biogaz en plus de l'énergie mécanique permet d'augmenter très sensiblement les rendements énergétiques [Roubaud-Favrat '05]. Une unité de cogénération utilisant un moteur à gaz peut voir son rendement global atteindre 75 % voire 90 % dans le cas d'une turbine à combustion. Les conditions de traitement des biogaz ne diffèrent pas de celles de la production électrique décrites précédemment.

5.4. **Carburant automobile**

La valorisation du biogaz en carburant automobile est un moyen de valorisation plutôt expérimental. La Suède est un des pays européens à avoir fortement investi dans ce mode de valorisation [Lantz *et al.* '07]. En France, des projets pilotes ont été mis en place à Lille, Sonzay et Chambéry. Jusqu'à présent, il s'agit d'une utilisation restreinte à l'usage de véhicules collectifs types camions poubelles, transport en commun... [ADEME '00]. Pour cette application, la qualité des biogaz utilisés est très contraignante ; ils doivent contenir plus de 96 % de méthane.

5.5. **Introduction dans les réseaux de gaz naturel**

L'introduction de biogaz dans les réseaux de gaz naturel n'est possible qu'après une épuration extrêmement poussée. Des directives suisses [SSIGE '01 et '04] précisent que « lors de l'injection du biogaz dans le réseau de gaz naturel, il convient de s'assurer de son innocuité en termes de perturbation ou de danger vis-à-vis du réseau de gaz naturel ainsi que des appareils raccordés. Il faut notamment garantir un transport continu de gaz conforme aux exigences de qualité du gaz naturel habituellement distribué ».

Or, le biogaz courant ne répond pas à la plupart de ces exigences [ADEME '99]. L'injection dans le réseau présente l'avantage d'être une valorisation totale, qui n'est affectée par aucun rendement de combustion préalable. Toutefois, la chaîne de préparation et les canalisations de raccordement sont des investissements très lourds à mettre en place. L'opération n'est rentable qu'à partir d'un débit de biogaz d'environ $1\ 000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Plusieurs pays injectent le biogaz dans le réseau de gaz naturel : la Suisse, les Pays-Bas et la Suède. En revanche, en Allemagne, ce mode de valorisation a été interdit afin d'éviter tout risque sanitaire lié à la présence de composés organo-halogénés.

5.6. Bilan synthétique

Afin de conclure ce paragraphe, le tableau suivant illustre la façon dont le biogaz est valorisé en France, en fonction de sa provenance.

Tableau 4: Répartition des modes de valorisation des biogaz en fonction de la provenance des biogaz (d'après <http://www.lebiogaz.info/site/033.html>).

	Energie thermique	Energie électrique	Cogénération Usage interne de la chaleur	Cogénération Usage externe de la chaleur	Carburant, Gaz naturel	
STEP urbaines						
STEP industrielles						
ISDND						
Digesteurs agricoles						
Installations centralisées						
Méthanisation						
						Rare
						Occasionnel
						Fréquent
						Majoritaire
						Dominant

Il ressort qu'en STEP l'énergie thermique est la principale voie de valorisation. Par contre, en ISDND, il s'agit de l'énergie électrique. Ces différences sont naturellement liées aux débits de biogaz traités et à la possibilité, ou non, d'utiliser localement l'énergie thermique.

6. Gisement de biogaz et potentiel valorisable en Europe

L'UE et le monde se trouvent à la croisée des chemins concernant leur avenir énergétique. Les changements climatiques, la dépendance croissante à l'égard du pétrole et des autres combustibles fossiles fragilisent nos sociétés et nos économies.

Véritablement située à la charnière des problèmes environnementaux et énergétiques, l'exploitation du biogaz en Europe est devenue un secteur industriel à part entière. Le potentiel européen exploitable est estimé à 18 millions de tep* par an en 2020.

Dans ce cadre, un état des lieux de la valorisation du biogaz en Europe va être dressé. Les données réactualisées sur lesquelles est basée cette synthèse, proviennent du baromètre Eurobserv'ER†. Il s'agit d'un organisme qui surveille, informe et propose des solutions concernant les énergies renouvelables. Le baromètre biogaz permet d'obtenir des données actualisées fiables et de décrire la tendance concernant l'évolution de cette filière. Les dernières données publiées datent de 2006.

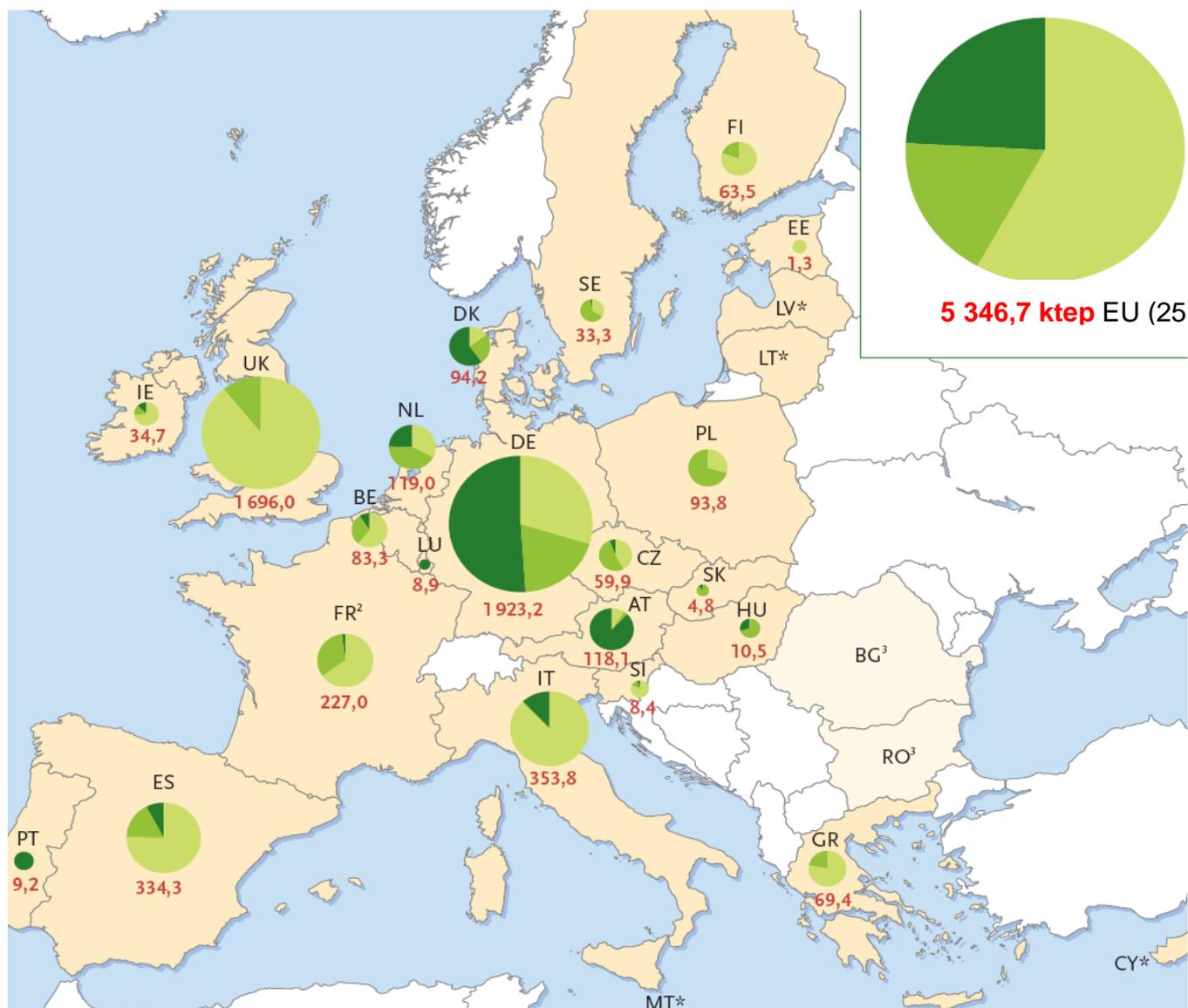
6.1. Production d'énergie primaire en Europe

La production totale d'énergie primaire de biogaz était de 5 346,7 ktep en 2006. Elle est en augmentation de 13,6 % par rapport à 2005.

La représentation de cette production sur une carte de l'Europe permet d'avoir une vision globale de la situation et de mettre en avant les principaux pays producteurs de biogaz (Figure 13).

* tep= tonne équivalent pétrole.

† Données Eurobserv'ER disponibles sur www.energies-renouvelables.org/.



Légende :

**Production d'énergie primaire de biogaz de l'Union Européenne en 2006 (en ktep)
Les chiffres en rouge correspondent à la production totale**

- Biogaz de décharge
- Biogaz de Stations d'Épuration
- Autres biogaz (déchets agricoles, etc.)

* Non représentatif ¹ Estimation ² DOM inclus ³ La Bulgarie et la Roumanie ne font pas partie de l'étude

Figure 13 : Représentation géographique de la production primaire de biogaz en Europe [Euroserv'Er '07].

L'Allemagne et le Royaume-Uni sont de très loin les plus gros producteurs de biogaz en Europe. Les pays qui les suivent sont l'Espagne et l'Italie. La France, quant à elle, se positionne au cinquième rang. L'Allemagne en 2006 devance le Royaume-Uni qui était jusqu'alors le leader incontestable de la filière. Cette augmentation s'explique par la promotion des petites unités de méthanisation agricoles.

La production d'énergie primaire européenne est en constante augmentation depuis les années 2000. La Figure 14 illustre cette évolution, ainsi que les objectifs fixés par le livre blanc* pour 2010 [Commission Européenne '97].

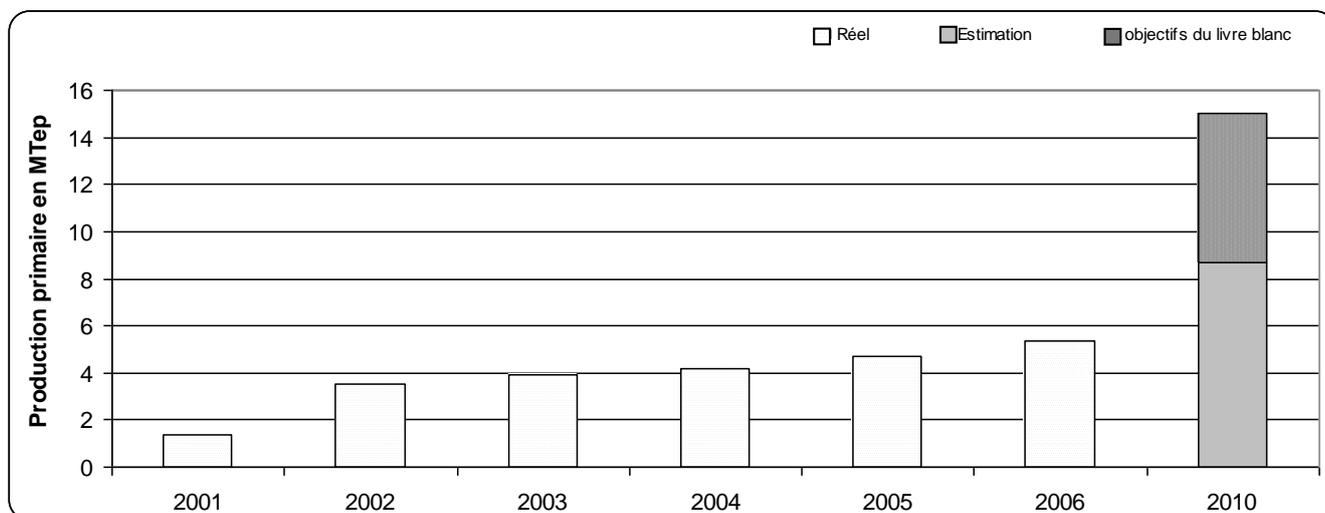


Figure 14: Production d'énergie primaire européenne en Mtep de 2001 à 2006 et les objectifs à atteindre en 2010.

Depuis 2001, la production européenne a été largement triplée. Malgré cette tendance, les objectifs fixés par le livre blanc pour 2010 (15 Mtep) ne seront sans doute pas atteints. Cependant, la production devrait continuer à augmenter pour atteindre environ 8 à 9 Mtep selon certaines estimations.

6.2. Répartition de la production d'énergie primaire en Europe

Les ISDND, les STEP et les exploitations agricoles, (animaliers, *etc.*) sont les principaux lieux de production de biogaz en Europe.

La part la plus importante de la production d'énergie primaire en 2006, qui est de 3,12 Mtep, est issue des ISDND. Elle représente 58 % à elle seule.

La production de biogaz provenant de la méthanisation n'est plus majoritairement représentée par les stations d'épuration. En effet, la catégorie « autres » qui englobe les unités décentralisées de biogaz agricole, les unités de méthanisation des déchets municipaux solides et les unités centralisées de co-digestion, dépasse désormais celle des STEP. Ce phénomène est en partie dû à la montée en puissance du biogaz "à la ferme". L'Allemagne a largement contribué à la promotion de cette production d'origine agricole.

* Le Livre blanc "Énergie pour l'avenir : les sources d'énergie renouvelables" a été publié en 1997 par l'Office des publications officielles des communautés européennes. Il présente une stratégie globale et un plan d'actions communautaires destinée à atteindre un certain nombre d'objectifs.

6.3. Modes de valorisation du biogaz

6.3.1. La valorisation électrique

La production électrique a augmenté de 28,9 % entre 2005 et 2006. Cette production représente désormais 17,3 TWh (soit $17,3 \cdot 10^{12}$ Wh). La part de la cogénération est en forte hausse, elle précède, pour la première fois, l'électricité produite seule. La Figure 15 illustre les productions électriques issues de la valorisation du biogaz de 22 pays européens.

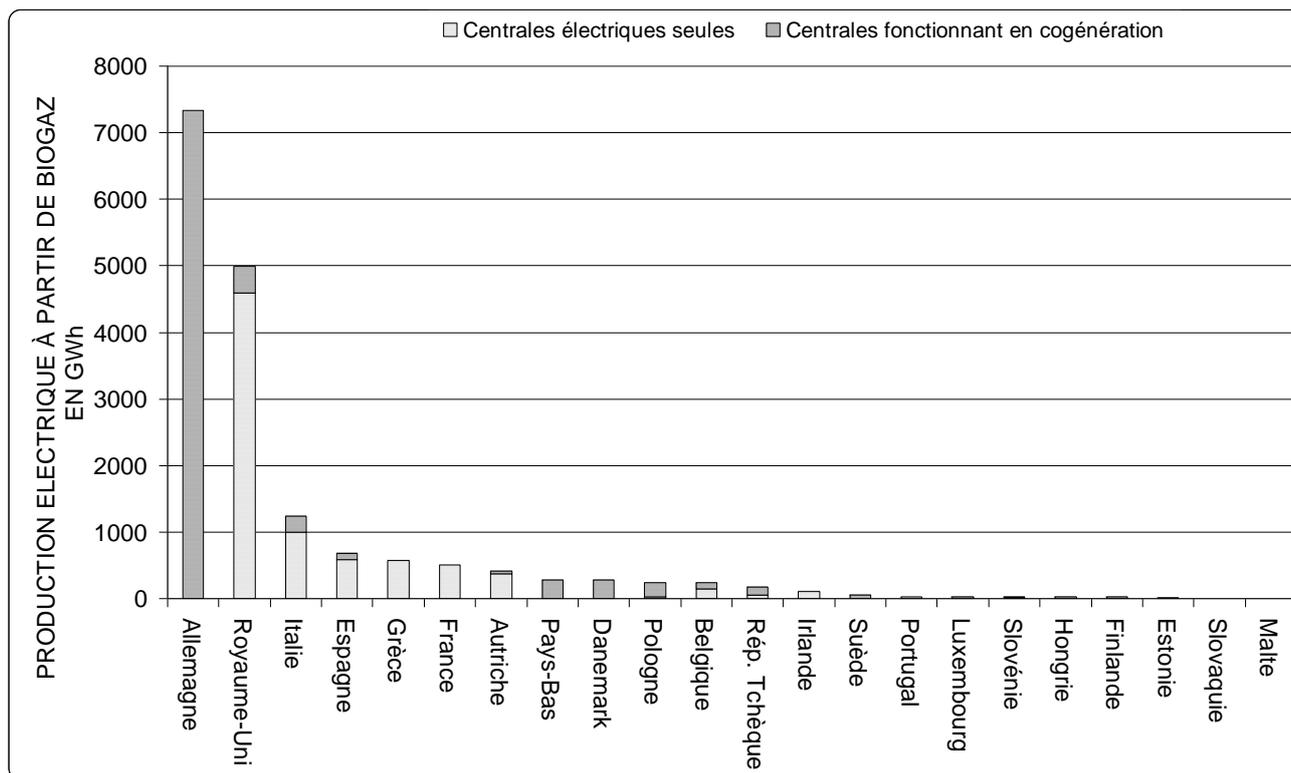


Figure 15: Répartition de la production d'électricité (en GWh) produit à partir du biogaz en Europe en 2006 [Eurobserv'Er '07].

Cette représentation graphique fait ressortir les énormes différences qui existent entre les pays européens. Deux pays, l'Allemagne et le Royaume-Uni, semblent à eux seuls dominer l'ensemble de la production électrique issue de la valorisation du biogaz. L'Allemagne est devenue en 2006 le leader incontestable, avec plus de 7 TWh. Une augmentation de 55,9 % a été réalisée en 2006 par rapport à 2005. Ces résultats sont basés uniquement sur la cogénération, avec un rendement plus intéressant qu'une centrale électrique seule. Les productions de biogaz à la ferme sont à l'origine de ces résultats en hausse. 3 500 unités biogaz ont ainsi été répertoriées en Allemagne à la fin de l'année 2006.

La France, quant à elle, ne se retrouve qu'à la sixième place derrière l'Italie, l'Espagne et la Grèce. La production française n'a augmenté que de 3,2 % entre 2005 et 2006 pour atteindre 227 ktep. La part de cogénération est minime en France, de même qu'en Autriche, Grèce, Espagne, Italie et Royaume Uni.

Le Danemark et les Pays-Bas ont des productions électriques essentiellement accompagnées de cogénération comme en Allemagne.

La Suède a défini le biogaz comme une de ses priorités énergétiques. Ses productions d'électricité (54 GWh en 2006) et de chaleur (20,7 ktep) sont en constant développement.

De façon générale, la production d'électricité n'a cessé de prendre de l'ampleur (+ 50 % entre 2001 et 2006). Malgré cette tendance globale favorable, de nombreux pays européens sont très en deçà de ce qu'il pourrait valoriser.

6.3.2. La valorisation thermique

La valorisation thermique n'a pas subi une hausse aussi importante que la production d'électricité. En effet, la production n'a augmenté que de 1 %, entre 2005 et 2006. L'utilisation de la chaleur issue du biogaz est estimée à 631,1 ktep dans l'Union Européenne en 2006.

La Figure 16 illustre la production de chaleur issue de la valorisation du biogaz de 22 pays de l'UE.

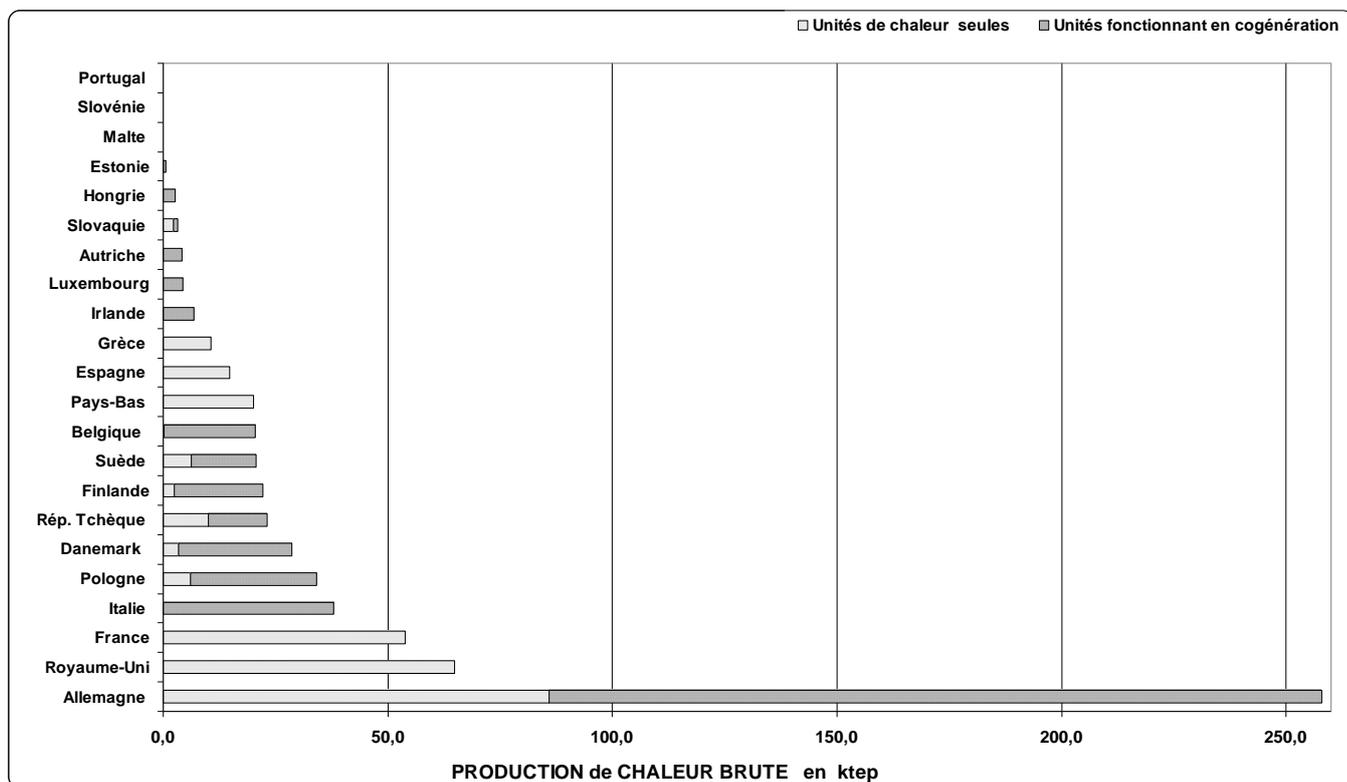


Figure 16: Production de chaleur brute à partir de biogaz dans l'UE en 2006 (en Ktep) [Eurobserv'Er '07].

L'Allemagne est le plus gros producteur de chaleur à partir du biogaz, principalement grâce à la cogénération. La deuxième place est attribuée au Royaume-Uni et cette production représente à peine un cinquième de celle de l'Allemagne. Globalement, il ressort qu'en Europe le biogaz est assez peu valorisé par la voie thermique.

6.4. Valorisation électrique ramenée par habitant

L'ensemble des données brutes qui ont été décrites précédemment ne tenait pas compte du nombre d'habitants de chacun des pays de l'UE. Il est plus intéressant de rapporter la production « d'énergie biogaz » pour 1 000 habitants (Figure 17). Cela permet de visualiser les pays les plus dynamiques dans ce secteur, indépendamment de leur population.

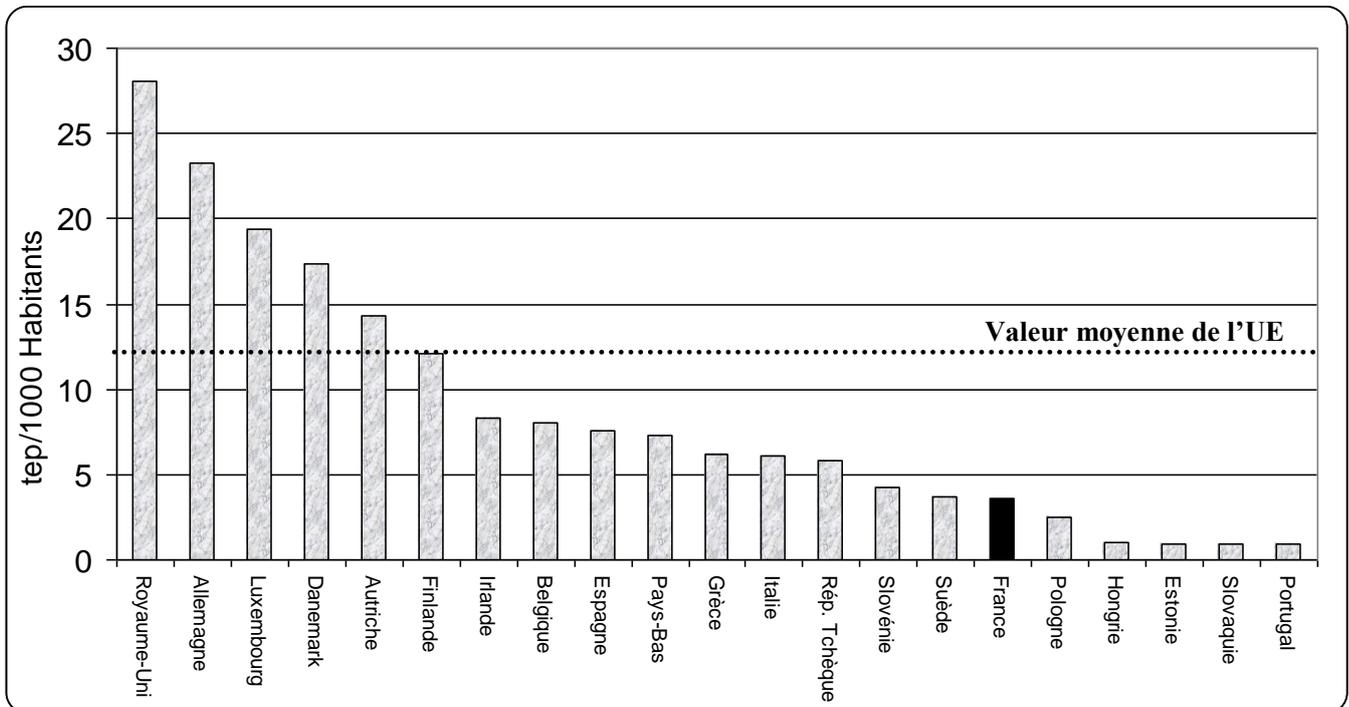


Figure 17: Production d'énergie primaire biogaz par habitant pour les pays de l'UE en 2006 (tep/1000 habitants).

Cette représentation démontre les efforts restants à fournir afin d'arriver à une valorisation optimale du biogaz, *a minima* comme le Royaume Uni ou l'Allemagne. L'ensemble des mesures prises par chaque pays a tout de même permis une augmentation de la production et de la valorisation du biogaz. Cette tendance devrait s'amplifier, à l'avenir.

Lors de la création de l'Europe, des traités concernant les secteurs de l'énergie ont été adoptés : le Traité CECA* en 1951 et le Traité EURATOM† en 1957. Cette politique est restée fondée sur le respect des choix énergétiques de chacun des états membres. De ce fait, l'approvisionnement en énergie ne s'est jamais réalisé de façon harmonieuse. Actuellement, le Conseil Européen tente de mettre en place une politique globale. Les énergies renouvelables seront privilégiées, sur le long terme, notamment avec l'objectif ambitieux de porter à 15 % leur part dans la consommation intérieure d'ici à 2015, et à 25 % d'ici 2020.

* CECA : Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier. Le traité instituant la CECA a été signé à Paris le 18 avril 1951 par la Belgique, la France, l'Italie, la République fédérale d'Allemagne, le Luxembourg et les Pays-Bas. La CECA n'existe plus depuis le 22 juillet 2002.

† EURATOM : Communauté Européenne de l'Energie ATomique.

La comparaison des réglementations relatives à la valorisation du biogaz mises en place au sein de certains pays de l'UE est intéressante. Elle permet de comprendre les raisons qui font que certains pays sont d'excellents producteurs d'électricité issue du biogaz alors que d'autres sont moins performants. Les pays qui mènent à la fois des politiques de préservation de l'environnement et de développement des énergies renouvelables comme l'Allemagne et le Danemark sont à la pointe dans ces secteurs. Dans ces pays, la valorisation du biogaz bénéficie d'un contexte favorable (prix de rachat élevé, mesures fiscales et financières, soutien aux investissements...).

Malgré la dynamique actuelle de la filière globale et les réels efforts réalisés ces dernières années par plusieurs pays membres, les objectifs fixés par le Livre blanc en 1997 (15 Mtep en 2010) risquent de ne pas être atteints selon les données EurObserv'ER (2007), seulement 8,6 Mtep sont prévus pour cette date (Figure 14).

Le contexte énergétique devient de plus en plus favorable au développement de la valorisation du biogaz. Le coût des énergies fossiles et les incertitudes qui subsistent quant à leur pérennité rendent cette filière beaucoup plus attrayante. Toutefois, certains contaminants dans les biogaz mettent en péril l'ensemble de la filière de valorisation des biogaz, en particulier *les COVSi*.

7. Les principaux freins à la valorisation énergétique des biogaz

D'après la littérature, ainsi que les recommandations des motoristes, un grand nombre de composés sont répertoriés pour leurs impacts négatifs lors de la valorisation énergétique des biogaz [Rasi *et al.* '06].

Tout d'abord, la présence d'eau est problématique. Ce premier inconvénient est facilement éliminé par un simple séchage du gaz (refroidissement et condensation de l'eau).

L'élimination des composés soufrés, halogénés, dont les comportements ont été très étudiés, est désormais mieux maîtrisée (Tableau 5).

Tableau 5: Composés organo-halogénés et soufrés dans les biogaz : origine, formation, conséquences et solutions.

Famille	Composés	Origine	Problèmes :		Solutions
			Sanitaires et environnementaux	Moteurs	
Organo - halogénés	Chloro-fluorocarbonés (Fréons, CCl ₂ F ₂)	-Volatilisation directe des déchets solides. -Dépend de leur pression de vapeur dans les conditions de la décharge ou du digesteur.	-Formation de molécules dangereuses: les PCDD [†] et PCDF [‡] , suite à la combustion de certains halogénés	-Corrosion -Oxydation -Acidification des huiles dans les moteurs et/ou dans les fumées	-Adsorption sur charbon actif
	Poly-chlorés du benzène [Rowland -Molina '74]				
	Poly-chlorés de l'éthylène	-Biodégradation*, par des microorganismes anaérobies conduisant à la formation <i>in situ</i> de composés halogénés volatils			
Composés soufrés	Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	-Les mercaptans et l' H ₂ S proviennent de la dégradation d'acides aminés tels que la méthionine, la cystine, la cystéine ou la taurine présents dans les déchets	-H ₂ S : gaz mortel (exposition d'une demi-heure à une concentration de 0,05 %) -Nuisance olfactive : odeur caractéristique dite d'« œuf pourri » (ressentie par l'homme à partir du seuil de 0,13 ppm) [Sienko – Plane '74]	-Attaque corrosive des surfaces métalliques des moteurs -Formation d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) dans les gaz d'échappement	-Réactions sur des « éponges ferrugineuses » -Réaction avec des oxydes de fer -Adsorption sur charbon actif
	Thiols [§]				
	Mercaptans				

Il existe une autre famille de composés dont les comportements sont bien moins connus, et qui sont de plus en plus problématiques : les **Composés Organiques Volatils Siliciés (COVSi)**.

Ils font l'objet d'une attention particulière car ils mettent, à eux seuls, en péril toute la filière de valorisation des biogaz [Dewil *et al.* '05]. Le développement qui suit leur est exclusivement consacré.

* Le trichloréthylène peut subir une déchlorination réductive catalysée par des bactéries anaérobies conduisant à des chlorides vinyloxy volatils [Molten *et al.* '87].

† Polychlorodibenzo-p-dioxines

‡ Polychlorodibenzofuranes

§ Par exemple : méthanethiol, éthanethiol et propanethiol.

8. Les COVSi et la valorisation énergétique des biogaz

La présence des COVSi dans les biogaz est considérée comme un des derniers freins à une valorisation énergétique optimale de cette ressource. Les exploitants de sites qui valorisent leur biogaz en électricité se trouvent dépourvus face aux problèmes induits par la présence de ces composés.

8.1. Origine des COVSi

Les molécules à l'origine des COVSi dans les biogaz sont les silicones [Schweigkofler- Niessner '01]. En effet, les silicones sont présents en quantités non négligeables dans nos déchets, que ce soit dans les déchets solides ou dans les eaux usées. Les COVSi sont le résultat de leur dégradation ou de leur volatilité naturelle. Ils sont susceptibles d'être présents sous différentes formes moléculaires que nous détaillerons par la suite (siloxanes, silanols, silanes, silarènes...) et d'être entraînés avec le biogaz vers les installations de valorisation.

8.2. Mécanismes de formation et nature des dépôts de silice dans les installations de valorisation

Dans les chambres de combustion des moteurs, les COVSi sont soumis à des pressions et des températures élevées de plus de 400°C. Les groupements alkyles et hydroxyles sont oxydés et se transforment en CO₂ et en H₂O au contact de l'O₂. Les radicaux et les ions contenant des atomes de silicium se réarrangent ensuite dans leur structure la plus stable : SiO₂ (Figure 18).

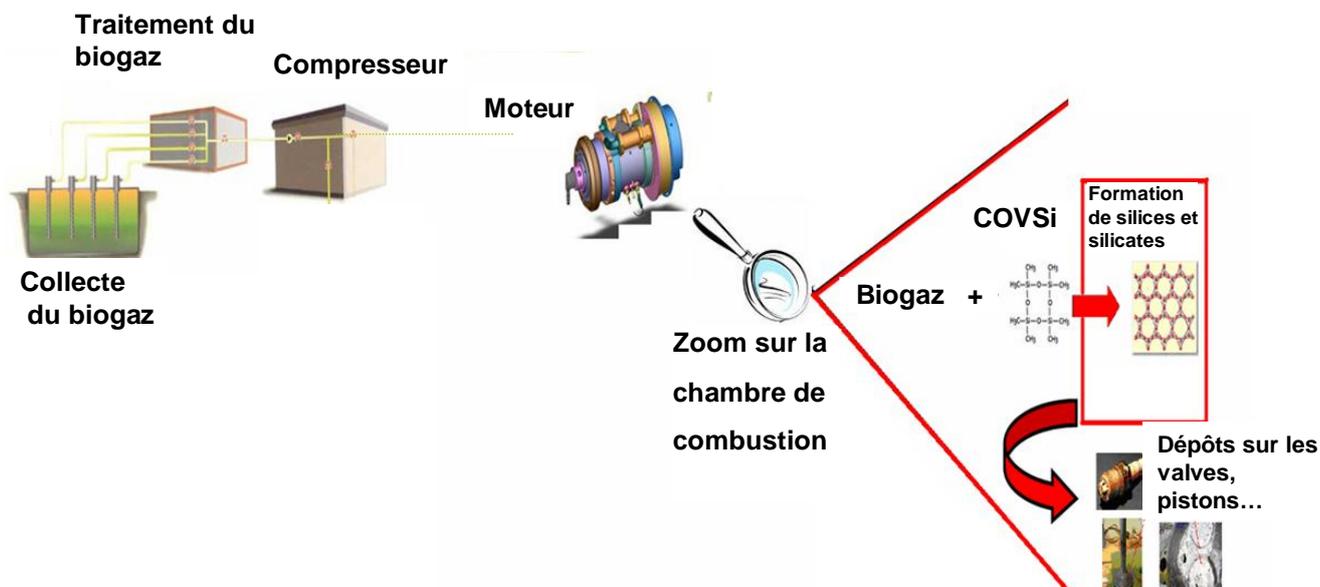


Figure 18: Formation de silice durant la valorisation énergétique des biogaz, zoom sur la chambre de combustion [d'après Siloxa Engineering AG].

Cette présence de SiO_2 est à l'origine des problèmes moteurs les plus graves. Le Tableau 6 regroupe les caractéristiques de dépôts retrouvés dans des moteurs en Allemagne.

Tableau 6: Analyse élémentaire des dépôts retrouvés dans des moteurs fonctionnant au biogaz sur deux sites Allemands (Neuburg et Leonberg) [Hagmann *et al.* '99].

Lieu	Elément	Pourcentage massique (%)
Neuburg, Allemagne	silicium	34
	Oxygène	66
Leonberg, Allemagne	silicium	32
	Oxygène	60
	Aluminium	5
	Calcium	3

Le silicium et l'oxygène sont les composants majoritaires de ces dépôts. Ces derniers présentent des caractéristiques physiques et chimiques similaires à celles du verre, il s'agit en effet de dépôts vitreux très abrasifs [Hagmann *et al.* '99]. L'analyse de ces résidus indique la présence de dioxyde de silicium communément nommée silice (SiO_2), des silicates peuvent également se former avec les éléments apportés par des métaux présents dans les déchets ou qui composent les moteurs et parfois les huiles moteurs (silicates de calcium, silicates d'aluminium...). L'ajout de chaux dans les huiles moteur pourrait favoriser, en particulier, l'apparition de silicates de calcium.

8.3. Conséquences sur les installations

L'altération de la durée de vie des moteurs est, entre autres, le fait des propriétés isolantes de ces dépôts qui empêchent le fonctionnement correct des bougies, entraînant alors une combustion de mauvaise qualité et aboutissant à des performances médiocres du moteur [Niemann *et al.* '97]. De surcroît, les pistons sont bloqués par la présence de ces dépôts et cela peut conduire une destruction totale du moteur.

Les photographies de la Figure 19 illustrent la présence de ces dépôts dans des moteurs de valorisation.

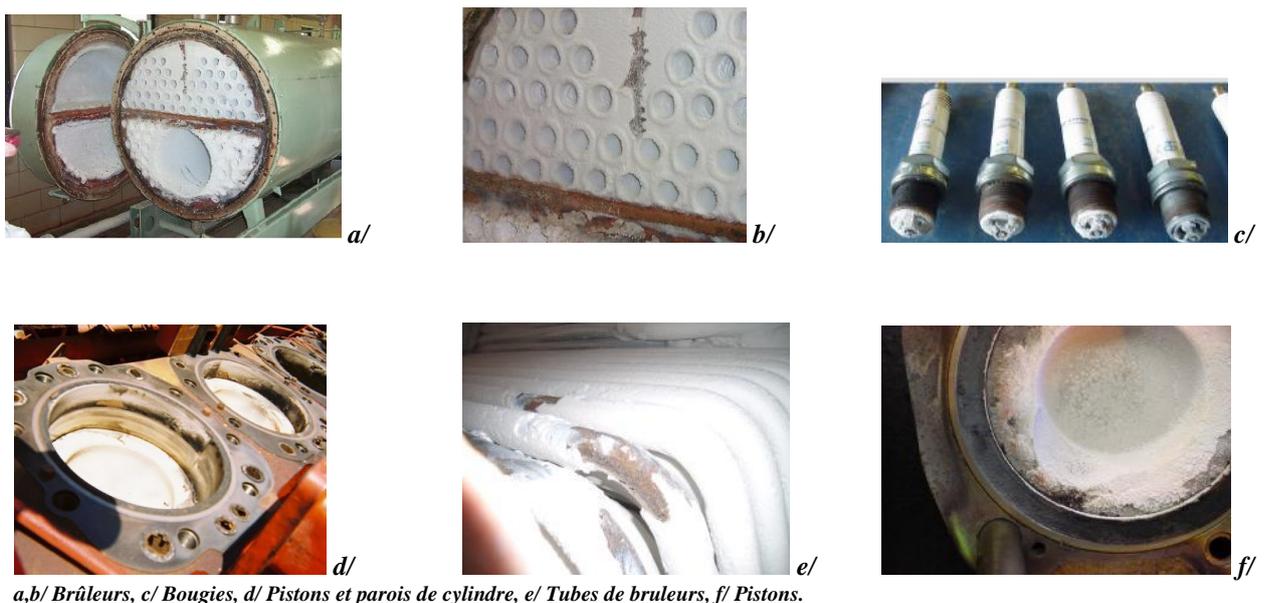


Figure 19: Photographies illustrant la présence de dépôts siliciés sur différentes pièces de moteurs et de turbine de valorisation biogaz (Source : www.appliedfiltertechnology.com).

Les couches de silice épaisses visualisables sur les photographies précédentes sont très difficiles à enlever. Les moteurs nécessitent d'être décapés manuellement c'est-à-dire que les pistons, les têtes de cylindres et les valves sont minutieusement nettoyés pièce par pièce.

De plus, lors de la combustion une partie des composés du silicium sont retrouvés dans les huiles. Généralement, les particules d'oxyde de silicium ne sont pas arrêtées par les filtres à huile car elles ont des tailles inférieures à 1 μm . De ce fait, des renouvellements fréquents des huiles moteurs sont nécessaires, induisant des surcoûts de travail (et financier) notables.

D'autre part, les équipements catalytiques dont sont munis les moteurs souffrent de la présence des COVSi. En effet, les dépôts d'oxyde de silicium qui sont évacués encrassent ces systèmes et empêchent une bonne réduction des oxydes d'azote (NOX). En fait, les oxydes de silicium réagissent avec les sites actifs des systèmes catalytiques et empêchent un fonctionnement normal du système. Les taux d'émission fixés par la réglementation peuvent alors être dépassés.

8.4. Les COVSi du point de vue des motoristes

Les constructeurs de moteurs recommandent donc de suivre l'apparition de ces composés. Malheureusement, aucune méthode standard n'est reconnue pour l'évaluation de leur teneur dans les biogaz.

En outre, le point de vue des motoristes concernant la présence de ces composés dans les biogaz n'est pas encore très clair. Une enquête de l'université de Louvain en Belgique a permis de rassembler les recommandations de six motoristes concernant la présence des COVSi dans les biogaz [Tchouate-Martin '07]. Les appellations ainsi que les valeurs seuils recommandées démontrent le manque de connaissance les concernant.

Tableau 7: Appellations des composés siliciés présents dans les biogaz par six motoristes.

	Motoristes					
	Wärtsila	Glizie	Kraft Wärme	Sokratherm	Turbec	Caterpillar
Appellation des composés contenant du silicium dans les biogaz	siloxanes	non évoqués	silicium	silicium	silicium	silicones
Recommandations	< 5 ppb (vol)	Non évoqués	< 5 mg.Nm ⁻³ de CH ₄	Les dégâts dus au silicium non garantis	< 10 mg.Nm ⁻³ de CH ₄	< 0,56 mg.MJ ⁻¹

La présence des COVSi dans les biogaz ne fait pas l'objet de recommandations harmonieuses dans le monde industriel et c'est également le cas dans le domaine de la recherche scientifique, tant ces composés sont peu connus. Pour exemple marquant, les appellations employées diffèrent énormément d'un constructeur à l'autre : siloxanes, silicones, silicium ...

Leur élimination s'impose d'un point de vue économique principalement. La présence des COVSi dans les biogaz doit être résolue sinon la valorisation électrique du biogaz ne pourra être rentable à l'avenir [Niemann *et al.* '97].

L'énergie est au cœur de toutes les préoccupations. Par exemple, le rapport de la Commission des Nations Unies pour l'environnement en 1987* mettait déjà l'accent sur la nécessité, pour les pays industrialisés, d'adopter un objectif de développement durable, écologiquement et socialement, impliquant nécessairement de nouveaux rapports à l'énergie.

Pour les collectivités, valoriser le biogaz était jusqu'à la fin des années 90 une preuve de leur intérêt pour l'environnement. Désormais, les réalisations ne sont plus seulement des vitrines technologiques mais plutôt des projets techniquement maîtrisés et rentables économiquement. Il semble que d'un problème environnemental une solution énergétique puisse être envisagée.

Dans cette première partie bibliographique, l'utilité et la nécessité de valoriser le biogaz produit en STEP et en ISDND ont été démontrées. Il a également été souligné qu'à l'heure actuelle, la valorisation des biogaz est insuffisante. Cependant, des efforts sont réalisés dans le cadre de la communauté européenne ainsi qu'au niveau national, notamment au travers des différentes réévaluations des tarifs de rachats. Cela permettrait en partie à la filière de valorisation des biogaz de s'ancrer dans les pratiques énergétiques françaises.

Par ailleurs, c'est la présence des COVSi dans les biogaz qui ralentit considérablement leur valorisation électrique et thermique. Les composés siliciés sont très peu connus à ce jour, mais fortement pénalisant pour la filière. Afin que la valorisation des biogaz en électricité joue un rôle à l'avenir, un intérêt doit être porté à ces contaminants. Ainsi, une bonne connaissance des mécanismes de formation des COVSi est nécessaire. L'importance des polymères de silicone à l'origine de leur formation sera mise en valeur dans la partie suivante.

* Connus sous le nom de rapport Bruntland, « Notre avenir à tous ».

III. ***DES SILICONES AUX COVSi...***

Dans cette partie, les composés à l'origine de la présence des COVSi dans les biogaz : les silicones [Hagmann *et al.* '99], vont être examinés. L'intérêt qui va être porté à ces composés se situe à plusieurs niveaux : leurs propriétés, leurs caractéristiques et leurs modes de dégradation.

Concernant ce point de la synthèse bibliographique, il est intéressant de souligner que la recherche académique déploie peu de moyens concernant l'étude du devenir de ces polymères dans l'environnement. 80 % des publications proviennent de centres de recherche privés, principalement Dow Corning, le leader mondial sur le marché des silicones.

1. Les polymères de silicone

L'objectif de ce paragraphe est de décrire les silicones, de façon à mieux connaître leurs caractéristiques et leurs comportements. En effet, tout au long de cette étude les propriétés de ces composés permettront de mieux appréhender leurs comportements en fin de vie, notamment la présence de leurs sous-produits de dégradation.

Avant tout, une mise au point linguistique sur l'appellation des silicones doit être réalisée afin d'éviter de nombreuses incompréhensions. En effet, des confusions lexicales sont souvent retrouvées dans la littérature. Le **terme silicone au genre masculin** représente les polymères de silicones de façon générale alors que le **terme silicone au féminin** correspond à la matière silicone commercialisée (par exemple des prothèses en silicone).

D'après les professionnels de l'industrie des silicones le terme silicone est employé dans tous les cas au masculin. De ce fait, pour simplifier la lecture de ces travaux le genre masculin a été adopté dans le cadre de ces travaux.

En outre, le terme silicone est employé de manière très large et parfois de façon inappropriée dans les publications scientifiques. Ainsi, le terme « **silicon** » **en anglais signifie silicium en français** et conduit souvent à des confusions avec le terme générique de « silicone ».

Enfin, lors de cette étude tous les composés organiques volatils du silicium retrouvés dans les biogaz seront décrits par le terme **COVSi**.

1.1. Le silicium en quelques mots

Dès 1787, Lavoisier a soupçonné l'existence du silicium. En 1823, il est clairement identifié par le chimiste suédois Berzelius. Il est ensuite classé dans la colonne IVa du tableau périodique par Mendeleïev. L'origine du nom silicium vient du mot latin "silicis" signifiant "silex".

Le silicium est beaucoup plus abondant sur terre que n'importe quel autre élément, hormis l'oxygène [Wedepohl '73]. Il constitue 27,7 % de la croûte terrestre solide, alors que l'oxygène constitue 46,6 % et l'aluminium 8,1 % [Dunogu '88]. Il intervient en permanence dans de nombreux domaines de notre vie,

depuis les outils en silex de l'homme préhistorique jusqu'aux composants électroniques les plus sophistiqués (« Silicon Valley »). Il est présent dans les tissus de tous les organismes vivants. Sa présence est nécessaire dans le monde végétal comme dans le monde animal. Il est retrouvé sous les deux formes chimiques : inorganique (dans la nature) et organique (les silicones).

Le silicium peut former des composés avec 64 des 96 éléments stables et il forme des siliciures avec 18 éléments du tableau périodique. Environ 40 % des minéraux courants contiennent du silicium, en particulier sous forme de silicates. Enfin, un peu moins de la moitié du silicium extrait est utilisé pour la synthèse des composés siliciés synthétiques : les « silicones ».

1.2. Les silicones : un petit historique...

Les silicones sont des polymères synthétiques qui ne sont jamais retrouvés naturellement. Ils sont constitués d'un squelette contenant des motifs de silicium et oxygène $\left(-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\right)$. Des groupements organiques sont liés aux atomes de silicium. Leurs champs d'applications sont très diversifiés. Ils sont incorporés aux médicaments, dans la nourriture, dans la construction de bâtiments, dans les cosmétiques...

Le terme silicone a initialement été employé par Wölher en 1857 pour décrire les composés ayant la formule empirique : R_2SiO par analogie aux cétones R_2CO .

Friedel et Craft ont synthétisé le premier composé silicié organique en 1863, le tétraéthylsilane ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) : selon la réaction $2 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 2 \text{ZnCl}_2$. Il s'agissait des premiers composés à liaison silicium-carbone. Cette réaction du zinc-diéthyle sur le tétrachlorure de silicium SiCl_4 aboutissait à un composé silicié organique. Quelques années plus tard, Ladenburg a mis en évidence qu'en présence d'acide dilué, le diethyldiéthoxysilane conduit à la formation d'une huile qui se décompose seulement à très haute température. Il est le premier à avoir synthétisé une huile silicone. Les silicones ont réellement été baptisés de cette façon par Kipping en 1901, qui a travaillé durant 40 ans dans le domaine. Il a travaillé sur la préparation des silanes (réactions de Grignard) puis sur l'hydrolyse des chlorosilanes qui conduit à leur polymérisation. Dans les années 1940, la commercialisation des silicones a débuté de façon intensive. Dow Corning et General Electric se sont rapidement positionnés sur le marché. General Electric développa une méthode directe pour l'obtention de silicones à partir de Si et de chlorure de méthyle (MeCl). La guerre et les besoins qu'elle engendra favorisèrent le développement des produits siliconés.

1.3. Les silicones : de brèves définitions ...

La structure chimique des silicones est basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène. C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Le **motif siloxanique** qui définit la structure de base des silicones est représenté sur la Figure 20.

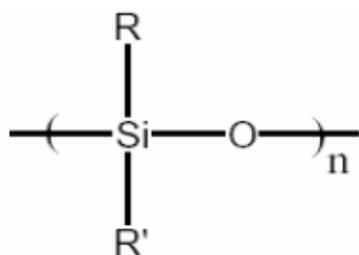
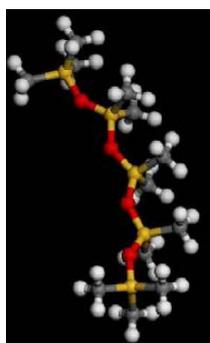
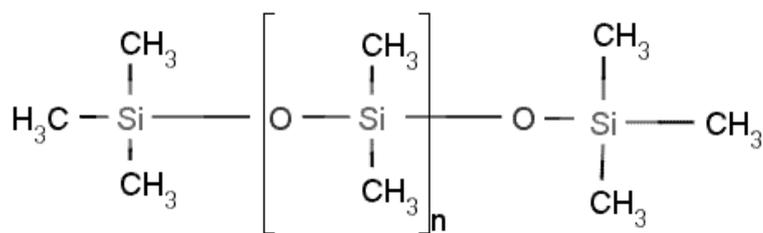


Figure 20 : Motif siloxanique.

Dans l'industrie, la majeure partie des silicones sont des **polydiméthylsiloxanes (PDMS)** dont les groupes alkyles sont tous des groupes méthyles (-CH₃). La conformation la plus stable est celle où tous les groupements méthyles sont en position *trans* (Figure 21 a). La représentation classiquement réalisée des PDMS est la suivante (Figure 21 b) :



(a)



(b)

Figure 21: (a) représentation spatiale, (b) Structure moléculaire des PDMS.

Le **nombre de motifs siloxaniques n** varie de 1 à quelques centaines. De surcroît, les groupements méthyles du PDMS standard peuvent être substitués par un grand nombre d'autres radicaux qui ont une influence sur leurs caractéristiques physico-chimiques [Carette - Pouchol '01].

Cette **variété de structures** explique que la production et l'utilisation des silicones dans le monde est en perpétuelle augmentation [Rochow '57]. Depuis les années 2000, l'augmentation mondiale de la production des dérivés siliconés a été en moyenne de 5 % par an [CES].

La chimie des silicones est complexe. L'utilisation de symboles désignant les quatre types de motifs siloxaniques simplifie l'appellation de ces composés. Ces quatre motifs sont représentés sur la Figure 22.

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{--- O --- Si --- O ---} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{--- O --- Si --- O ---} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{--- O --- Si --- O ---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$
<i>M</i>	<i>D</i>	<i>T</i>	<i>Q</i>

Figure 22: Nomenclature M, D, T, Q des différents motifs siloxaniques.

Cette écriture permet de préciser le degré de fonctionnalité de l'atome de silicium [Carette-Pouchol '01]. Ces différents motifs ont les significations suivantes :

- Les motifs *monofonctionnels*, représentés par le **symbole M**, agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires ou comme groupements fonctionnels dans les résines.
- Les motifs *difonctionnels*, de **symbole D**, constituent le squelette des chaînes linéaires de masses molaires assez élevées ou des composés cycliques.
- Les motifs *trifonctionnels*, de **symbole T**, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels.
- Les motifs *tétrafonctionnels*, de **symbole Q**, conduisent à des produits tridimensionnels dont la structure est analogue à celle des silicates.

Cette écriture est souvent utilisée car elle est plus simple que la nomenclature conventionnelle qui sera évoquée dans le paragraphe 1.5. (p - 41 - de ce chapitre).

1.4. Les principales étapes de la synthèse des silicones

Pour mieux comprendre ce que sont les silicones, les quatre étapes qui conduisent à leur synthèse vont être décrites. Le silicium est l'élément clé de cette suite de synthèses et de distillations qui permettent la transformation de silice* (SiO_2) en PDMS (Figure 23).

Le diméthylchlorosilane est le réactif intermédiaire clé de cette synthèse. Il est le produit majoritaire d'un mélange de différents chlorosilanes. Ce mélange est obtenu par alkylation du silicium avec le chlorure de méthyle, préalablement préparé à partir de méthanol et d'acide chlorhydrique.

Ensuite, le diméthylchlorosilane est hydrolysé par de l'eau en diméthylsilanediol très réactif, qui se condense spontanément pour donner de l'acide chlorhydrique et des oligomères monocycliques ou linéaires de diméthylsiloxanes : ces derniers sont purifiés et ne contiennent plus de traces de chlore. L'acide chlorhydrique est recyclé dans la production du chlorure de méthyle (Cf. Annexe 1).

Enfin, les PDMS sont préparés par ouverture de cycle et polycondensation à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) purifié. Des catalyseurs basiques ou acides sont utilisés, puis une neutralisation et une filtration sont réalisées.

* Matière première de la chimie du Silicium.

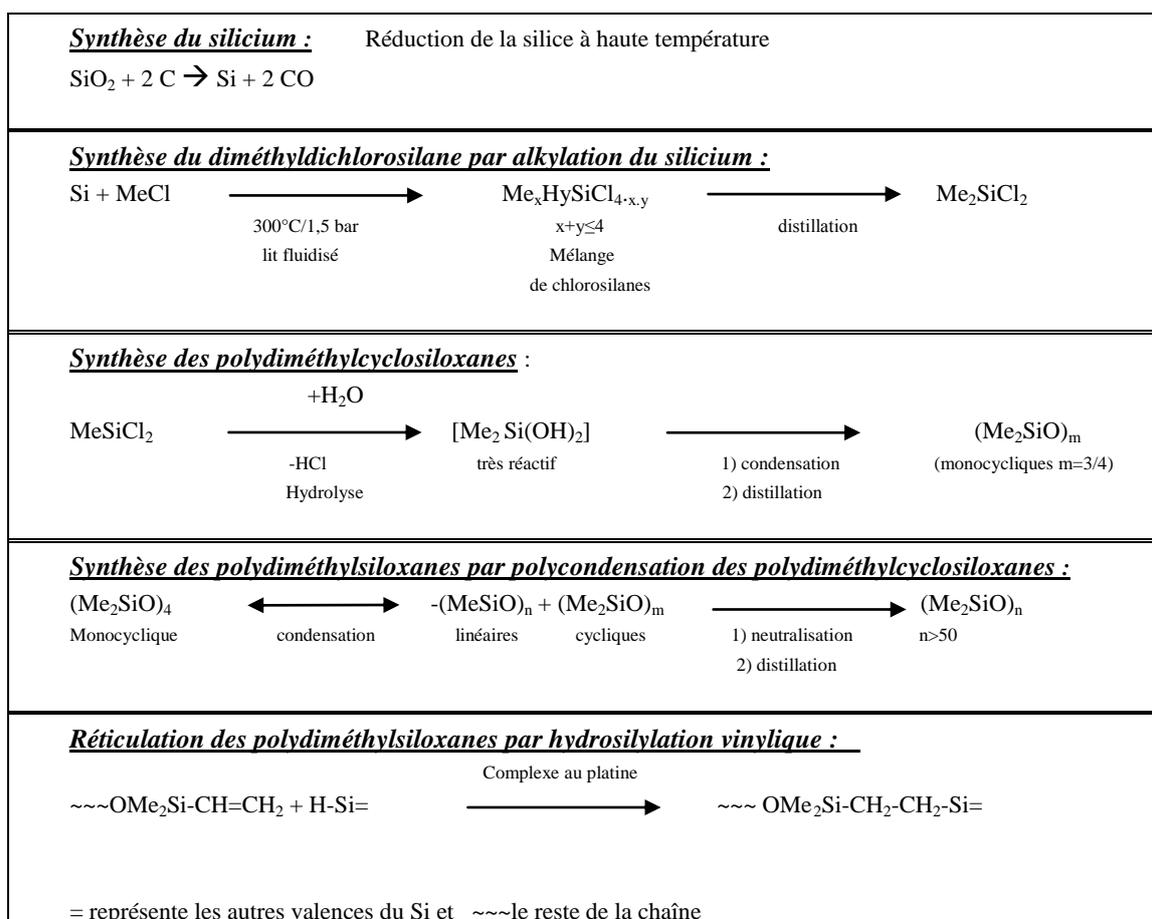


Figure 23: principales étapes de synthèse des silicones (d'après Dow Corning).

Cette polycondensation s'accompagne de différents équilibres qui conduisent à un mélange de polymères de différentes masses molaires. Les polymères de faibles masses molaires, essentiellement des PDMS cycliques, sont éliminés par distillation.

L'ajout de siloxanes fonctionnels, au cours de la polycondensation ou lors d'une rééquilibration ultérieure, permet la substitution de méthyles par des groupements réactifs apportant les propriétés spécifiques à chaque polymère.

Les tailles et les terminaisons qui caractérisent les PDMS sont très nombreuses [Schorsch '88]. Les possibilités de créer des silicones différents sont *quasi* infinies, d'où une commercialisation importante dans des domaines d'application très variés, qui seront exposés succinctement dans les paragraphes suivants et de façon plus détaillée au cours du chapitre 4 qui traite de : la production, la consommation et la fin de vie des silicones (Cf. p. - 175 -).

1.5. La nomenclature des silicones

Afin d'être le plus clair possible dans le langage qui sera employé, un bref point sur la nomenclature des silicones est incontournable dans le cadre de ces travaux.

Le système de nomenclature qui sera succinctement développé est le plus couramment employé. Il est basé sur les recommandations de Sauer [Sauer '44]. Cette nomenclature a été adoptée par l'Association

Américaine de Chimie (ACS), l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) et la Société de Chimie (SC).

Les principales recommandations formulées sont les suivantes :

a) Les composés à la base de la chimie des silicones sont les silanes : $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Ils sont nommés de la façon suivante : H_2SiCl_2 dichlorosilane, SiBr_4 tetrabromosilane, EtMePhSiH Ethylméthylphénylsilane. Les hydrogènes silaniques ne sont pas nommés explicitement mais ils sont sous-entendus. Les polysilanes quant à eux sont nommés de la façon suivante : Disilane H_3SiSiH_3 , Trisilane $\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{SiH}_3$ et ainsi de suite...

Les chaînes sont numérotées comme en chimie organique, en commençant avec l'atome clé et en considérant la chaîne principale la plus longue.

b) Les siloxanes quant à eux, sont nommés de la façon suivante : le préfixe désignant le nombre d'atomes de silicium dans la molécule est positionné en premier : Disiloxane, Trisiloxane, Cyclotrisiloxane.

- Les polymères monosubstitués de Si-O sont appelés des *silsesquioxanes*.
- Ensuite les polymères alternant Si + N sont appelés des *silazanes*.
- Les silicones qui sont des analogues des alcools sont nommés des *silanols*.
- Les sels de métaux des silanols sont nommés des *silanolates*.
- Les dérivés de sulfure sont nommés des *silthianes*.

1.6. Une classification simplifiée

Après avoir décrit la façon de nommer les silicones, il semble nécessaire d'établir une façon de les classer. Les siloxanes sont très souvent présentés en trois catégories : linéaires, cycliques et les silsesquioxanes. Ensuite, au sein de ces catégories, différents niveaux de classification existent. Les principaux critères à la base de ce classement vont être évoqués.

1.6.1. Les siloxanes linéaires

Les polymères et oligomères linéaires sont définis principalement d'après le nombre de motifs siloxaniques et la nature des groupements terminaux qui les composent.

1.6.1.1 Nombre de motifs siloxaniques

Le nombre de motifs conditionne en particulier la viscosité des polymères. Plus le nombre de motifs est faible, plus les polymères sont volatils et inversement. Le nombre de motif n peut varier de 1 à plus d'un millier. Les polysiloxanes linéaires de $n = 2$ à 5 sont les plus volatils. Leurs volatilités se rapprochent de celles des composés cycliques ayant le même nombre de motifs siloxaniques*. Le Tableau 8 présente quelques composés linéaires de 2 à 5 atomes de silicium.

* L'annexe 2 rassemble les caractéristiques de plusieurs siloxanes dont leurs pressions de vapeur saturante.

Tableau 8: Siloxanes linéaires de 2 à 5 atomes de silicium.

Nom	Abréviation	Structure moléculaire
Hexaméthylidisiloxane	L2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Octaméthyltrisiloxane	L3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Décaméthyltétrasiloxane	L4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Dodécaméthylpentasiloxane	L5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Les caractéristiques plus précises de ces composés sont détaillées dans un tableau en annexe 2.

1.6.1.2 Nature des terminaisons chimiques

Les siloxanes décrits précédemment sont dotés de groupements terminaux variés. Ces terminaisons déterminent leurs propriétés et donc leurs utilisations. Les principaux groupements retrouvés sont les suivants : vinyloxy, hydroxyle, méthyle (Tableau 9).

Tableau 9: Siloxanes linéaires à terminaisons a) vinyloxy, b) hydroxyle, c) méthyle.

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{OH} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{OH}$	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$
a)	b)	c)

Des substituants comme le fluor et des groupements phényles peuvent également être trouvés. Chacun de ces groupements induit des propriétés particulières aux polymères.

Pour finir, il convient, lors de cette étude de s'intéresser particulièrement aux polymères contenant des groupements -OH : les silanols. Ces derniers sont fréquemment retrouvés dans certains compartiments de l'environnement (Cf. § 2.1 de cette partie p - 50 -). Cela est dû, en particulier, à leur polarité (apportée par les fonctions hydroxyles) qui leur confère une bonne solubilité en milieu aqueux. Les groupements silanols ont tendance à se recombinaison par élimination de molécules d'eau, en établissant des liaisons siloxanes Si-O-Si. Cette étape est possible en présence de catalyseurs acides ou basiques. Cependant, elle est réversible en présence d'un excès d'eau.

La conservation des silanols est donc complexe. Elle peut être réalisée en absence de bases et d'acides dans des contenants adaptés. En outre, un des aspects les plus importants de la chimie des silanols concerne l'acidité élevée du groupe terminal [Lickiss'95]. Il s'agit de molécules à la fois basique et acide qui peuvent établir des liaisons « hydrogène » avec d'autres composés polaires.

1.6.2. Les siloxanes Cycliques

Les composés cycliques sont caractérisés par le nombre d'atomes de silicium qui les compose. La Figure 24 illustre la structure chimique des siloxanes cycliques à n motif siloxanique.

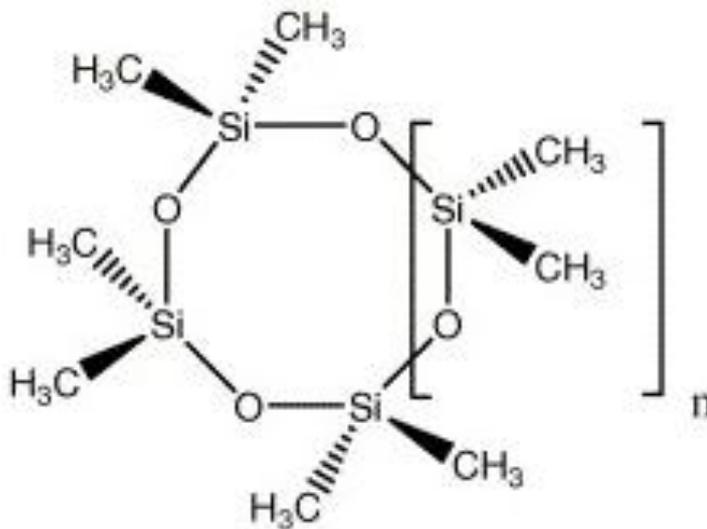


Figure 24: Structure chimique d'un siloxane cyclique à n motifs siloxaniques (si n=1 il s'agit du D4).

Les siloxanes cycliques sont utilisés à deux fins : comme intermédiaires de synthèse des polymères de silicones de fortes masses molaires ou directement, principalement dans l'industrie des cosmétiques. Les principaux composés sont le D3, D4, D5 et D6 soit 3, 4, 5 et 6 motifs siloxaniques.

1.6.3. Les silsesquioxanes : des polymères ramifiés

Il s'agit d'une catégorie de polymères dont l'organisation moléculaire est très différente des précédentes (linéaires et cycliques). Ils sont caractérisés par un ratio silicium/oxygène inférieur à 1 contrairement aux siloxanes cycliques (= 1) et linéaires (> 1). Le motif de base des silsesquioxanes correspond à : $R-SiO_{3/2}$. Il s'agit de polymères dont les réseaux sont construits sur des arrangements complexes (Figure 25).

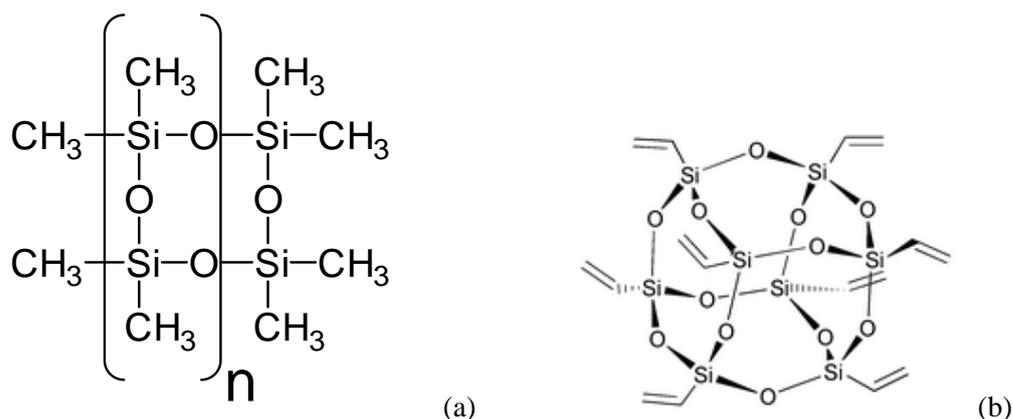


Figure 25: Structure chimique des silsesquioxanes (a) et représentation 3D (b).

Cette structure particulière leur confère une grande stabilité. De ce fait, ils sont extrêmement présents dans les polymères commercialisés pour les revêtements et peintures.

Ce premier classement simplifié a permis de mettre en avant l'existence de trois grandes classes de siloxanes basées sur leur organisation intramoléculaire. Par leur structure moléculaire, les silicones se situent entre les silicates inorganiques et les polymères organiques classiques.

Le paragraphe suivant est consacré à quelques unes des relations structures-propriétés des polysiloxanes.

1.7. Les principales caractéristiques moléculaires des polysiloxanes

Les siloxanes, sont devenus, depuis un demi-siècle, essentiels dans de multiples applications. Leurs performances découlent directement de caractéristiques physico-chimiques uniques issues de leur structure moléculaire organosiliciée. Le Tableau 10 illustre les principales caractéristiques physico-chimiques des liaisons Si-C et Si-O comparées à celle des liaisons C-C et C-O de diverses molécules organiques.

Tableau 10: Caractéristiques physico-chimiques des liaisons Si-O par rapport à des liaisons comparables.

Energie de rotation	Si-O PDMS*** $\approx 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	C-C PS** $13,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
	C-C PTFE* $19,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Energie de liaison	Si-O 444 kJ.mol^{-1}
	Si-C 314 kJ.mol^{-1}
	C-C 356 kJ.mol^{-1}
Distance interatomique	Si-O hexaméthylsiloxane $0,163 \text{ nm}$
	C-O ether diméthylique $0,142 \text{ nm}$
	C-C propane $0,154 \text{ nm}$
Angle de valence	Si-O-Si hexaméthylsiloxane 130°
	Si-O-Si organosiloxane de 105 à 180°
	C-C-C propane 112°

***PDMS=Polydiméthylsiloxane

**PS=Polystyrène

*PTFE= polytetrafluoroéthylène

La comparaison des caractéristiques des liaisons Si-C, C-C, C-O et Si-O permet de mettre en relief les caractéristiques spécifiques des liaisons siloxanes.

Ainsi, la chaîne polysiloxane est extrêmement flexible, mobile et très ouverte. Cette flexibilité et cette mobilité s'expliquent par un angle de valence Si-O-Si très ouvert, une grande distance interatomique et une énergie de rotation pratiquement nulle pour la liaison Si-O. De plus la gêne stérique limitée, due à la divalence de l'oxygène, favorise la liaison Si-C.

L'électronégativité de l'oxygène confère à la chaîne siloxane une certaine polarité et l'énergie de liaison Si-O est relativement élevée.

D'autre part, les groupements alkyles attachés forment un arrangement régulier souvent apolaire, que la mobilité du squelette siloxane permet d'orienter facilement et de manière préférentielle selon la nature de l'interaction moléculaire. Les alkyles, orientés vers la surface extérieure, donnent au matériau silicone un caractère hydrophobe et des propriétés de surface uniques, qui seront détaillées par la suite. Au niveau moléculaire, cette apolarité se traduit par des interactions inter- ou intramoléculaires extrêmement faibles.

1.8. Liens entre propriétés et caractéristiques physico-chimiques

De façon globale, les liaisons covalentes créées entre le silicium et l'oxygène pour former le squelette des silicones sont exceptionnellement stables. Ils sont dotés de propriétés de résistance à haute température, d'une forte résistance aux rayons UV, IR et à de nombreuses agressions extérieures, combinées à un remarquable pouvoir d'étalement.

Leurs propriétés les plus couramment utilisées vont être succinctement développées dans ce paragraphe. Chacune d'elles est la conséquence de propriétés physico-chimiques spécifiques.

Le Tableau 11 résume quelques données ainsi qu'une illustration des domaines où ces propriétés peuvent être mises à profit.

Tableau 11: Propriétés et utilisations des silicones en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Propriétés d'utilisations	Caractéristiques physico chimiques	Domaines et exemple d'application
Anti-moussantes	Faible tension de surface Faible énergie de surface γ_s mJ.m ⁻² entre 18 et 22	Procédés industriels, agents antimoussants...
Flexibilité, élasticité, résistance à la traction	Liaison O-Si-O très flexible, Distance interatomique élevée, absence de substituants sur l'atome	Tous types de joints
Faible inflammabilité	Point de fusion d'environ : 205°C à 260°C, Température d'auto-ignition : 438°C à 460°C	Automobile, BTP, Joints...
Bio – compatibilité [Briquet <i>et al.</i> '96]	Inodores / insipides Diminution de l'adhésion moléculaire et cellulaire Perméabilité à la vapeur d'eau	Pharmaceutique, médical et chirurgical Enveloppe extérieure des principes actifs, Nombreuses prothèses, Cathéters...
Volatilité	Extrêmement faible à haut poids moléculaire et inversement	Cosmétiques, pharmaceutiques...
Isolation électrique	Macromolécules apolaires (enchaînement de groupes méthyles ou alkyles) Faible conductivité	Automobile, BTP... Lignes à haute tension Circuits d'allumage des moteurs
Lubrification	Macromolécules ramifiées	Automobile..., Lubrifiants (huiles, pâtes, graisses...)
Tensioactivité	Diminution de la tension superficielle des substrats	Textile [Swanson <i>et al.</i> '96], Automobile... polishes etc
Adhérence	Liaison chimique entre la matrice organique des PDMS et de multiples substrats	Mastics et joints
Hydrophobicité	Faible tension de surface et présence de nombreux groupes méthyles Répulsion de l'eau mais perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau	Bâtiment, textile... Imprégnation des tuiles
Résistances aux intempéries	Absorption des méthyles en dessous de 300 nm = stabilité aux UVs	Joints de voiture, Peinture d'extérieurs ...
Stabilité thermique Inertie chimique	A haute température stabilité des liaisons Si-O Aux basses températures : point de solidification bas ($\approx -60^\circ\text{C}$)	Tous types d'applications

1.9. Etude d'écotoxicité

Les silicones ont tout d'abord été considérés comme inertes en milieux biologiques. Une polémique a éclaté aux Etats-Unis dans les années 1980, des cas de maladies auto-immunes ont été attribués aux prothèses en silicone. Des intoxications se traduisant par des réactions inflammatoires se développant autour de microgouttelettes de silicone dans les tissus, ainsi que des complications au niveau rénal ont été rapportées [Clanet *et al.* '98]. L'interdiction aux États-Unis, au Canada et provisoirement en France des prothèses en silicone a été décidée [Muller '05].

Ces intoxications, tout comme l'utilisation de silicones en thérapeutique et en cosmétique, ont provoqué une prise de conscience de la communauté scientifique. De ce fait, de nombreuses études toxicologiques et éco-toxicologiques ont été menées.

Les diversités de structure et de taille des silicones sont telles que les conclusions de ces études sont difficiles à synthétiser. Aucune généralité ne peut être réellement tirée dans ces conditions [Lehmann '99] [Annelin-Frye '89].

Une grande partie de ces études a été réalisée sur des animaux marins. Cette particularité provient du fait que les boues de STEP ont longtemps été déversées dans les milieux aquatiques. Par ailleurs, des études ont également été réalisées dans les compartiments terrestres où les boues de STEP chargées en PDMS sont épandues, en Europe et en Amérique du Nord.

Les développements qui suivent se proposent de rapporter quelques éléments d'études concernant les compartiments : aquatique et terrestre.

1.9.1. Milieu Aquatique

Les silicones de masses molaires élevées sont considérés par certains auteurs comme persistants dans l'environnement [Nendza '07]. Par contre, malgré leur lipophilie, ils ne sont pas considérés comme bioaccumulables dans la plupart des cas. D'après Nendza, les PDMS à plus de 14 unités siloxanes ne pourraient pas être bioaccumulés [Nendza '07]. Pour d'autres auteurs, leur faible solubilité ne permet pas de considérer qu'ils puissent être biodisponibles en milieu marin.

Cependant, des études indiquent que, malgré cette faible solubilité, des animaux ne supportent pas la présence des silicones non dissous dans l'eau et des morts par suffocation auraient été rapportées.

Par ailleurs, les siloxanes de plus petites tailles (qu'ils soient des produits d'origine ou de dégradation) sont plus hydrosolubles et donc plus biodisponibles. Leur bioaccumulation est potentiellement plus élevée et présentent des risques de toxicité. Des effets endocriniens marqués pour certaines espèces ont été constatés [Gülden et al. '97].

Les siloxanes de type D4 et D5 ont fait l'objet de nombreuses études. Les valeurs de NOEC* rapportées pour le siloxane D4 sur le poisson *Oncorhynchus mykiss* sont inférieures à 4 µg.l⁻¹ [Hirner et al. '03]. L'US-EPA a publié de nombreuses études sur ces composés, dont une partie des résultats est résumée dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Valeurs de NOEC rapportées pour le D4 [US-EPA'05].

Noms commun et latin	Effets	Durée	Concentration (µg/l)
Crevette / <i>Americamysis bahia</i>	Immobilisation	14 j	9,1
Moucheron/ <i>Chironomus tentans</i>	Croissance	14 j	> 15
Vairon/ <i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalité	14 j	6,3
Puce d'eau / <i>Daphnia magna</i>	Reproduction	21 j	1,7 – 15

La NOEC la plus faible est obtenue avec *Daphnia magna*. L'innocuité annoncée des PDMS semble être mise à mal par ces études.

De surcroît, d'autres études ont démontré le caractère carcinogène potentiel du D5 [US-EPA '03]. Concernant le D4, il est classé R62[†] et R53[‡] [KemI '04]. Certains pays Européens comme la Suède ont classé le D4 comme substance persistante, bioaccumulable et toxique (PBT) ou très persistante et très

* NOEC= No Observe Effect Concentration (soit Concentration sans effet observé.) Elle est mesurée suite à des essais de toxicité chronique et pour laquelle aucun effet n'est observé. C'est-à-dire que la substance ne présente pas de toxicité chronique en dessous de cette concentration

† R62 = Risque possible d'altération de la fertilité.

‡ R53 = tératogénicité et embryotoxicité.

bioaccumulable (tPtB) [OSPAR '05] (base de données des substances prioritaires (PRIO) de la direction générale de l'inspection des produits chimiques de la Suède : la Swedish Chemicals Inspectorate). Il est aussi indiqué qu'il ne sera plus utilisé pour de nouvelles applications chimiques en Suède [Norden '05]. Au Danemark, une demande de remplacement du D4 par une autre substance dans les cosmétiques a été émise (EPA du Danemark, 2004).

Le rapport OSPAR* en 2004 a porté sur l'étude des effets de l'HMDS (Hexaméthylidisiloxane), des valeurs de PNEC† ont été déterminées pour les eaux de mer ainsi que pour des sédiments marins. La valeur de PNEC pour l'eau de mer est de 0,16 µg.l⁻¹ et pour la PNEC de sédiments marins elle est de 5,6 µg.kg⁻¹.

1.9.2. Milieu terrestre

Les rats sont les principaux organismes vivants à avoir été étudiés en milieu terrestre. Les principales expérimentations consistent à les nourrir avec des silicones ou des dérivés de silanes. Dans ce cadre, les produits excrétés par les animaux sont analysés afin d'étudier la façon dont ils ont été assimilés, c'est à dire dégradés par l'organisme. Il ressort de ces expériences que le clivage de la liaison Si-C est possible *in vivo*. Par exemple, les rats nourris avec du phényltriméthylsilane excrètent des dérivés hydroxyphényle et hydroxyméthyle [Fessenden-Hartman '70]. Par ailleurs, il ressort de ces études que la liaison Si-phényle est plus facilement clivable que la liaison Si-méthyle [Varaprath *et al.* '99] ; [Varaprath *et al.* '01].

Les expériences de Heinen ont permis de mettre en évidence l'incorporation de composés siliconés par des cellules animales [Heinen '77]. La croissance de cellules animales, sur du tétraéthylorthosilicate (TEOS), nourries avec du diméthyl-diéthoxysilane comme unique source de carbone, conduit à l'obtention de résultats intéressants comme la formation de silicates. De plus, la consommation d'oxygène est plus grande dans cette configuration que dans le cas où de l'éthanol est utilisé comme seule source de carbone.

Lehmann, dans une publication du groupe Dow Corning, n'est pas en faveur de la bioaccumulation des PDMS par les organismes vivants terrestres [Lehmann '99]. Il considère que la taille et le caractère hydrophobe des PDMS ne sont pas compatibles avec le processus. La taille des grosses molécules de PDMS ne permettrait pas leur passage au travers des membranes biologiques.

L'ensemble des expériences ne permet pas de disposer de conclusions très nettes concernant la toxicité des silicones. La diversité des molécules et les intérêts générés par ce marché ne facilitent pas le traitement des diverses données existantes dans ce domaine.

Pour rappel, la majeure partie des éléments bibliographiques cités provient de sources proches du principal fabricant de silicones, Dow Corning.

* La Convention internationale OSPAR (pour "Oslo-Paris") définit les modalités de la coopération internationale pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est. Elle est entrée en vigueur le 25 mars 1998, et remplace les Conventions d'Oslo et de Paris.

† Previsible Non Effect Concentration

2. Etat de l'art sur la dégradation bio-physico-chimique des PDMS

Au début de leur commercialisation, dans les années 1960, les polymères de silicone étaient considérés comme très peu, voire non dégradables dans l'environnement. Leur commercialisation intensive depuis les années 1970 a stimulé la recherche et de nouvelles données ont été découvertes concernant leur dégradation.

La littérature ne fait principalement cas que de la dégradation des silicones dans des sols et quelquefois dans les boues de STEP (moins d'une dizaine d'articles).

A ce jour, il n'existe pas d'études concernant les mécanismes de dégradation ou de biodégradation des silicones au sein de massifs de déchets.

Les éléments qui suivent seront malgré tout une excellente base de travail pour la compréhension du comportement des silicones dans les déchets stockés en décharge ainsi que dans les boues de STEP.

2.1. Généralités

La dégradation des PDMS est classiquement décrite selon deux étapes bien distinctes : abiotique et biotique [Stevens '98]. La première étape « abiotique » (ou hydrolyse chimique) est un processus qui se déroule dans tous les cas [West '97]. Par contre la seconde étape, « biotique » (biologique), n'est pas avérée. Ces deux étapes vont être décrites séparément dans les paragraphes qui suivent.

Le schéma de la Figure 26 résume l'enchaînement de ces deux étapes dans les sols.

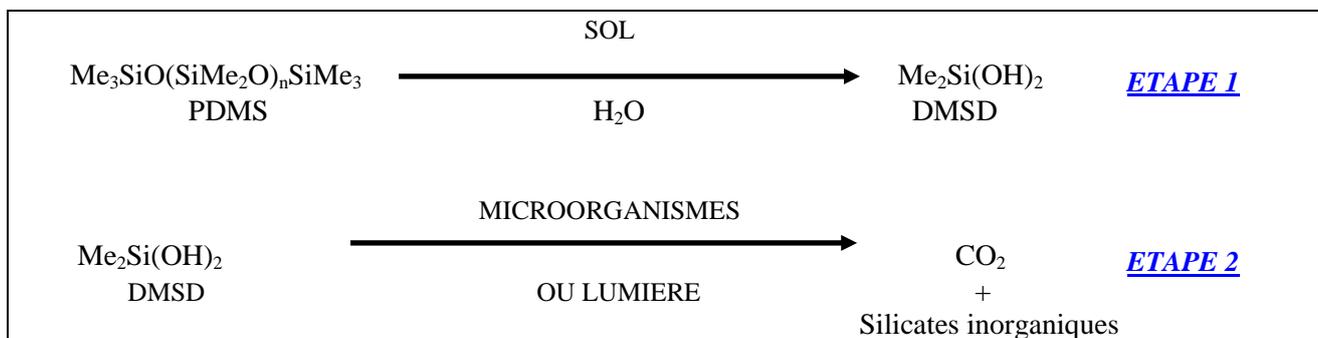


Figure 26: Schéma général de la dégradation des PDMS dans les sols.

2.2 Les modèles réactionnels

La dégradation des PDMS résulte de coupures en bout de chaînes ou d'une scission aléatoire du squelette Si-O. Des expériences avec des molécules marquées radioactivement ont permis l'étude de ces mécanismes. Les conclusions de ces expérimentations tendent à démontrer que les deux phénomènes se produisent. Une légère prépondérance pour les mécanismes de scission aléatoire a été constatée [Singh *et al.* '00].

2.3 Dégradation chimique

Le produit de dégradation principal de l'étape d'hydrolyse chimique est le DMSD [Lehmann *et al.* '00] [Carpenter *et al.* '95]. Il s'agit d'un silanol, donc un composé instable car très réactif (*Cf.* §1.6.b p - 43 -). D'après les travaux de Varaprath et Lehmann, une solution de DMSD diluée à 2 % suffit pour conduire à une condensation [Varaprath-Lehmann '97].

La structure chimique du DMSD est la suivante (Figure 27) :

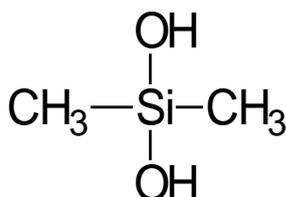


Figure 27: Structure chimique du DMSD.

Il est retrouvé comme produit de dégradation dans des sols de toutes origines géographiques et géologiques ... [Lehmann *et al.* '98].

Lors de l'étude de sols additionnés en PDMS (plus de 800 mg de PDMS par kg de sol), la présence de DMSD est détectée à plus de 25 mg.kg⁻¹ [Lehmann *et al.* '00]. Carpenter et son équipe ont mis en évidence qu'après un an, les PDMS mis au contact d'échantillons de sol sont tous transformés en DMSD. Du triméthylsilanol est également retrouvé comme produit mineur de cette dégradation [Carpenter *et al.* '95], [Spivack- Dorn '94].

D'autres éléments probants sont en faveur de l'importance du DMSD comme produit de dégradation dans les sols et même dans les déchets. Par exemple, ce silanol est retrouvé dans les lixiviats de décharge à une concentration de l'ordre du mg.L⁻¹ [Grümping-Hirner '99]. Il s'agit en effet d'un composé assez soluble dans l'eau (kd = 0,1 L.kg⁻¹) [Lehmann- Miller '96].

Par ailleurs les molécules de DMSD peuvent rester adsorbées sur les particules du sol, ou être volatilisées et oxydées dans l'atmosphère [Tuazon *et al.* '00] ; [Atkinson '91] ; [Martgraf-Wells '97] ; [Sommerlade *et al.* '93].

Les études de Buch et Ingerbriston (1979) ainsi que celle de Lehmann *et al.* (1995) ont permis de mettre en évidence que les PDMS peuvent être hydrolysés en une à deux semaines dans des sols secs, avec toujours le DMSD comme produit de dégradation principal.

D'autres études ont également confirmé que les PDMS sont très vite hydrolysés dans des sols (quelques jours) [Carpenter *et al.* '95].

De part l'ensemble de ses caractéristiques, le DMSD semble également être le principal composé organique silicié biodégradable (*Cf.* § 2.4 p - 53 -) [Lehmann *et al.* '94, 98] ; [Sabourin *et al.* '96].

De surcroît, il semble intéressant de souligner que l'analyse du DMSD est complexe et ne permet pas toujours d'avoir des résultats reproductibles [Lehmann-Miller '96].

Dans ces conditions, plusieurs équipes se sont attachées à décrire la dégradation des PDMS dans les sols en étudiant l'impact de différents facteurs d'influence sur cette étape d'hydrolyse chimique [H.E.R.A. '98]. Les principaux facteurs considérés ont été : la qualité des sols, le taux d'humidité, les cations échangeables et le type d'argile.

2.3.1 Influence de la qualité des sols

L'hydrolyse des PDMS a été suivie par Lehmann *et al.* dans 7 sols très différents du point de vue géochimique. La totalité des études réalisées permet de mettre en évidence que l'hydrolyse des PDMS est un phénomène général dans les sols et pas un cas unique détecté ponctuellement.

D'autres études ont confirmé que ces réactions peuvent se dérouler dans une grande variété de sols, ayant des caractéristiques différentes : pH, minéralogie, teneur en matière organique... [Lehmann *et al.* '94]; [Lehmann *et al.* '95]; [Lehmann *et al.* '00].

2.3.2 Influence du taux d'humidité

L'humidité des sols a été étudiée. Il s'agit d'un facteur très influent dans la réaction de dégradation des PDMS [Lehmann *et al.* '98]. Il a été démontré que les réactions se déroulent beaucoup plus vite dans des sols secs (teneurs en eau de l'ordre de 0,13 %). Elles sont plus lentes lorsqu'elles sont réalisées dans des sols plus humides [Lehmann *et al.* '98], en particulier lorsque l'humidité dépasse 3,5 % [Stevens '01].

Des études indiquent que les taux d'humidité *optima* favorables à la dégradation des PDMS se trouvent entre 2 et 3 % [Carpenter *et al.* '95]. En revanche, d'après Graiver *et al.* la dégradation de la liaison Si-C conduisant à une quantité optimale de CO₂ serait obtenue à des taux d'humidité de 2 % suivi d'une réhumidification de 14 % [Graiver *et al.* '03].

Les études de Traina *et al.* (2002), portant sur le devenir des PDMS dans des parcelles de terrains agricoles amendées avec des boues de STEP ont également conduit à mettre en évidence l'importance de la teneur en eau des sols sur la dégradation des PDMS.

Bien évidemment, les valeurs décrites ici sont propres à chaque type de sol et il est impossible de généraliser ces résultats.

2.3.3 Cas particulier des argiles

Les argiles semblent participer aux phénomènes de dégradation des PDMS dans les sols, en tant que catalyseur des réactions [Xu *et al.* '98]. Elles sont connues pour être des milieux très réactifs. Leur action est sans doute due à leur pH acide en surface, qui peut être de l'ordre de 2 à 3 (avec des taux d'humidité faibles). De surcroît, la vitesse d'hydrolyse dépend également de la charge cationique des argiles et du rayon ionique des cations présents [Xu '98].

D'après les études menées par Xu (1998), la catalyse de la dégradation des PDMS par les argiles est un phénomène général. En effet sur douze argiles testées provenant de douze sols à des taux d'humidité relative de 32 % les mêmes conclusions ont été retenues : la catalyse des PDMS est accélérée par les argiles.

Des expériences réalisées avec des argiles saturées en cations permettent de déterminer le pouvoir de chacune de ces argiles sur la catalyse de la dégradation des PDMS. La kaolinite saturée en calcium s'est avérée 26 fois plus efficace que la montmorillonite. Ces écarts sont attribués aux différences de fonctionnalisation et de surfaces spécifiques. Les variations des constantes de réaction en fonction du cation échangeable présent sont en relation avec l'acidité de surface. Par ailleurs, il faut souligner qu'en absence de catalyseur, les PDMS ne subissent pas une hydrolyse significative à température ambiante.

Le type d'argile présent dans les sols influence le devenir des produits de dégradation des PDMS. Il a été démontré que la goethite interagit fortement avec les produits de dégradation. Les smectites interagissent également avec les produits de dégradation à de faibles concentrations. Bien que pour les autres argiles la capacité d'adsorption des produits de dégradation ne soit pas aussi forte que pour la goethite, leurs grandes surfaces spécifiques leur permettent tout de même de les immobiliser efficacement.

2.3.4 Influence de certaines caractéristiques physico-chimiques des polymères

Lehmann *et al.* ont démontré lors d'une expérience de dégradation de PDMS dans des sols que les produits de dégradation retrouvés étaient les mêmes pour des fluides de 20 cSt* ou 350 cSt. Cela sous-entendait que la taille des polymères n'a pas une grande influence sur les mécanismes de dégradation. D'autres chercheurs ont démontré que les polymères contenant des groupements phényles sont plus difficilement hydrolysables que ceux qui ne possèdent que des groupements méthyles [Griessbach-Lehmann '99].

2.3.5 Influence climatique

La forte influence des conditions climatiques locales sur la dégradation des PDMS dans l'environnement est une des conséquences des facteurs d'influence précédemment cités [Singh *et al.* '00]. Ce paramètre est évidemment directement lié aux taux d'humidité présents dans les sols. Dans les régions tempérées, la dégradation est plus rapide pendant les mois les plus chauds et est ralentie pendant les mois de pluie et plus frais. Dans les régions tropicales où la température est relativement élevée toute l'année la dégradation sera moins rapide pendant la saison des pluies.

2.4 Dégradation biologique

Très peu d'études ont été réalisées sur la biodégradation des PDMS. De ce fait, il n'existe pas réellement de consensus. *A priori*, la biodégradation directe est un phénomène peu observé. Les temps de réaction extrêmement longs ne favorisent probablement pas son déroulement comparativement à l'hydrolyse chimique.

* Dans le système C.G.S. l'unité de viscosité cinématique est le Stokes (St), dans la pratique le centistokes (cSt) est utilisé.

2.4.1 Biodégradation des PDMS

La biodégradation des PDMS par des microorganismes a cependant été étudiée en laboratoire. Des souches ont été isolées pour leur capacité à dégrader la matière organique en hydroxylant les liaisons C-H. Il s'agit d'*Arthrobacter* et *Fusarium Schlechtendal*. Les réactions de biodégradation des PDMS initiées par ces deux souches ont été observées, elles débuteraient par l'oxydation d'un groupe méthyle convertissant le HO-Si (CH₃)₂-OH en CH₃-Si (OH)₃. L'intermédiaire de la biodégradation serait le méthylsilanetriol. La réaction aboutirait à la formation de silice (SiO₂), de CO₂ et d'H₂O [Sabourin *et al.* '96].

Des publications font également référence à la culture de souches bactériennes pures comme *Pseudomonas putida* sur des huiles de silicone comme unique source de carbone [Wasserbauer-Zadak '90]. Les produits formés lors de la croissance de ces microorganismes n'ont pas été mis en évidence. Cependant, une des conclusions de ces travaux est que la croissance des souches serait favorisée sur des huiles de silicone de masses molaires élevées. Cette hypothèse n'a pas été confirmée, elle est parfois démentie par certains auteurs [Lukasiak *et al.* '02].

2.4.3 Biodégradation du DMSD

Les résultats les plus probants à ce jour ont été obtenus lors de la biodégradation de PDMS dans des sols [Lehmann *et al.* '00] ; [Lehmann *et al.* '94]. Le suivi de PDMS marqués au ¹⁴Carbone dans des sols a permis de mettre en évidence qu'après les étapes d'hydrolyse des PDMS, le DMSD formé peut être biodégradé. La présence de ¹⁴CO₂ en fin de dégradation est en faveur de cette hypothèse [Sabourin *et al.* '96].

2.4.3 Biodégradation du D4

La biodégradation du D4 a été mise en évidence par Grümpling *et al.* en 1999 lors de la fermentation anaérobie de boues de STEP. Grâce à un marquage radioactif du D4, les produits de dégradation se formant suite à la dégradation de ces composés ont été suivis (principalement le DMSD). Des témoins stérilisés ont permis de mettre en évidence cette dégradation microbienne du D4.

2.4.4 Biodégradation des silanes

Les études de Vancheeswaran *et al.* (1999), se sont focalisées sur les transformations des tetraalkoxysilanes par des microorganismes. Lors de cette étude, deux molécules appartenant à ce groupe ont été étudiées. Il s'agit du TBOS (tetrabutoxysilane) et du TKEBS (tetrakis (2-ethylbutoxy) silane). Elles ont été hydrolysées en conditions abiotiques pour donner leurs alcools correspondants et de l'acide silicique. Les transformations biologiques de ces deux molécules ont été menées en conditions aérobies avec des microorganismes issus de boues activées de station d'épuration. Il a été démontré que les microorganismes peuvent se développer sur du TBOS et qu'ils cométabolisent le TCE (trichloréthylène) et le c-DCE (cis-1,2-dichloroéthène).

2.4.5 Influence des siloxanes cycliques sur la biodégradation

La présence des siloxanes cycliques, D4 et D5, stimulerait la production microbienne de triméthylbismuth (TMBi) [Michalke *et al.* '02]. Le TMBi est un composé du bismuth retrouvé dans les gaz de décharge. Des expériences menées avec la bactérie *Methanosarcina barkeri* ont démontré qu'en présence de bismuth uniquement, aucune production de TMBi n'est possible. Par contre, l'ajout de D4 et de D5 stimule cette production. Le D4 induit des modifications dans les membranes des cellules bactériennes et favorise les interactions de la bactérie avec le bismuth. L'influence du D4 est indirecte sur le processus de transfert des méthyles, mais elle est intéressante à noter.

Pour finir, en médecine, des colonisations de prothèses siliconés ont souvent été rapportées. Cet aspect va dans le sens d'une possible dégradation du silicone par des bactéries.

Toutefois, la biodégradation n'est pas un phénomène général. Certains siloxanes particuliers comme l'hexaméthylidisiloxane sont recensés comme extrêmement résistants à la biodégradation [Frye '88].

Les PDMS contenant des atomes de fluor semblent également insensibles à la biodégradation.

La biodégradation des PDMS dépend donc tout particulièrement des groupements fonctionnels associés aux polymères.

Comme cela a pu être constaté, les connaissances sur la dégradation biologique des silicones sont assez peu abondantes. Ce fait est directement lié aux difficultés du suivi analytique des sous-produits de dégradation.

3. Les possibilités d'entrée des composés siliciés dans l'environnement

Les multiples façons dont sont utilisés les polysiloxanes déterminent leurs voies d'entrée dans l'environnement et les filières d'élimination vers lesquelles ils seront orientés [Allen *et al.* '97]. Le chapitre 4 fera l'objet d'un réel travail d'investigation de la consommation des silicones et de leur présence dans les différentes filières d'élimination des déchets. Par contre, dans le paragraphe qui suit, la présence des PDMS dans certains compartiments de l'environnement (aquatiques, terrestres et atmosphériques) va être abordée de façon succincte.

Le principal facteur qui conditionne la destination finale des PDMS dans l'environnement est la taille des molécules en lien direct avec leur volatilité [Griessbach-Lehmann '99]. Une grande partie des PDMS de très faibles masses molaires (< 200 à 300 g.mol⁻¹) s'évapore dans l'atmosphère et subit une dégradation photocatalytique [Hobbs *et al.* '75]. Les PDMS de masses molaires plus élevées sont susceptibles d'entrer dans les compartiments terrestres et aquatiques et d'y subir de multiples étapes de dégradation aboutissant à des molécules plus petites et plus volatiles qui peuvent à leur tour se disperser dans l'atmosphère.

3.1. Compartiment aquatique

Les PDMS sont présents en milieux aquatiques *via* les eaux usées industrielles ou les applications domestiques. Dans le cas de transferts par un réseau d'assainissement, une partie des produits contenant des PDMS aboutit en STEP et à l'issue du traitement de l'eau, ils sont concentrés dans les boues [Traina *et al.* '02].

Les PDMS sont, pour la plupart, insolubles ou très peu solubles dans l'eau. Étant donné leur fort coefficient d'adsorption ($\log K_{oc} > 4,5$), ils sont adsorbés sur les matières en suspension (MES). D'autre part, leur hydrophobicité les rend solubles dans les graisses très présentes dans les eaux usées. Plusieurs études ont montré que plus de 97 % des PDMS sont retenus dans les boues d'épuration et seulement une faible part quitte la station d'épuration avec les eaux rejetées [Watts *et al.* '95].

La plupart des PDMS présents dans les eaux usées se retrouve également associée à la biomasse microbienne [Watts *et al.* '95], cela n'a, *a priori*, pas d'impact négatif sur les processus de compostage ni sur la biodégradation dans les digesteurs [Lehmann *et al.* '96], [Smith *et al.* '98].

Les concentrations en siloxanes détectées dans les boues de STEP varient de 20 à 5 100 mg.kg⁻¹ (de matière sèche), selon des résultats américains [Fendinger *et al.* '97], allemands, canadiens, japonais et australiens recensés dans la banque de données américaines des substances dangereuses HSDB (Hazardous Substances DataBase) [HSDB '07].

La grande variabilité entre les résultats est due à la provenance des boues analysées et probablement aussi aux méthodes d'analyse choisies. *A priori*, il ressort que des différences importantes existent entre les

quantités retrouvées en station d'épuration d'eaux usées urbaines et industrielles. Les eaux industrielles sont de loin les plus chargées.

Le D5 est souvent retrouvé dans les milieux aquatiques. Il a été décelé à des concentrations se situant entre 0,15 et 2,6 mg.kg⁻¹ dans des échantillons de poissons prélevés en Allemagne [SEHSC '05a].

Le D4 est également fréquemment retrouvé dans les milieux aquatiques [Hamelink *et al.* '96], [Hobson-Silberhorn '95]. Le D4 a, entre autres, été retrouvé dans les effluents et les eaux usées post-aérées d'une STEP de Singapour [Koe-Tan '90]. Dans des eaux collectées dans le lac Pontchartrain (LA 1980), une concentration de 0,03 ppb a été rapportée [McFall *et al.* '85].

Pellenbarg et Carhart ont défini les siloxanes comme des éléments traceurs des sédiments marins [Pellenbarg-Carhart '91]. Avant 1945, les siloxanes n'étaient pas détectés dans les différentes couches sédimentaires. Dans les années 50, une couche sédimentaire dénommée « horizon siloxane » est apparue consécutivement au développement de la consommation des silicones.

Dans les compartiments aquatiques, les principaux composés retrouvés sont des petits siloxanes cycliques volatils. Ils se retrouvent dans ce compartiment via les eaux usées. Ils seraient principalement transportés par les matières en suspension et les graisses. Qu'ils s'agissent d'eaux usées ou d'eaux de mer, les silicones étant hydrophobes, ils s'adsorbent sur les boues de STEP ou dans les sédiments marins.

3.2. Compartiment terrestre

La concentration des PDMS dans les boues de STEP a précédemment été évoquée. L'épandage agricole de ces boues conduit à une accumulation de PDMS dans les sols [Tolle *et al.* '95], [Fendinger *et al.* '96].

Les résultats concernant les quantités de siloxanes retrouvées dans les sols s'étendent de la limite de détection à plus de 100 mg.kg⁻¹. Par exemple, les échantillons de sols de forêt allemande de la région de Schwetzingen Hardt présentent des concentrations en PDMS de 0,5 à 1,5 mg.kg⁻¹. Des échantillons de sédiments provenant de ruisseaux et de rivières proches de STEP d'Australie, du Japon, du Canada et des USA présentent des teneurs en PDMS variant de 0,002 à 314 mg.kg⁻¹ de matière sèche [HSDB '07].

Ces résultats sont difficilement interprétables et corrélables, d'une part pour des raisons analytiques et d'autre part, parce qu'il est impossible de comparer les différents composés siliciés analysés lors de ces études.

3.3. Compartiment atmosphérique

Les siloxanes volatils utilisés dans des secteurs d'activité comme les cosmétiques [Stevens '99] se retrouvent en partie dans l'atmosphère [Dow Corning '97]; [Zou *et al.* '03]. Dans l'atmosphère, les rayonnements UV de faible longueur d'onde (haute altitude) vont induire la photodégradation de ces composés [Martgraff-Wells '97].

Ces produits de dégradation n'ont pour l'instant pas été décrits comme impactants sur la couche d'ozone, ni sur le réchauffement climatique global [US-EPA '00].

Le tableau suivant illustre la présence de siloxanes dans des échantillons gazeux de diverses origines.

Tableau 13 : Teneurs en siloxanes dans des échantillons gazeux d'origines diverses.

Molécules	Concentrations	Contexte
D4	0,37 à 1,78 ppbv (parts per billion by volume)	Echantillons d'air pris dans des bureaux à Bloomfield (1986) [VOC data base '90]
Siloxanes	0,03 à 0,16 ppbv. 2,14 à 3,05 ppbv	Dans 5 échantillons d'air prélevés dans un bureau du centre de Southfield Dans 3 échantillons prélevés dans des bureaux de New York [US-EPA '90]
D4	10 à 13 $\mu\text{g.m}^{-3}$	Echantillons collectés dans le nord de l'Italie [DeBortoli <i>et al.</i> '86]
D4/D3	20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ / 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$	Etude chinoise dans la province de Guangzhou [Wang <i>et al.</i> '01]
D4	Présence dans 6 / 8 échantillons d'air et pour 6 / 12 échantillons gazeux, provenant de poumons	Etude sur l'exposition aux composés organiques volatils [Wallace <i>et al.</i> '84].

Du fait de la volatilité de certains siloxanes, le compartiment atmosphérique peut présenter des teneurs notables en composés volatils siliciés. Toutefois, ces derniers sont susceptibles d'être rapidement dégradés dans l'atmosphère.

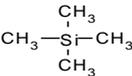
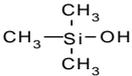
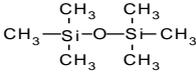
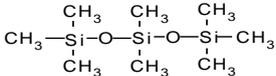
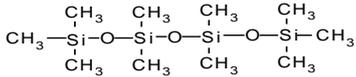
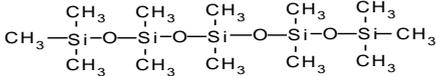
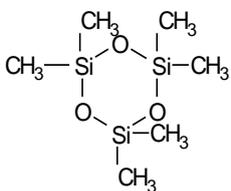
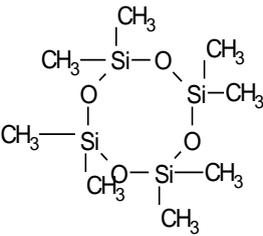
La présence des composés organiques siliciés dans la plupart des compartiments de l'environnement traduit l'utilisation intensive des silicones dans les produits de consommations courantes ainsi que dans certains procédés industriels.

4. Les composés organiques volatils du silicium dans les biogaz

La présence de composés siliciés dans différents compartiments de l'environnement a été précédemment décrite. Dans les biogaz, ils sont dénommés Composés Organiques Volatils Siliciés : **COVSi**.

La problématique des composés siliciés dans les biogaz est récente. Le Tableau 14 présente les COVSi décrits dans les principaux articles scientifiques concernant leur présence dans les biogaz.

Tableau 14 : Synthèse des principaux COVSi analysés par GC-MS dans les biogaz, d'après la littérature.

Abréviations	Dénomination	Structure moléculaire	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Température (°C) d'ébullition	% massique de silicium	Publications de références
	Tétraméthylsilane		88,2	26,6	31,8	
TMSOL	Triméthylsilanol		90,2	96,6/99	31,1	Grumping-Hirner '99
MM (L2)	Hexaméthyltrisiloxane		162,4	107	34,6	Dewil <i>et al.</i> '05 Dow Corning '99
MDM (L3)	Octaméthyltrisiloxane		236,5	101	35,6	Hagmann <i>et al.</i> '01 Rasi <i>et al.</i> '06
MD2M (L4)	Décaméthyltetrasiloxane		310,7	194	36,1	Schweiggkofler-Niessner '01 Tower '03
MD3M (L5)	Dodecaméthylpentasiloxane		384,9	230	36,5	
D3	Hexaméthylcyclotrisiloxane		222,5	134	37,8	
D4	Octaméthylcyclotetrasiloxane		296,6	175/176	37,8	

Peu de résultats et d'études concernant la présence des composés siliciés dans les biogaz ont été publiés. Ce constat est à relier au fait qu'il s'agit d'une problématique nouvelle.

Les résultats qui suivent illustrent les quantités de silicium retrouvées dans quelques biogaz de digesteur et de décharge (Tableau 15).

Tableau 15: Exemples de quantités de Si détectés dans les biogaz.

Sources	Biogaz de digesteurs (mg Si. Nm ⁻³)	Biogaz de décharges (mg Si. Nm ⁻³)
[Schweigkofler-Niessner '99]		6,6
[Grümping <i>et al.</i> '98]	8,5-12	0,7 -66
[Arendt- Kohl '96]	<0,1	<0,1-55

Les résultats présentés ne permettent pas une réelle interprétation comparative. Les difficultés d'échantillonnage et d'analyse de ces composés peuvent en être la cause. L'ensemble des aspects analytiques sera détaillé dans la partie suivante.

Compte-tenu de la diversité des silicones utilisés dans tous les secteurs de consommation (domestique et industrielle), le nombre de COVSi contenus dans un biogaz (ISDND et STEP) ne peut se limiter aux composés présentés dans le Tableau 14. En effet, les mécanismes de dégradation, qu'ils soient de natures chimique ou biologique, impliquent des coupures aléatoires des polymères. Les tailles et les structures des sous-produits de dégradation contenant du silicium sont représentatives de ces phénomènes.

Il n'y a aucune raison scientifique de se limiter à ces quelques molécules. Une rapide recherche dans la base de données du NIST* (The National Institute of Standards and Technology) nous a permis de mettre à jour une liste d'environ 200 composés organiques du silicium répondant aux critères suivants : un ou deux atomes de Si, faibles masses molaires (< 200 g.mol⁻¹) et forte volatilité (Cf. Annexe 3). Ce résultat confirme les lacunes scientifiques et analytiques concernant la quantification des composés du silicium dans les biogaz qui va être abordée.

* La base de données du NIST fournit aux utilisateurs un accès par Internet aux données de propriétés physiques et chimiques de nombreuses molécules. Les données figurant sur le site sont issues de collections gérées par le programme de données standard de référence de NIST et d'autres contributions externes. Disponible sur : <http://webbook.nist.gov/>.

IV. L'ANALYSE DES COVSi

Dans cette dernière partie, les principales méthodes dévolues à l'analyse des composés organiques siliciés vont être étudiées.

Afin d'évaluer de façon efficace les teneurs en COVSi, que ce soit dans les biogaz ou dans d'autres matrices, l'échantillonnage ainsi que les méthodes de détection et de quantification doivent être choisis avec beaucoup d'attention.

Sans outils analytiques performants, l'efficacité des techniques épuratoires des COVSi dans les biogaz ne pourra pas être évaluée correctement à l'avenir. C'est pourquoi, il est nécessaire de s'attacher à leur optimisation.

1. Prélèvement et échantillonnage de matrices contenant des COVSi

1.1. Matrices gazeuses

Dans la suite des opérations conduisant à l'analyse de biogaz, le *prélèvement* sur le terrain est une étape cruciale qui doit être réalisée avec précaution. Par ailleurs, si l'*échantillonnage* n'est pas adapté, les résultats des analyses ne seront pas représentatifs de la composition réelle du biogaz.

Pour l'échantillonnage des gaz, les méthodes qui vont être décrites sont les plus couramment employées.

1.1.1. *Prélèvement par canister, sacs ...*

Le prélèvement par canister, ampoule ou sac consiste à prélever et stocker le biogaz dans un contenant parfaitement étanche, avant de l'acheminer vers un laboratoire d'analyse. Différents types de contenants existent. Ils peuvent être en verre, en plastique ou en acier inoxydable. Les photographies de la Figure 28 représentent différents types de contenant.



Figure 28: Photographies de contenant à gaz 1) Sac Tedlar®, 2) Canister en métal, 3) Ampoule en verre.

Dans le cas des prélèvements pour l'analyse des COVSi, l'absence de matériaux contenant du silicium est une précaution indispensable. C'est pourquoi les contenants en verre et/ou qui présentent des septums en silicone et des adhésifs sont proscrits.

Ces méthodes présentent des désavantages. Tout d'abord, les composés siliciés peuvent s'adsorber sur les

parois des contenants. Ensuite, les variations de température et de pression, lors du stockage et du transport des échantillons, peuvent induire des modifications de composition du gaz, principalement dues à des phénomènes de condensation et de recombinaisons chimiques.

Enfin, il s'agit d'un échantillonnage « instantané » de volume souvent inférieur à 3 L, dont la composition n'est pas forcément représentative de celle du gaz étudié.

1.1.2. Prélèvement par adsorption sur supports solides

Cette méthode d'échantillonnage consiste à piéger les composés organosiliciés présents dans les biogaz sur des matrices solides. Les adsorbants solides les plus souvent utilisés sont des résines (XAD2[®], XAD4[®], ...) ou des charbons actifs (Tenax[®], ...).

Par rapport aux autres méthodes d'échantillonnage, l'adsorption sur solide requiert une étape supplémentaire avant analyse : la désorption des composés piégés (extraction par un solvant ou désorption thermique). Cette étape est problématique, elle n'est pas forcément quantitative.

La fiabilité de cette technique de prélèvement pour l'analyse des COVSi n'est pas démontrée.

1.1.3. Echantillonnage des composés volatils par piégeage cryogénique

Le piégeage cryogénique consiste en une phase de pré-concentration et de stabilisation cinétique simultanée des composés volatils à basse température. L'augmentation de la température provoque ensuite une désorption douce et le transport des composés de façon non destructive vers l'analyseur approprié. Malgré son efficacité, cette méthode d'échantillonnage est techniquement difficile à mettre en œuvre sur le terrain. Elle est donc rarement employée.

1.1.4. Prélèvement par absorption dans un solvant (barbotage)

Le principe du prélèvement par barbotage consiste à faire passer le gaz à analyser au travers de solutions de différentes natures. Le choix des solutions absorbantes est réalisé en fonction des molécules à analyser. En général, le dispositif de barbotage doit comporter une vanne de réglage et un débitmètre pour réguler et contrôler le volume de biogaz barboté [Saeed '02]. Comme pour la méthode précédente, les éléments en verre ou contenant des silicones ne doivent pas être employés pour l'absorption des COVSi.

Les temps de barbotage, la quantité et la qualité des solvants utilisés sont les principaux paramètres à optimiser. Les quantités de biogaz analysées peuvent être plus importantes (plusieurs dizaines de litres) qu'avec les autres méthodes et de ce fait les teneurs obtenues sont, en principe, plus représentatives.

1.2. Matrices solides

Concernant les matrices solides (types boues de STEP, sédiments *etc.*), les techniques d'échantillonnage sont similaires à celles communément employées pour les prélèvements de sols (quartage, homogénéisation, répliqués, ...).

En dehors des précautions habituelles inhérentes au prélèvement de matrices peu homogènes, il est nécessaire d'éviter l'utilisation de matériel contenant du silicium.

2. Techniques disponibles pour l'analyse des COVSi

La recherche de composés organiques siliciés est extrêmement complexe car le silicium est très présent, en particulier sous forme minérale, dans l'environnement.

L'omniprésence de Si dans le matériel de laboratoire peut également engendrer des pollutions systématiques. De surcroît, les techniques analytiques communément mises en œuvre sont souvent basées sur l'utilisation de colonnes contenant de la silice et recouvertes de couches de PDMS (chromatographie...) ce qui induit très souvent une surestimation des résultats.

Enfin, l'analyse des composés siliciés dans l'environnement nécessite des chaînes analytiques adaptées à la quantification de teneurs très faibles (traces).

Dans ce contexte, il est apparu intéressant de résumer l'ensemble des techniques permettant « théoriquement » l'analyse des COVSi. La Figure 29, présentée ci-dessous, résume l'ensemble des outils existants.

► Méthodes de séparation des composés siliciés à disposition, basée sur la chromatographie

GC	(Chromatographie Gazeuse)
SEC	(Chromatographie d'Exclusion de Taille)
HPLC	(Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance)
SFC	(Chromatographie en Phase Supercritique)

► Méthodes de détection des composés siliciés à disposition

1. Méthodes chromatographiques

GC-FID	(DéTECTEUR à Ionisation de Flamme)
GC-TCD	(DéTECTEUR à Conductibilité Thermique)
GC-ECD	(DéTECTEUR à Capture d'Electrons)
HPLC-RI, UV	(Indice de Réfraction, DéTECTEUR UV)
HPLC -DéTECTEUR radio-isotopique	

2. Méthodes Spectroscopiques

UV

Infra Rouge : Raman, FTIR (Transformée de Fourier),

De Masse : EI (Ionisation par Impact Electronique)
CI (Ionisation Chimique)

Atomique : AA (Absorption Atomique)
ICP-AES (Spectroscopie d'Emission Atomique par plasma induit)
ETA (Absorption Atomique Electrothermique)

3. Méthodes Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

¹H RMN, ¹³C RMN, ²⁹Si RMN

4. Méthodes chimiques

5. Méthodes Rayons X
XRF (Fluorescence Rayons X)
XRD (Diffraction Rayons X)

6. Thermogravimétrie

Figure 29 : Vue d'ensemble des techniques permettant « théoriquement » l'analyse des composés siliciés (séparation et détection).

L'ensemble de ces techniques ne sera pas détaillé. Les méthodes appliquées à des échantillons issus de l'environnement et les plus fréquemment citées vont être présentées.

Les principales méthodes traitées peuvent être regroupées en quatre catégories :

- Les méthodes analytiques séparatives basées sur la **chromatographie**
- Les méthodes de spéciation basées sur la **spectroscopie**
- Les méthodes de spéciation basées sur une spectroscopie plus spécifique la **RMN**
- Les méthodes **d'analyse chimique**

Les méthodes d'analyse utilisant des rayons X [Petersen *et al.* '91] ainsi que les méthodes de thermogravimétrie [Aramata-Saitoh '97] sont des outils intéressants pour l'analyse des composés du silicium. Dans le cadre de cette synthèse, elles ne seront pas décrites étant donné qu'il s'agit de méthodes inadaptées pour l'analyse d'échantillons gazeux.

2.1. Les méthodes analytiques séparatives basées sur la chromatographie

La chromatographie consiste en une séparation physique des composés en fonction de leur affinité à l'égard de deux phases, l'une stationnaire et l'autre mobile.

L'ensemble des méthodes chromatographiques employées pour l'analyse des composés organiques siliciés est résumé dans le Tableau 16.

Tableau 16: Les méthodes analytiques séparatives basées sur la chromatographie.

Technique	Principales applications	Description	Caractéristiques	Remarques
GC	Analyse de composés volatils et détermination fonctionnelle	Mélange séparé sur une colonne d'après une répartition entre la phase mobile et la phase stationnaire	Molécules avec des pressions de vapeur <1 torr à la température de l'injecteur Analyse de l'ordre du ppm	Pas applicable aux échantillons faiblement volatils Système d'introduction à adapter
HPLC SEC/GPC SFC	Séparation et identification, quantification de composés individuellement dans un mélange Distribution moléculaire ou de taille des polymères	Mélange séparé par rétention sélective sur une colonne Pour la SEC il s'agit d'une exclusion stérique il n'y a pas de rétention à proprement parlé	Echantillons solubles dans un solvant	Grand nombre de détecteurs adaptables
<i>De nombreux couplages sont envisageables</i>				

2.1.1. Chromatographie gazeuse (GC)

Les composés organiques siliciés volatils de faibles masses moléculaires (< 800 g.mol⁻¹) sont souvent analysés par chromatographie gazeuse (GC) [Schweigkofler-Niessner '99]. La séparation des espèces présentes dans les échantillons est efficace et la caractérisation peut être d'ordre quantitatif et/ou qualitatif.

La plupart du temps, la phase stationnaire est uniformément répartie sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui traverse l'ensemble stationnaire. L'échantillon à analyser est vaporisé. Le fluide gazeux l'entraîne jusqu'à la colonne qui va permettre une séparation des différents constituants du gaz, selon leurs interactions respectives avec la

phase stationnaire. En sortie de colonne, ces constituants passent à travers un système de détection. Les détecteurs les plus fréquemment couplés à la chromatographie en phase gazeuse sont les suivants : **TCD** (Détecteur à Conductivité Thermique), **FID** (Détecteur à Ionisation de Flamme), **ECD** (Détecteur à Capture d'Electrons), **MS** (Spectromètre de Masse) et **AES** (Spectromètre d'Emission Atomique).

Des exemples de couplage GC et détecteur FID (Flame Ionization Detection) ont été décrits pour l'analyse de composés siliciés volatils dans des boues de STEP [Dewil *et al.* '07]. Le détecteur FID est très sensible et il ne donne de réponse qu'aux composés organiques notamment carbonés. Toutefois, il présente l'inconvénient de détruire l'échantillon qui le traverse, car son principe est de le brûler dans une flamme d'hydrogène.

Enfin, malgré un usage répandu de la GC, des inconvénients majeurs existent. Ils concernent l'utilisation de colonnes en silice recouverte de PDMS qui contiennent du silicium et qui peuvent donc conduire à l'apparition de composés siliciés exogènes dans les chromatogrammes.

Ce problème majeur dans l'analyse des composés siliciés sera traité dans le paragraphe 5 dédié au biais d'analyse.

2.1.2. HPLC (*Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance*)

L'HPLC permet une séparation des molécules polaires et apolaires, en fonction du type de colonne. Le point fort de l'HPLC réside dans la récupération de fractions pures des échantillons analysés lorsqu'elle est couplée à un détecteur UV. Après leur séparation, les composés présents dans l'éluat peuvent être détectés par un des systèmes de détection qui ont été décrits précédemment pour la GC.

A priori, l'adaptation ou le couplage avec des moyens de détections spécifiques rendent cette méthode très attractive.

L'HPLC est souvent employée pour l'analyse des siloxanes dans les fluides (d'humains ou d'animaux tels que les urines, le sang ...) [Varaprath *et al.* '01].

Pour l'analyse des siloxanes dans l'environnement, elle a également déjà été mise en œuvre [Biggs-Fetzer '89], [Dorn-Skelley-Frame '94], [Lehmann-Miller '96], [Grümping-Hirner '99].

Il est intéressant de souligner que la détection du DMSD généré lors de la dégradation de PDMS dans les sols a pu être réalisée par un couplage HPLC-ICP-OES [Lehmann-Miller '96]. Par ailleurs, le TMSOL a également été détecté par HPLC-ICP-OES dans des lixiviats de décharge [Grümping-Hirner '99].

2.1.3. SFC (*Chromatographie en Phase Supercritique*)

La SFC améliore les limites de la GC. Il s'agit également d'une technique alternative à l'HPLC pour la séparation des composés non volatils ou thermiquement labiles.

Le CO₂ supercritique est un fluide qui permet une excellente séparation des composés organiques siliciés [Later *et al.* '88] en particulier celle des silanols. Cette technique est encore plus performante lorsqu'elle est couplée à l'ICP-OES [Forbes *et al.* '90]. La SFC peut également être couplée à un grand nombre de détecteurs tels que FID, MS, UV *etc.*

2.1.4. SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique)

La chromatographie d'exclusion stérique permet de séparer les polymères en fonction de leur volume hydrodynamique. Les polymères sont caractérisés selon leur distribution de masse dans des échantillons d'origines très variées. Aucune interaction entre le support physique de la colonne et l'analyte n'est mise en jeu. Les colonnes sont constituées de réseaux poreux. Les conduits et les pores qui constituent ce réseau contiennent le solvant dans lequel les composés siliciés sont dissous. Ils pénètrent les pores selon leur diamètre et dans une moindre mesure selon leur géométrie. La résolution des composés individuellement n'est possible que si un couplage avec un outil de détection est mis en place. L'appareil peut ainsi être muni de différents détecteurs : réfractomètre, Diffusion de la Lumière à Angle Droit (RALS) ou être couplé à un ICP-OES [Bryant *et al.* '97], [Claesson *et al.* '01].

Pour l'analyse d'échantillons issus de l'environnement, le couplage à des détecteurs en ligne devient un outil d'analyse très fin et intéressant [Cassidy *et al.* '76], [Watanabe *et al.* '84].

Enfin, cette technique minimise les interférences avec les silicates inorganiques. En effet, les colonnes ne retiennent pas les composés inorganiques [Varaprath *et al.* '06]. Cette technique est utilisée pour le suivi de synthèse de polymères, la séparation d'oligomères ou le suivi d'une dégradation.

Le suivi de la dégradation de PDMS dans des sols a déjà été réalisé par SEC [Lehmann *et al.* '94], [Lehmann *et al.* '95], [Buch-Ingerbrigston '79].

2.2. Les méthodes de détection et de spéciation basées sur la spectroscopie

La spectroscopie est souvent employée pour l'analyse de composés contenant du silicium. Les techniques de spectroscopie qui vont être évoquées dans ce paragraphe sont brièvement décrites dans le Tableau 17.

Tableau 17: Les méthodes de spéciation basées sur la spectroscopie.

	Technique	Principales applications	Description	Remarques	Forme de l'échantillon
Moléculaire	UV/visible	Analyse quantitative des composés traces aromatiques	L'absorption UV ou visible est mesurée Elle dépend de l'existence de chromophores dans la molécule	Peu de COVSi possède des noyaux aromatiques	Liquide
	IR	Détermination et identification de la structure, des groupes fonctionnels, des phases de l'échantillon.	L'absorption des radiations IR due à l'état vibrationnel des molécules est mesurée. Les fréquences des caractéristiques vibrationnelles du spectre permettent une identification distincte des molécules	Préparation de l'échantillon fastidieuse	Solide, liquide, gaz
Atomique	AAS	Analyse de traces Analyse quantitative pour des éléments seuls	Vaporisation de l'échantillon dans une flamme Formation d'atomes qui absorbent la lumière, la quantité d'absorption est mesurée	Préparation des échantillons longue	Tous les liquides ou solides pouvant être dissous dans un solvant adapté, compatible avec le plasma ou la flamme
	OES	Détection très basse Analyse quantitative pour plus de 70 éléments	L'échantillon liquide est vaporisé dans un plasma d'argon Les électrons sont excités. La photoémission apparaît à des longueurs d'ondes caractéristiques pour chaque élément	L'analyse avec des solvants nécessite une optimisation de l'appareillage	
Moléculaire ou atomique	Masse	Séparation et identification de composés ou d'isomères dans un mélange	Couplage d'une méthode chromatographique (ou autre) avec un spectromètre de masse		Solide, liquide, gaz

2.2.1. Spectrométrie Absorption-UV

Les composés siliciés, notamment les PDMS, disposent d'une absorption UV entre 160 et 220 nm, une région très peu employée en routine [Varaprath *et al.* '06].

La détection UV n'est possible que pour les composés ayant un groupe phényle (présence d'un chromophore) qui réémet des bandes d'absorption intenses dans la région 250 à 270 nm. Ce type de technique est de ce fait rarement employé.

2.2.2. Spectrométrie IR (Infra Rouge)

La spectrométrie InfraRouge permet une analyse qualitative des PDMS. En effet, la technique aboutit à un profil spectral des composés analysés. L'analyse permet de connaître la structure moléculaire interne des polymères. La quantification est également possible mais elle n'est pas très sensible. Les solvants utilisés pour cette étape sont le plus souvent : CCl₄ et CS₂.

Les techniques basées sur la spectrométrie IR sont nombreuses [Wachholz *et al.* '95]. Dans le cadre de cette étude, elles ne seront pas détaillées de façon exhaustive. Cependant, il est intéressant de noter que l'utilisation de la FTIR* a été employée pour l'analyse de siloxanes dans des matrices complexes, notamment des sédiments [Pellenbarg '79], [Pellenbarg-Tevault '86], [Pellenbarg-Carhart '91].

2.2.3. Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une technique permettant de détecter et d'identifier les composés siliciés par mesure de leur masse. Elle permet également de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant.

Le déplacement des ions dans les champs électrique et magnétique permet de les séparer en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Les substances chimiques sont identifiées par séparation sélective des ions gazeux dans les champs électromagnétiques. La MS fournit des informations qualitatives et quantitatives sur la composition atomique et moléculaire des matériaux inorganiques et organiques. Différentes méthodes d'ionisation peuvent être mises en place en spectrométrie de masse, par exemple : Ionisation par impact électronique (**EI**), Ionisation Chimique (**CI**), Ionisation par Bombardement Atomique (**FAB**) ... La détection de composés siliciés volatils dans l'atmosphère est souvent réalisée par GC-MS [Pelizarri *et al.* '76].

Concernant l'analyse des biogaz, la GC couplée à un spectromètre de masse est également la méthode la plus couramment retrouvée dans la littérature, qu'il s'agisse de biogaz d'ISDND ou de digesteur de boues de STEP [Schweigkofler-Niessner '99].

La GC - MS est encore plus sensible si elle est utilisée en mode **SIM** (Single Ion Monitoring = Suivi Sélectif des Ions) [Varaprath-Lehmann '97]. Pour les composés siliciés de très fortes masses molaires qui ne peuvent être analysés par GC-MS, d'autres techniques de spectrométrie de masse comme le MALDI/TOF (Ionisation par désorption laser assistée par matrice (MALDI) couplée à un analyseur de masse de type temps de vol

* Spectroscopie Infra-Rouge par Transformée de Fourier.

(TOF)) sont parfois employées.

Le problème majeur de la spectrométrie de masse concerne la mauvaise détermination des composés linéaires au dessus de l'hexadécaméthylheptasiloxane et pour les cycliques au dessus du D6.

Enfin, en GC-MS, les silanols sont instables et ne sont pratiquement jamais détectés [Vessman *et al.* '78], [Varaprath-Lehmann '97], [Varaprath'99].

2.2.4. Méthode de spectrométrie atomique

La spectroscopie atomique permet de mesurer et d'attribuer les longueurs d'ondes lumineuses : soit émises par des atomes excités, c'est la spectroscopie d'émission ; soit absorbées par des atomes, c'est la spectroscopie d'absorption.

Les techniques telles que la FAA (Absorption Atomique de Flamme) et FE (Emission de Flamme) sont couramment mises en œuvre car leurs limites de détection correspondent aux concentrations de silicium retrouvées dans des échantillons d'environnement. Il est également possible d'utiliser l'ETA (Atomisation ElectroThermique) [Felby '86].

La méthode de choix dans le domaine est désormais la Spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif : ICP-OES. Elle permet une analyse presque exhaustive des éléments du tableau périodique.

Elle est très utilisée car elle est très sensible au niveau de l'analyse du silicium [Hausler-Taylor '81] [Biggs - Fetzer '89], [Watanabe *et al.* '84], [McQuaker '79]. Les plages d'analyse s'étendent du $\mu\text{g.l}^{-1}$ au g.l^{-1} [Jia *et al.* '03].

La détermination du silicium biologique fait fréquemment référence à cette technique analytique [Hauptkorn *et al.* '01].

De surcroît, l'analyse des composés siliciés est possible en milieu aqueux et en milieu organique en ICP-OES, ce qui s'avère être un point positif supplémentaire. Toutefois, l'analyse du silicium dans des solvants organiques nécessite d'adapter l'interface ICP [Grümping-Hirner '99] [Grümping *et al.* '98]. L'utilisation de solvant affecte principalement la stabilité du plasma lors de l'analyse. Des dépôts de carbone sur l'injecteur et d'autres parties de la torche apparaissent lors de l'utilisation de certains solvants et dans ces conditions le plasma d'argon est instable.

De plus, de nombreux couplages sont possibles, notamment avec l'HPLC, la SEC, *etc.* Toutefois, pour ces combinaisons la nature des solvants employés doit être précisément étudiée [Watanabe *et al.* '88]. Par exemple, la majorité des solvants utilisés en HPLC ne sont pas compatibles avec l'analyse ICP-OES.

Dans le cadre d'études environnementales, le couplage RP-HPLC (reverse phase HPLC) et ICP-OES a déjà été mis en œuvre [Dorn-Kelly Frame '94].

2.3. Les méthodes de détection RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)

Trois types de RMN sont communément employés pour la caractérisation des composés siliciés, la ^1H RMN, la ^{13}C RMN et la ^{29}Si RMN [Pellenbarg '91], [Bellama *et al.* '04], [Fux '79]. Elles permettent de déterminer la structure et la dynamique moléculaire de polymères comme les siloxanes. Les interférences avec le silicium minéral ne perturbent pas l'analyse, ce qui est intéressant pour des échantillons d'environnement parfois chargés en silice minérale.

2.4. Méthodes d'analyses chimiques du silicium

2.4.1. Minéralisation

La détermination du silicium total par conversion des polymères organiques de silicium en silice minérale est parfois mise en œuvre. Elle peut être réalisée par fumigation avec H_2SO_4 ou HNO_3 . La réaction avec du Na_2CO_3 conduit à des composés solubles à partir de la silice. L'analyse du silicium peut ensuite être réalisée par une des méthodes atomiques évoquées précédemment ou par colorimétrie.

2.4.2. Colorimétrie

Cette méthode est basée sur le fait que la dissolution des silicates conduit à la formation d'acide orthosilicique, $\text{Si}(\text{OH})_4$. Celui-ci réagit en milieu acide ($1 < \text{pH} < 2$) avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe silicomolybdique jaune. En présence d'un mélange de métaux et de sulfite de sodium, le complexe jaune est réduit en bleu de molybdène dont l'intensité de la coloration est mesurée à 880 nm. L'interférence des ions phosphate et arséniate est supprimée en ajoutant de l'acide oxalique, qui décompose les complexes colorés formés avec ces ions. La réaction est accélérée en opérant à 37°C et elle a une sensibilité de l'ordre du ppm [King-Stantial '33], [Austin '78]. Elle permet une détection du silicium minéral uniquement. Il s'agit d'une réaction connue depuis longtemps, notamment décrite par Mulin et Riley [Mulin-Riley '55], puis revue par Fanning et Pilson [Fanning-Pilson '73]. Des méthodes basées sur cette réaction sont disponibles dans le commerce. Elles permettent d'obtenir les concentrations de silice en routine dans des eaux.

Ces techniques d'analyse existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique. Aujourd'hui les méthodes d'analyse sont beaucoup plus accessibles grâce à des logiciels fonctionnels. Les couplages pouvant être opérés sont également des atouts indéniables pour l'analyse du silicium dans des échantillons issus de l'environnement.

Après avoir fait ce rapide tour d'horizon, un bilan des méthodes adaptées à l'analyse des composés siliciés dans les biogaz et dans les boues de STEP va être dressé.

3. Échantillonnage et analyse de COVSi dans des biogaz

Les choix des méthodes d'échantillonnage et d'analyse des composés siliciés dans des biogaz doivent être réalisés de façon réfléchie en fonction des objectifs recherchés et des outils à disposition.

3.1. Echantillonnage

L'échantillonnage des gaz le plus pertinent nous semble être celui qui est obtenu par absorption dans un solvant approprié.

La quantité de gaz analysée est parfaitement connue et les biais sont minimisés par rapport aux méthodes de prélèvement dans un contenant (Sacs Tedlar®, ampoule...). En outre, la mise en place sur site est simple et les quantités échantillonnées importantes permettent d'être très représentatif, même dans le cas de teneurs faibles en COVSi.

Si une analyse élémentaire du Si dans les solutions est envisagée, les problèmes de recombinaisons chimiques au sein des solutions n'auront aucune importance sur le résultat final.

Par contre, si une analyse moléculaire des COVSi en solution est privilégiée, il faudra être conscient que les composés détectés peuvent être différents de ceux réellement présents dans le biogaz. L'échantillonnage en sacs Tedlar® pour analyse individualisée des COVSi ne paraît pas adapté pour les raisons citées précédemment (recombinaisons, adsorption, ...).

3.2. Analyse

Les méthodes de spectroscopie UV, IR et RMN ne sont pas, ou peu, adaptées à l'analyse des COVSi dans les biogaz. Elles sont complexes à mettre en œuvre sur le terrain et les teneurs en COVSi sont trop faibles pour permettre des exploitations intéressantes.

La thermogravimétrie et les méthodes chimiques ne sont également pas appropriées pour l'analyse des composés siliciés présents dans les biogaz. Les méthodes chimiques ne permettent l'analyse que des composés inorganiques, et dans le cas des biogaz les composés siliciés présents sont uniquement d'origine organique.

Les méthodes les plus fréquemment utilisées sont les méthodes de chromatographie, en particulier la GC-MS. Un étalonnage spécifique à chaque composé est requis. Dans ces conditions, seuls les composés dont les étalons sont commercialisés peuvent être détectés. Ces méthodes ne prennent pas en compte la multitude de composés organiques siliciés potentiellement présents dans les biogaz, car les étalons n'existent pas et il paraît utopique de chercher à les préparer.

A l'opposé, les méthodes de détection atomique sont des outils de choix. Elles aboutissent à des teneurs globales en silicium. De ce fait elles conduisent à des résultats plus proches des teneurs réelles que la GC-MS et correspondent mieux aux attentes des gestionnaires de biogaz.

Ce bilan souligne les qualités indéniables d'un échantillonnage par absorption dans un solvant suivi d'une analyse élémentaire du silicium par détection atomique (ICP-OES).

4. Analyse des composés siliciés dans des matrices solides

Dans la littérature, une différenciation entre les composés polaires et apolaires est soulignée, c'est pourquoi ils seront traités séparément dans le paragraphe qui suit. L'étape d'extraction des composés sera la plus détaillée car concernant les outils d'analyse du Si, ils sont similaires à ceux décrits précédemment.

4.1. Extraction des composés

4.1.1. Extraction des composés apolaires

Les solvants organiques permettant l'extraction de composés siliciés apolaires sont nombreux. Le tableau suivant répertorie les principaux solvants utilisés dans la littérature en fonction de la taille et de la nature des siloxanes à extraire :

Tableau 18: Les principaux solvants utilisés pour l'extraction des PDMS.

Miscibilité totale avec les solvants suivants :	PDMS > 5 cst* non solubles dans les solvants suivants :	Les polymères de 0,65 à 10 cst sont miscibles en toutes proportions dans les solvants suivants :	Les polymères dont la viscosité est supérieure à 50 cst sont immiscibles dans les solvants suivants :
Benzène, CCl ₄ , CHCl ₃ , Diéthyléther, CH ₂ Cl ₂ , Perchloroéthylène, MIBK, Hexane, Toluène, Xylène	Méthanol, Ethylglycol, Cyclohexanol, Cellosolv	Acétone, N butanol, Dioxane, Ethanol, Isopropanol	Dioxane, Ethanol, N butanol, Acétone, Isopropanol

Selon le type de matrices et d'impuretés considérées, certains solvants sont plus ou moins efficaces [Spivack *et al.* '97]. Dans la littérature, des protocoles d'extraction des composés siliciés sont décrits pour des matrices variées comme les sols, les sédiments ou les boues de STEP. Le Tableau 19 présente quelques exemples d'extraction de composés siliciés dans des boues de STEP, effluents de STEP, sols et sédiments. L'efficacité de l'extraction est définie par l'indice de récupération des composés. Cet indice a été déterminé par un marquage au ¹⁴C de PDMS ajoutés aux échantillons [Varaprath-Cao '00].

Tableau 19 : Extraction de composés siliciés dans des matrices issues de l'environnement.

Matrice	Concentration	Indice de récupération	Solvant et méthode d'extraction	Sources
Boue de STEP	697 ppm	100+/- 6	THF	Carpenter-Gerhards '97
Effluent en entrée de STEP	2,75 ppm	74+/-2	Extraction des solides en suspension Extraction sur filtre au THF	Cassidy <i>et al.</i> '76
Sol	100 ppm	90+/-7	THF. Diéthyléther Par extraction Soxhlet	Watanabee, '88 Watanabe <i>et al.</i> '84 Pellenberg, '79
Sédiment	72,3 ppm	89+/-3	THF / Diéthyléther / Par extraction Soxhlet	Pellenberg - Tevault '86

* Le centistoke est une des unités de mesure de la viscosité cinématique des fluides. Un centistoke est égal à 1 mm²/s.

La plupart des solvants usuels ont souvent été choisis par rapport aux connaissances acquises dans le domaine médical. Par exemple, le THF est fréquemment utilisé pour l'extraction des silicones (notamment cycliques) dans les tissus biologiques [Varaprath *et al.* '98].

4.1.2. Extraction des composés polaires

L'efficacité de la plupart des solvants organiques évoqués précédemment est faible quant à l'extraction de composés organosiliciés hydrophiles comme les silanols. En effet, de part la présence de fonctions hydroxyles, les silanols sont hydrosolubles et sont donc faiblement extraits par la plupart des solvants organiques apolaires. Par exemple, le DMSD est soluble dans le THF et dans l'acétone, qui sont des solvants organiques mais *polaires*. A l'inverse, il est totalement insoluble dans l'hexane et le dichlorométhane, qui sont des solvants *apolaires*.

Des expériences du Silicones Environmental, Health and Safety Council (SEHSC), d'extraction du DMSD ont été réalisées. Il est extrait à 90 voire 95 % dans des sols humides avec du THF, alors que dans des sols secs, le DMSD est très peu extractible car fortement lié à la matière organique. C'est pourquoi, dans le cas de sols secs il est recommandé de réaliser une première extraction avec une solution de CaCl_2 (0,01 M) avant celle proprement dite avec un solvant organique [Lehmann *et al.* '94].

Les techniques SPE (Solid Phase Extraction) sont décrites pour l'extraction de composés siliciés dans des matrices issues de l'environnement [Carpenter-Gerhards '97]. Concernant l'extraction des silanols, les adsorbants communs comme les gels de silice, d'alumine ou de florasil sont *a priori* les moins efficaces. Par contre, les résines échangeuses d'ions, basiques permettent de retenir le DMSD d'échantillons aqueux sous forme de silanolates, qui sont élués avec très peu de solution de NaOH (0,1 N).

Les colonnes SPE composées de styryldivinylbenzène (ENV+Jones Chromatography) sont également très efficaces vis-à-vis de la rétention des silanols (le DMSD et le méthylsilanetriol peuvent être extraits de cette façon) [Varaprath-Cao '00]. Des essais avec des composés marqués (DMSD et méthylsilanetriol) au ^{14}C conduisent à une récupération de l'ordre de 94 % du méthylsilanetriol. Des essais similaires dans des tissus biologiques ont déjà été réalisés en SPE [Varaprath *et al.* '98] afin d'extraire des organosiloxanes et des organosilanols faiblement concentrés. Les pourcentages de récupération de D4 et de D5 dans ces conditions varient de 94 à 98 %.

4.2. Analyses des composés siliciés présents dans les solutions d'extraction de matrices solides

La majorité des techniques décrites précédemment pour l'analyse des composés siliciés en solution sont applicables. Il s'agit, encore une fois, de faire des choix entre des méthodes d'analyse globale du silicium (type ICP-OES) ou des méthodes sélectives qui ciblent certains composés siliciés (chromatographie).

5. Biais liés à l'analyse des siloxanes

L'analyse du silicium « organique » est très complexe et elle est souvent entachée d'erreurs [Frye '87]. Quelques auteurs se sont penchés sur ce problème. Par exemple, en GC-MS il n'est pas étonnant de retrouver du D4 en bruit de fond lors de l'analyse et même dans les blancs. La source de ce bruit de fond provient des éléments en silicone comme les septums, les joints toriques, la colonne... Les injecteurs sont souvent la source de contamination lors de l'insertion de la seringue. De plus les phases stationnaires sont souvent des polymères de siloxanes et par conséquent cela peut introduire des erreurs.

Deux sources principales de contaminations sont rencontrées et vont être détaillées :

- Les colonnes.
- L'appareillage.

5.1. Contamination par les colonnes

L'utilisation de phases stationnaires constituées de PDMS est la principale cause d'erreurs lors de l'analyse d'échantillons contenant des composés siliciés. Du D4 exogène est souvent retrouvé. Cette présence non désirée peut être attribuée à la présence d'eau qui endommage la colonne, et favorise la formation de D4 [Durkin *et al.* '98].

Des essais ont permis de démontrer cela. Ils consistent en l'exécution de trois « run » en GC-MS comme suit :

- Essai 1 : chromatogramme sans injection « run à sec »
- Essai 2 : chromatogramme avec injection de 2 μ L de THF humide
- Essai 3 : chromatogramme avec injection de 2 μ L de THF humide mélangé à 10 % d'eau

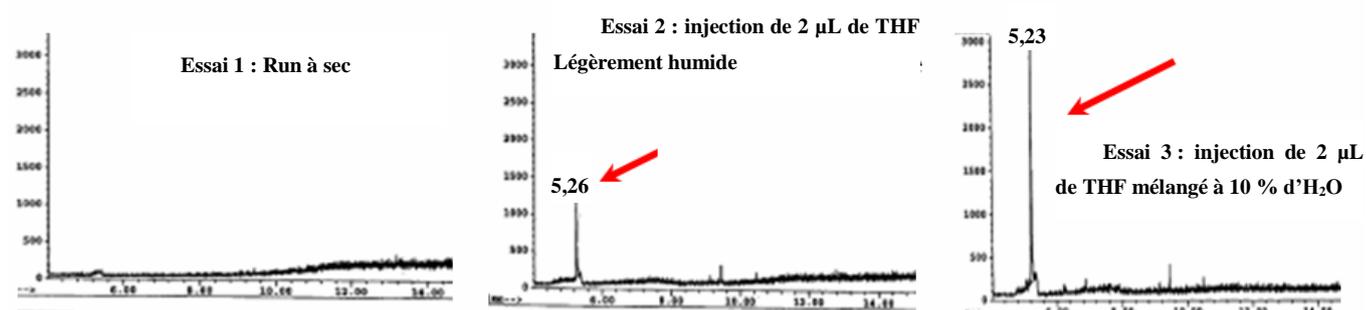


Figure 30: Analyse GC-MS après injection de solvants plus ou moins humide montrant la formation de D4 par réaction entre l'eau et la phase stationnaire de PDMS (élution à 5,26 min pour l'essai 2 et à 5,23 min pour l'essai 3) [Varaprath *et al.* '00].

L'influence de l'eau sur la dégradation de la colonne (PDMS) avec formation de D4 est résumée sur la Figure 31.

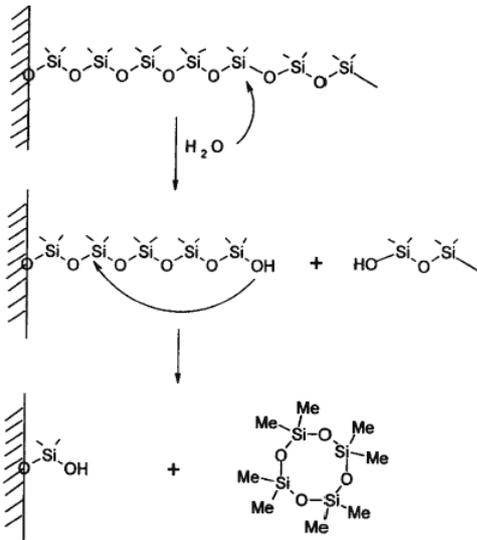


Figure 31 : Formation de D4 par interaction entre la colonne en PDMS et un solvant humide [Varaprath *et al.* '00].

Un solvant sec est donc préférable pour les analyses de composés siliciés sur des colonnes en PDMS [Butrym '08], [Baltussen *et al.* '98].

5.2. Contamination par d'autres éléments de la chaîne analytique

L'ensemble des éléments contribuant à l'analyse des composés siliciés peut être à l'origine d'artefacts de mesure.

La présence de contaminants dans le système d'injection est souvent à l'origine de résultats biaisés. La Figure 32 représente des chromatogrammes avant et après nettoyage du système d'injection. Sans nettoyage du port d'injection le bruit de fond est plus important que lorsqu'il est effectué.

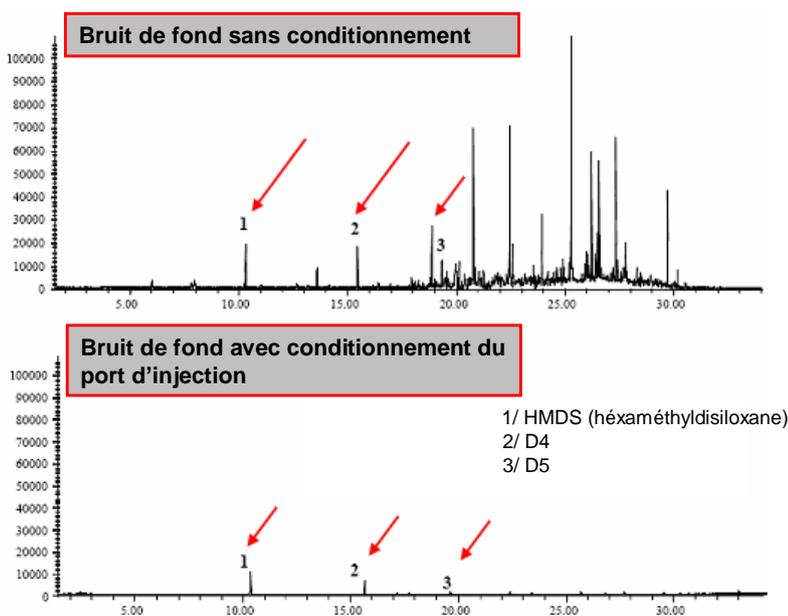


Figure 32: Bruit de fond de chromatogramme avant et après conditionnement du port d'injection en GC-MS [Manura].

Le bruit de fond du chromatogramme sans nettoyage de l'injecteur s'explique par des contaminations des échantillons précédents sur le système d'injection et les joints du système. Après le nettoyage de l'injecteur les pics du D3, D4 et D5 apparaissent encore sur le chromatogramme mais de façon minime.

Enfin des contaminations peuvent provenir des graisses silicones utilisés pour lubrifier le matériel, les joints toriques, les tuyaux contenant des polymères de silicones...

Les sources de pollution sont multiples, il ne faut négliger aucune source de contaminations [Kang *et al.* '05].

5.3. Bilan

L'analyse des composés organiques volatils siliciés est complexe. Beaucoup de précautions doivent être envisagées lorsqu'elle est mise en œuvre.

L'analyse des COVSi dans les biogaz constitue un cas particulier, car aucune méthode d'analyse normalisée n'existe à ce jour pour leur quantification dans des matrices gazeuses [Dewil *et al.* '07].

Le faible nombre de résultats existants quant à l'analyse de biogaz est surprenant mais compréhensible au vu des difficultés décrites.

*Au regard des problèmes spécifiques posés par les COVSi présentés précédemment et de leurs conséquences néfastes sur la pérennité des filières de valorisation du biogaz, savoir les quantifier dans le biogaz est donc un véritable enjeu technique et économique [Chatain *et al.* '08].*

Quelques laboratoires Européens* se sont intéressés à cette problématique mais chacune de leurs méthodes conduit à des résultats discutables. Ce manque de fiabilité des mesures pose plusieurs problèmes, tels que : l'impossibilité de prévoir la maintenance sur un site avant l'installation du système de valorisation, l'évaluation illusoire de l'efficacité d'un traitement épuratoire et de son dimensionnement. Malgré tout, des traitements des COVSi dans les biogaz ont été mis en place ou étudiés en laboratoire. Ils seront brièvement considérés dans les paragraphes suivants.

* Ci-dessous est présentée la liste de quelques uns des laboratoires réalisant ces analyses en Europe : DCMS (Belgique), Profaktor Produktionsforschungs GmbH (Autriche), Federal Institute for Materials Research and Testing BAM (Allemagne), Norwegian Institute for Air Research (NILU) (Norvège), Swedish Environmental Research Institute (IVL) (Suède).

V. **TRAITEMENT EPURATOIRE DES COVSi DANS LES BIOGAZ**

Selon le mode de valorisation souhaité, les nécessités d'épuration des biogaz ne sont pas les mêmes [ATEE-ENERGIE PLUS '98], [Tirnoveanu-Radu '04].

Dans la plupart des cas, les COVSi doivent être épurés. Même s'il semble techniquement impossible d'éliminer toutes les traces de COVSi dans les biogaz, le principal objectif est de pérenniser la filière de valorisation énergétique *via* un traitement économiquement adapté. Différents procédés d'épuration de ces composés ont été étudiés, avec chacun des efficacités et des coûts différents.

Le traitement de ces composés doit donc être fixé en fonction des coûts pouvant être engagés à ce poste par l'exploitant, en lien direct avec le mode de valorisation retenu et donc la qualité du biogaz nécessaire. Les moyens épuratoires des biogaz répertoriés dans la littérature sont classiquement ceux retrouvés pour tous les gaz : réfrigération/condensation, absorption gaz/liquide, adsorption gaz/solide. Des méthodes de traitement biologiques ont également été envisagées pour le traitement des siloxanes, de façon plus anecdotique.

1. Refroidissement (condensation cryogénique)

Ce procédé vise à refroidir le biogaz, permettant du fait de leur pression de vapeur, une condensation de l'eau, d'une partie des COVSi et d'autres composés organiques volatils lourds. Dans ces conditions, le tout peut être évacué sous forme liquide.

Le Tableau 20 illustre les résultats obtenus par différents auteurs, par cette méthode pour l'épuration des COVSi dans les biogaz.

Tableau 20: Efficacité d'un procédé de traitement des COVSi par refroidissement du biogaz à différentes températures.

Température de condensation	% d'abattement des COVSi	Références bibliographiques
5 °C	12 %	Schweigkofler-Niessner '01
- 25 °C	25,9 %	Hagmann <i>et al.</i> '01
- 70 °C	99,3 %	Hagmann <i>et al.</i> '01

Même si la réfrigération à -70°C semble intéressante, il paraît évident, au vu de ces résultats, que l'élimination des COVSi est difficilement envisageable, par ce procédé, à l'échelle industrielle, que ce soit pour des raisons techniques (débits de biogaz limités) et financières (consommation énergétique très élevée notamment lors du passage d'une condensation classique à une condensation cryogénique permettant une meilleure épuration).

2. Adsorption

Les techniques d'adsorption doivent être douées de capacités exceptionnelles afin d'éliminer les COVSi des biogaz. En effet, la présence de centaines de contaminants ainsi que de la vapeur d'eau diminuent la durée de vie des adsorbants et ne facilitent pas le piégeage des COVSi [UK '02].

Le principe de l'adsorption est le suivant : le biogaz est mis en circulation au sein d'un module composé d'un support solide adsorbant. Ce module retient les composés siliciés dans les pores de l'adsorbant. Certaines conditions doivent être optimisées : choix du matériau adsorbant, humidité et température relative du biogaz, débit de biogaz à l'entrée de l'unité d'adsorption et concentration en éléments traces dans le biogaz. Le choix du matériau peut se faire parmi un grand nombre, notamment : charbon actif, gel de silice, résine *etc.* Le diamètre des micropores à utiliser pour des molécules comme les siloxanes est idéalement situé entre 10 et 100 Å.

L'efficacité de la rétention des siloxanes dans le matériau va dépendre de la capacité de diffusion des siloxanes du gaz vers la couche superficielle de l'adsorbant, de la diffusion au sein de cette couche et de la rétention par les micropores [Huppmann *et al.* '96]. L'humidité relative du gaz va influencer la capacité d'adsorption du matériau. Plus le gaz est humide moins l'adsorption est bonne car l'eau sera retenue dans le matériau et va saturer les micropores du matériau. Certains auteurs fixent la limite d'humidité relative à 60 % pour installer une unité d'adsorption au charbon actif [Prabucki '01].

La pression et le débit de biogaz à l'entrée de l'unité d'adsorption vont également influencer le processus. Si toutes les zones de l'adsorbant ne sont pas soumises aux mêmes débits, la durée de vie du charbon actif est diminuée. Si le débit de gaz est optimisé à l'entrée de l'unité, les sites seront saturés en même temps et ainsi la capacité de charge du matériau est améliorée.

Comme l'illustre le tableau ci-dessous, quelques supports adsorbants ont été testés en laboratoire et sur sites avec des pourcentages d'élimination des COVSi différents.

Tableau 21: Efficacité des principaux procédés de traitement des COVSi par adsorption.

Nature du support solide adsorbant	% d'élimination des COVSi	Conditions opératoires et éventuelles difficultés rencontrées	Références bibliographiques
Charbon actif	Jusqu'à 99 %	Changement du charbon quand sa capacité maximale d'adsorption est atteinte. Régénération rarement possible ⇒ coûts de remplacement. Adsorption compétitive entre les COVSi, d'autres composés traces et la vapeur d'eau ⇒ diminution de la durée de vie de l'adsorbant. Fonctionnement en discontinu ⇒ 2 lits de charbon en parallèle nécessaires.	Hagmann <i>et al.</i> '01 Huppmann <i>et al.</i> '96
Gel de silice	> 95 % pour D2 et L5	Au-delà de 10 % d'humidité, la capacité d'adsorption des COVSi diminue de manière significative.	Schweigkofler - Niessner '01
Alumine	90 % du D4 contenu dans 25 L d'un échantillon réel à 20 ppm (STEP)	Après régénération (rétro-lavage avec de l'azote à 300 °C), les capacités d'adsorption sont réduites de 10 %.	Lee <i>et al.</i> '01

D'après ces résultats, l'adsorption des biogaz sur des supports solides peut se révéler efficace, cependant les unités d'adsorption se saturent très vite. Ces techniques d'épuration sont économiquement peu intéressantes et sont très coûteuses en temps de travail pour des efficacités assez médiocres.

L'utilisation de charbon actif est la technique la plus employée sur le terrain, cependant les exploitants

doivent engager des coûts financiers démesurés.

L'exemple anglais de Trecatti (Grande Bretagne) démontre l'importance du coût financier de la mise en place d'un charbon actif dans une ISDND. En effet, le charbon actif doit y être changé toutes les semaines. Cette opération monopolise une journée (donc une journée sans adsorbant) et coûte 2000 € [Dewil *et al.* '05].

3. Absorption

L'absorption gaz/liquide est une technique souvent mise à profit pour l'épuration des gaz. Les COVSi peuvent être absorbés par des solvants.

Lors de cette opération, la température et le choix du solvant ont un impact important sur l'efficacité du procédé. L'utilisation d'ultrasons peut également y être couplée. Ce type de procédé nécessite l'utilisation de colonnes garnies, par exemple avec des anneaux de Raschig. La principale difficulté inhérente à ce type de procédé est l'élimination incomplète des COVSi, car ceux-ci sont très volatils et sont facilement extraits du solvant pour des débits de gaz élevés [Schweigkofler-Niessner '01].

Le choix de solvants acides est conseillé. Etant donné la forte concentration de CO₂ dans le biogaz si un solvant basique est utilisé, une précipitation de carbonates est à prévoir [Schweigkofler-Niessner '01].

Les acides : sulfurique, nitrique et phosphorique ont été testés en laboratoire pour l'élimination du D5 et du L2. Dans ces cas, l'élimination a été efficace à hauteur de 95 % à 60°C. A température ambiante, les taux d'abattements sont d'environ 60 %.

L'acide sulfurique a été testé par Huppmann *et al.* (1996). Il permet une élimination du D4 à plus de 99 % à 60°C. Des solutions d'acide sulfurique diluées permettent une élimination de 26 % de D4.

En Grande-Bretagne une équipe de chercheurs a expérimenté un système d'absorption avec une huile hydrocarbonée. L'objectif était d'éliminer les éléments organiques halogénés. Le système permet de piéger 60 % des siloxanes présents [Stoddart *et al.* '99].

Les problèmes liés à l'utilisation des solvants testés concernent en premier lieu leur efficacité, mais également la nécessité et le coût environnemental de leur traitement.

4. Traitement biologique

Le groupe Profactor met en avant les propriétés de microorganismes capables de dégrader les siloxanes. Des biofiltres permettraient d'épurer les biogaz [Accettola *et al.* '08]. Il s'agit pour l'instant de la seule publication sur ce type de solution épuratoire des COVSi dans les biogaz, et elle a uniquement été testée à l'échelle laboratoire.

La valorisation du biogaz ne peut être économiquement viable sans une épuration efficace des COVSi. Or ce résumé des différentes techniques d'épuration des siloxanes montrent que même si certaines méthodes se révèlent intéressantes, leurs coûts économiques, énergétiques et environnementaux sont trop importants pour en faire des techniques de choix.

Soulignons d'autre part, que des travaux de recherche sont actuellement menés pour proposer d'autres alternatives de traitement comme la filtration sur des membranes ou l'oxydation catalytique des COVSi [Everaert-Baeyens '04].

VI. **BILAN ET ORIENTATIONS DES TRAVAUX DE RECHERCHE**

Cette synthèse bibliographique met en avant **l'important potentiel énergétique des biogaz**. Il s'agit d'une énergie renouvelable, encore trop peu mise en œuvre, alors qu'elle pourrait contribuer à fournir de l'électricité de façon non négligeable. Certains pays européens comme l'Allemagne ont développé cette bioénergie de façon remarquable. En effet, Outre-Rhin, le biogaz se substitue très fréquemment aux énergies fossiles. Par contre, en France, la valorisation des biogaz est encore très peu développée. Toutefois, l'arrêté du 10 juillet 2006 et le contexte énergétique actuel (coût des énergies fossiles, épuisement des réserves) devrait permettre d'améliorer la valorisation des biogaz lors de la décennie à venir. Pour favoriser le développement de la valorisation des biogaz et la rendre concurrentielle, **le problème des COVSi** doit être résolu. Les conséquences dramatiques sur les moteurs de valorisation évoqués dans cette partie bibliographie expliquent que les gestionnaires de sites préfèrent encore l'élimination du biogaz en torchère (80 %) plutôt qu'une valorisation moteur.

S'agissant d'une problématique très récente, il est difficile de s'appuyer sur des données existantes fiables. Devant ce constat, il nous est apparu nécessaire de suivre plusieurs directions afin d'amorcer les recherches dans le domaine des COVSi en France.

✎ Les COVSi présents dans les biogaz proviennent de la **dégradation des silicones** qui sont consommés (aux niveaux : domestique et industriel). Aucune étude ne fait référence à la dégradation des silicones dans les ordures ménagères et dans les boues de STEP, les seuls résultats proviennent d'études sur le devenir des silicones dans les sols. Comprendre **comment se forment les COVSi in situ** (dans les alvéoles d'ISDND et dans les digesteurs de boues de STEP) permettra de faire des hypothèses sur leurs comportements en fin de vie. L'étude de la dégradation de plusieurs polymères de silicones sera présentée dans la Partie 2 de ce mémoire (« Evaluation du potentiel de dégradation des PDMS en conditions contrôlées »).

✎ **L'analyse des composés organiques du silicium** dans les biogaz et dans les boues, qui est aujourd'hui discutable en termes de fiabilité qualitative et quantitative, est le paramètre clé qu'il faudra maîtriser pour la mise au point de traitements épuratoires. La partie 3 de ce mémoire (« Analyse du Si dans les biogaz de STEP et d'ISDND et dans les boues de STEP ») présentera la **méthode d'analyse développée et optimisée** dans notre laboratoire.

✎ Enfin, il nous est apparu important d'élargir notre point de vue afin d'inscrire ce travail dans l'évolution du **contexte socio-économique du marché des silicones**. La dernière partie intitulée "Production, consommation et fin de vie des silicones" présentera le marché des silicones pour répondre aux questions : "Quels silicones ? Quelles utilisations ? Quelles quantités ? Quelles filières d'élimination ? Mais surtout : **Quelle évolution** dans les années/décennies à venir ? Et **Quels impacts prévisibles sur la filière biogaz ?**".

Chapitre 2 :

Evaluation du potentiel
de dégradation des PDMS
en conditions contrôlées

La science est un train que le mécanicien ne peut arrêter...

San Antonio

CHAPITRE 2 : EVALUATION DU POTENTIEL DE DEGRADATION DES PDMS EN CONDITIONS CONTRÔLÉES

Sommaire



I.	Contexte/guide de lecture	- 80 -
II.	Matériels et méthodes	- 81 -
1.	Nature et origine des PDMS de l'étude	- 81 -
2.	Nature et origine des produits siliconés commerciaux étudiés	- 82 -
3.	Essais de mise en contact (conditions chimiques et biologiques)	- 82 -
3.1.	Principe des essais de mise en contact	- 83 -
3.2.	Analyse de la phase organique « polymère »	- 84 -
3.3.	Analyse de la phase aqueuse	- 87 -
4.	Essais en conditions biologiques	- 94 -
4.1.	Essais préliminaires	- 95 -
4.2.	Essais de mise en contact	- 96 -
4.3.	Essais AEROBIES : Tests Oxitop®	- 96 -
4.4.	Essais en conditions ANAEROBIES : tests PBM	- 98 -
4.5.	Production de biogaz : bioréacteur supplémenté en PDMS	- 101 -
III.	Résultats et discussion	- 103 -
1.	Dégradation des silicones en conditions chimiques contrôlées	- 103 -
1.1.	Profil des cinétiques de dégradation des huiles silicones	- 103 -
1.2.	Comparatif détaillé de la dégradation maximale des huiles de silicone.	- 106 -
1.3.	Bilan et hypothèses sur les mécanismes de dégradation	- 111 -
1.4.	Essais d'identification des composés	- 113 -
1.5.	Etude exploratoire de la dégradation de produits de consommation contenant des PDMS	- 117 -
1.6.	Bilan sur le potentiel de dégradation des PDMS	- 121 -
2.	Dégradation des silicones en conditions biologiques	- 122 -
2.1.	Essais préliminaires	- 122 -
2.2.	Mises en contact	- 123 -

2.3.	Essais en conditions aérobies	- 126 -
2.4.	Essais en conditions anaérobies	- 129 -
2.5.	Bilan synthétique	- 133 -
3.	Conditions biotiques/abiotiques	- 134 -
4.	Bioréacteurs supplémentés en silicones	- 135 -
4.1.	PDMS à longues chaînes	- 135 -
4.2.	Siloxanes cycliques	- 136 -

I. **CONTEXTE/GUIDE DE LECTURE**

Nous éliminons quotidiennement des liquides et des solides contenant des silicones. Ces polymères sont à l'origine des **COVSi** qui sont retrouvés dans les biogaz issus de la fermentation des boues de STEP et des déchets stockés en ISDND.

Les processus bio-physico-chimiques de dégradation des silicones dans ces matrices complexes n'ont encore jamais été décrits dans la littérature.

L'objectif des expériences mises en place est de montrer, ou de démontrer, à l'aide *d'indicateurs simples*, que les silicones ou certains produits contenant des silicones peuvent être dégradés sous certaines conditions. La détermination des paramètres physico-chimiques et biologiques les plus influents permettront de faire des hypothèses sur les mécanismes prioritaires de leur dégradation.

Devant l'impossibilité de reproduire, au laboratoire, la diversité et la complexité de tous les silicones présents dans les déchets d'une alvéole d'ISDND, le choix des matériaux d'étude s'est porté sur des huiles silicones représentatives d'une part importante de la production industrielle. Deux produits commerciaux de consommation courante ont aussi été testés.

En *conditions chimiques contrôlées*, les influences du pH et de certains cations ont été étudiées.

En ce qui concerne le *contexte biologique*, la dégradation a été envisagée en conditions aérobies et anaérobies. Très peu de travaux ont été réalisés dans ce domaine et les résultats retrouvés dans la littérature ne sont pas toujours concordants [Sabourin *et al.* '96] ; [Lukasiak *et al.* '02] ; [Grümping *et al.* '98].

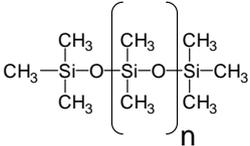
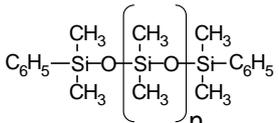
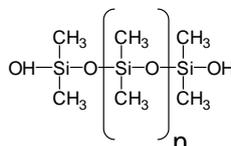
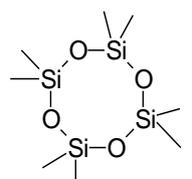
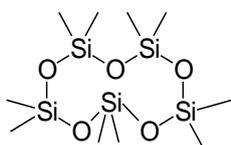
En aucun cas ce travail n'a la prétention d'être une étude complète de la chimie de dégradation des silicones. Il s'agit plutôt d'une approche macroscopique de leur potentiel de dégradation dans des contextes chimiques et biologiques maîtrisés.

II. MATERIELS ET METHODES

1. Nature et origine des PDMS de l'étude

Les PDMS étudiés ont été fournis par BlueStar® Silicones. Ils ont été choisis pour leurs différences en termes de terminaison et de viscosité. Leurs arrangements moléculaires (cyclique ou linéaire) ont également été des caractéristiques importantes dans ces choix. Le Tableau 22 récapitule l'ensemble des polymères et oligomères qui ont fait l'objet d'expérimentations lors de ces travaux de thèse.

Tableau 22: Polymères utilisés lors de l'étude.

Structure chimique	Dénomination des PDMS par Bluestar®	Désignation simplifiée	Caractéristiques moléculaires	Viscosité (cst)
	H 47V 1000	M1	Linéaires avec des terminaisons méthyles	1000
	H 47V 3	M2		3
	H 621V 350	V1	Linéaires avec des terminaisons vinyles	1500
	H 621V 1500	V2		350
	H48 V 750	H1	Linéaires avec des terminaisons hydroxyles	750
	H48 V 5000	H2		5000
	D4		Composé cyclique à 4 silicium	
	D5		Composé cyclique à 5 silicium	

Ces PDMS ont été sélectionnés pour leur représentativité en termes de production et de consommation. Dans ces conditions, ils présentent de fortes probabilités d'être retrouvés dans les déchets stockés en ISDND, incinérés ou rejetés dans les réseaux d'assainissement des eaux usées.

A priori, il est possible de dire que les PDMS à longues chaînes (M1, H1, V1, M2, H2, V2) se dirigent plutôt vers les ISDND alors que les petits composés cycliques (D4, D5) sont plutôt destinés à être transportés avec les eaux usées compte-tenu de leur forte présence dans les produits domestiques (cosmétiques, détergents ...). Ces remarques sont le fruit d'une enquête menée sur la consommation de silicones. Les résultats de ce travail seront présentés au cours du chapitre 4.

2. Nature et origine des produits siliconés commerciaux étudiés

Les travaux qui ont été menés lors de cette étude ont également porté sur deux produits finis de consommation courante contenant des PDMS. Les produits commerciaux qui ont été choisis sont des joints en tube (joints d'étanchéité polymérisant à l'étalement) et des tuyaux souples. Leurs compositions exactes ne sont pas connues. Concernant les tuyaux silicones, très peu de renseignements sont disponibles. Par contre, quelques éléments sont fournis par les fabricants concernant la composition des joints en silicone.

Le Tableau 23 illustre la composition de joints commercialisés par Dow Corning.

Tableau 23: Composition partielle des joints silicones d'après Dow Corning.

Nom	CAS	Concentration % V/V	Classification	
Diméthylsiloxane (triéthoxysilyl) ethyl terminé	195158-82-8	61		
Méthyltriméthoxysilane	1185-55-3	2	Xn	R22
Isobutyltriméthoxysilane	18395-30-7	2	Xn	R22
Metal alkoxyde	Générique	<=2	Xi	R 36/38
Alkoxysilane aminé	Aucun	1	Xi	R36
Méthanol	67-56-1	0,1	T	R39/23/24/25, R23/24/25

Le pourcentage de molécules organiques (siloxanes, silanes...) contenant du Si est très important (50 à 70 %), ce qui en fait un matériau d'étude intéressant.

Dans les études de dégradation qui suivent, ils ont été utilisés après polymérisation à l'air pendant 48 h à 30°C.

3. Essais de mise en contact (conditions chimiques et biologiques)

Des essais de mise en contact, inspirés de tests de lixiviation classiques, ont été développés dans le cadre de ces travaux. Ils ont été exécutés en conditions biologiques et chimiques imposées.

La différence entre les conditions biologiques et chimiques réside dans la stérilisation du matériel et l'inoculation des milieux de culture. L'ensemble des analyses afférentes à ces essais sont similaires aussi bien pour les phases aqueuses que pour les polymères.

Le principal intérêt de ces essais est de comprendre le comportement des PDMS en phase aqueuse par le suivi du Si, qui indique leur *état de dégradation*. Plus la concentration de Si en solution augmente, plus le niveau de dégradation des PDMS est élevé.

D'autres paramètres ont également été suivis pour évaluer leur niveau de dégradation : *la nature des produits de dégradation en phase aqueuse* ainsi que *l'évolution de la taille des polymères eux-mêmes*.

3.1. Principe des essais de mise en contact

But : Mise en évidence du potentiel de dégradation de PDMS et de produits contenant des silicones, principalement en suivant le Si en phase aqueuse.

3.1.1. Principe général

Le lancement des essais ainsi que leur déroulement ont été réalisés de la façon suivante :

- Mise en contact du polymère et de la phase aqueuse.
- Agitation pendant toute la durée de mise en contact (éluuteur rotatif 15 rpm).

La fin des essais est marquée par les étapes suivantes :

- Prélèvement de la phase aqueuse et de la phase polymère par séparation des deux phases sur un filtre de cellulose.
- Analyse du silicium dans la phase aqueuse par *ICP-OES* et du Carbone Organique Total (*COT-mètre*).
- Analyse des composés siliciés après extraction de la phase aqueuse par du toluène.
- Analyse du polymère par chromatographie d'exclusion stérique (*GPC-SEC*).

Le schéma de la **Figure 33** résume de façon simplifiée la façon dont un essai est mis en œuvre.

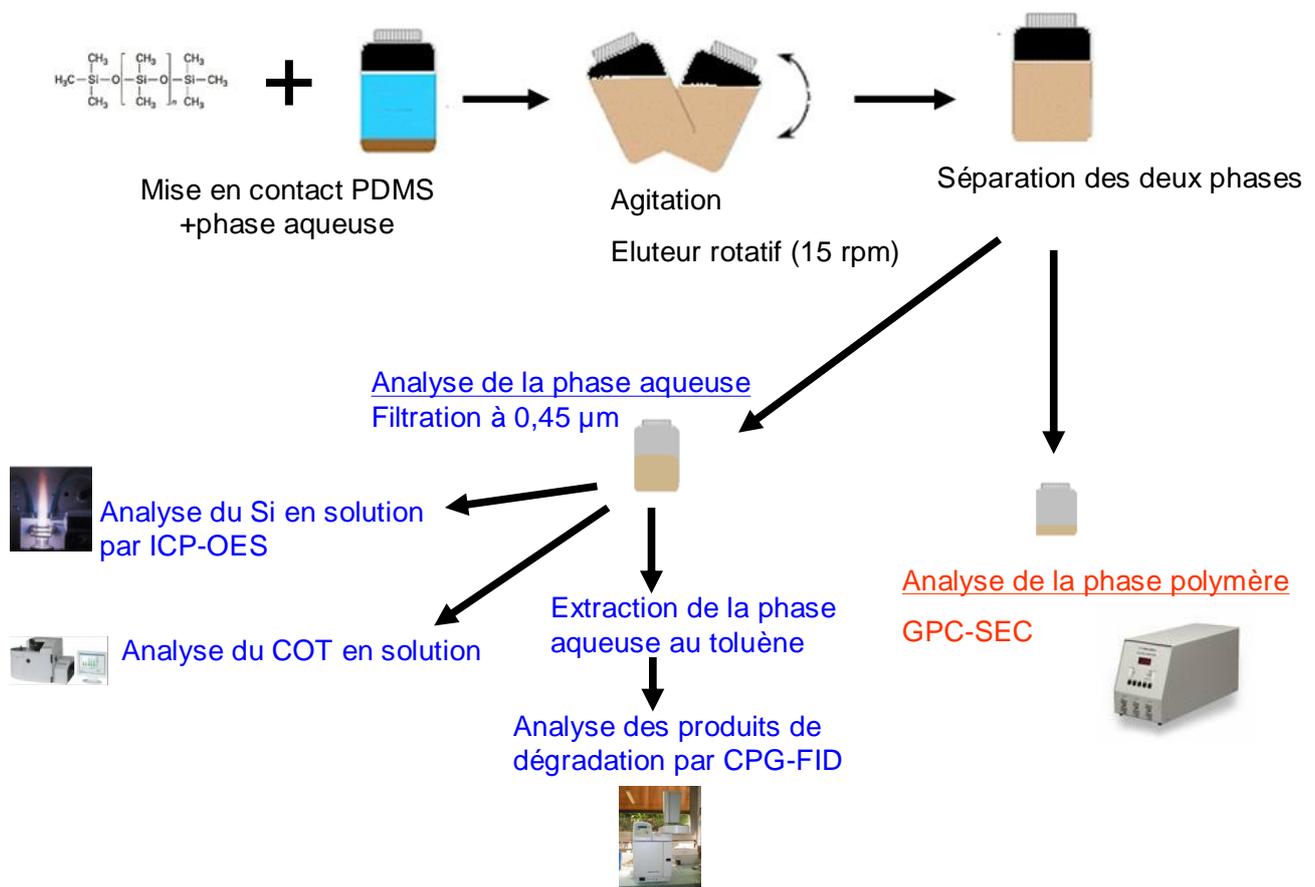


Figure 33: Déroulement d'un essai de mise en contact.

3.1.2. Particularités des essais avec des huiles de silicone

Les essais de mise en contact sont caractérisés par l'existence de deux phases non miscibles : la *phase aqueuse* est surmontée par le *polymère* qui est moins dense.

Sans agitation, le contact n'est possible qu'au niveau de l'interface entre les deux phases. Les résultats obtenus, dans ces conditions, ne correspondraient qu'à la dégradation se réalisant au niveau de cette interface.

Afin de **maximiser le taux de dégradation**, l'ensemble des essais a été agité. Un éluteur rotatif dont la vitesse est réglée à 15 rpm a été utilisé pour assurer une agitation continue.

Il est à noter que le laboratoire utilisé n'était pas thermostaté et la température a pu fluctuer de quelques degrés sur les essais de longue durée.

3.1.3. Conditions opératoires et solutions testées

En conditions chimiques, 10 grammes de PDMS (ou de produits siliconés) sont ajoutés à une solution aqueuse stérile de 200 mL. Les essais sont réalisés dans des flacons en PolyÉthylène Haute Densité (PEHD) de 250 mL. Toute verrerie est proscrite pour éviter la contamination des solutions par du Si d'origine minérale, en particulier en conditions très basiques.

Les conditions de dégradation suivantes ont été testées :

- Acide nitrique (HNO_3) et acide chlorhydrique (HCl) à **pH 2**, **pH 3** et **pH 4**.
- Hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de sodium (NaOH) à **pH 9**, **pH 10** et **pH 11**.

Les essais ont été conduits sur une période de 80 jours avec des prélèvements aux *1^{er}*, *5^{ème}*, *15^{ème}*, *35^{ème}* et *80^{ème}* jours. Afin de ne pas modifier les équilibres physico-chimiques, il a été choisi de sacrifier les solutions à chaque prélèvement.

L'ensemble des expériences sur les trois huiles a nécessité la préparation d'environ **200 flacons**.

3.2. Analyse de la phase organique « polymère »

Pour chacune des méthodes employées, le principe et le dispositif analytique nécessaire vont être décrits afin de comprendre les problèmes qui peuvent induire des artefacts d'analyse (par exemple des contaminations de silicium exogènes *etc.*).

Les méthodes décrites ci-dessous sont valables quelles que soient les conditions des essais : biologiques ou chimiques.

3.2.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC = Size exclusion chromatography)

L'analyse du polymère par SEC renseigne quant à la distribution des masses molaires moyennes du PDMS. Après les mises en contact, si des changements conséquents de taille des PDMS ont eu lieu, ils devraient pouvoir être détectés.

i Principe

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique analytique qui repose sur la séparation des macromolécules en fonction de leur taille ou, plus exactement, de leur volume hydrodynamique*.

Cette technique consiste en une élution des macromolécules à l'aide d'un solvant circulant à débit constant au travers d'un matériau poreux non adsorbant dont les pores ont approximativement les mêmes dimensions que celles des molécules en solution†. La Figure 34 illustre le principe général de la SEC.

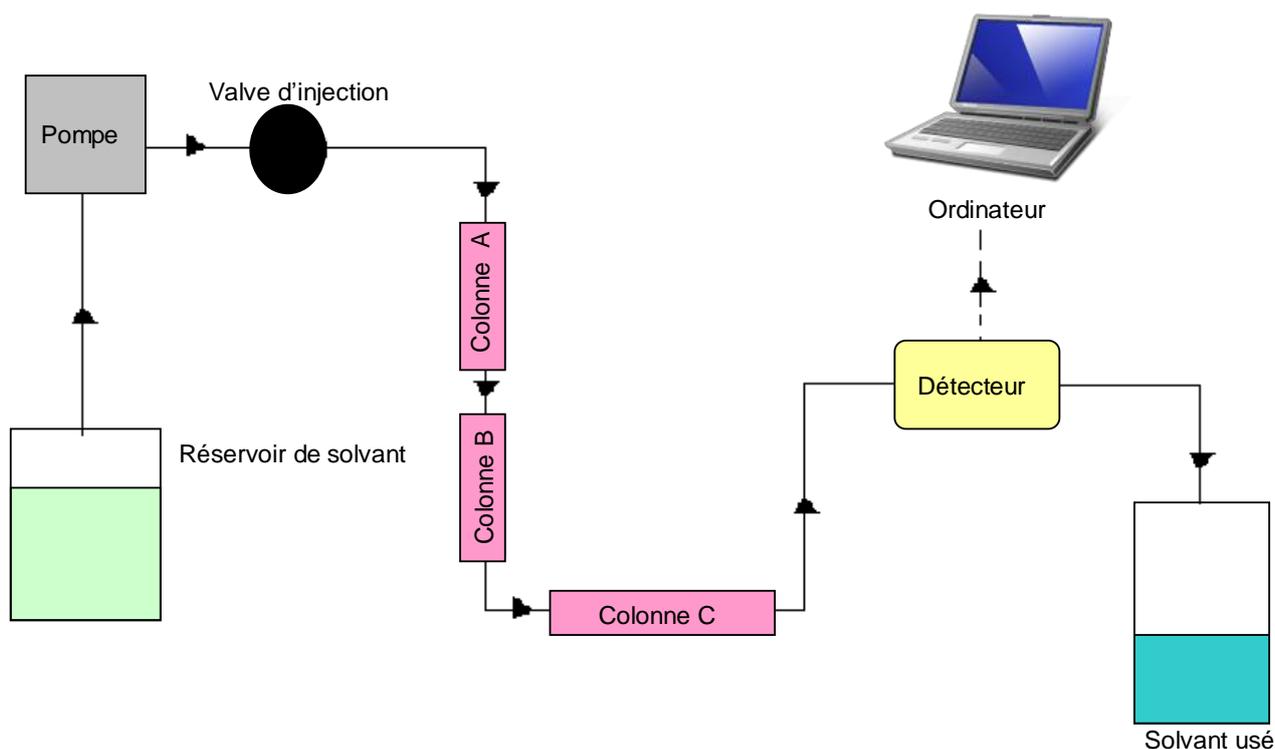


Figure 34 : Schéma de principe de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

La colonne est en forme de bobine spiralée. Les perles qui la remplissent sont appelées « beads » et sont en général faites de polystyrène réticulé.

Les polymères ont un temps de trajet qui est fonction de leur taille. Les plus grandes molécules de polymères ne pouvant pas pénétrer dans les pores sont éluées en premier. *A contrario*, les molécules de polymères les plus petites circulent entre les pores plus petits et très nombreux, elles mettent ainsi plus de temps pour traverser la colonne (Figure 35).

* Volume hydrodynamique : Volume de la sphère équivalente du point de vue hydrodynamique. Cette sphère équivalente, imaginaire, impénétrable au milieu environnant, donne les mêmes effets de frottement que la macromolécule considérée.

† Cette taille des macromolécules est fonction non seulement de la masse molaire, mais aussi de la structure linéaire ou ramifiée, et des interactions polymère-solvant. Pour obtenir des valeurs des masses molaires moyennes des polymères, il est nécessaire d'avoir une ou plusieurs courbes d'étalonnage indiquant la masse molaire moyenne en fonction du volume hydrodynamique des macromolécules. On notera que ce volume hydrodynamique est différent pour deux macromolécules de même masse molaire mais d'architecture différente. Une macromolécule non linéaire occupera un plus grand volume qu'une macromolécule de même masse molaire linéaire et sera donc éluée plus rapidement même si les deux masses molaires sont identiques ! Il faudrait différentes courbes d'étalonnage pour chaque polymère et également pour chaque type d'architecture du même polymère.

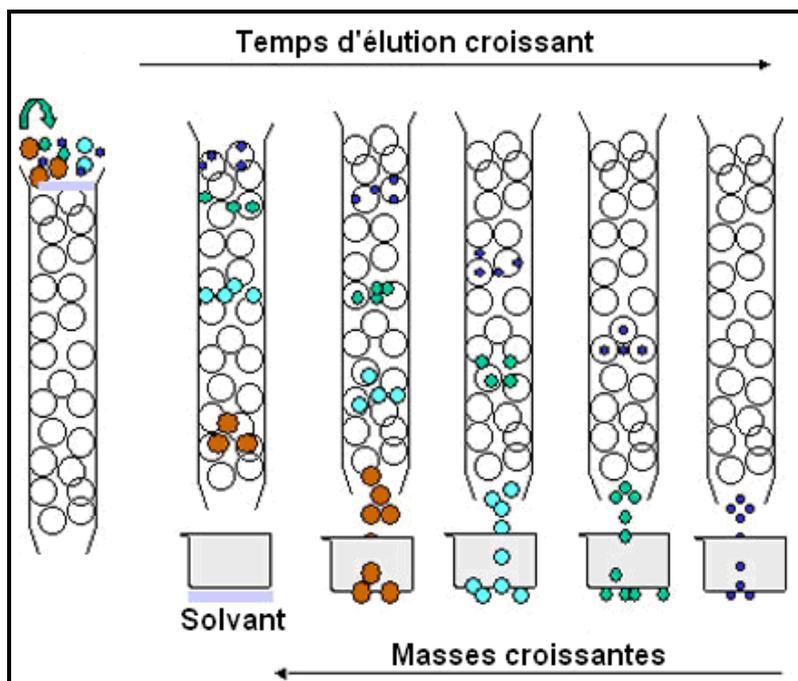


Figure 35 : Schéma de principe de l'élution des polymères par SEC.

La masse molaire peut être obtenue, car le rapport exact entre la masse molaire et le volume hydrodynamique du polystyrène, utilisé comme "étalon", est connu. Cependant, le rapport entre le volume hydrodynamique et la masse molaire n'est pas le même pour tous les polymères, par conséquent une mesure approximative est obtenue.

La détection des macromolécules à la sortie du système permet de déterminer la distribution des masses molaires moyennes au sein de l'échantillon étudié.

ii Dispositif analytique

Dans un premier temps, il est nécessaire de solvater le polymère. Dans le cas des PDMS, le toluène est le solvant le plus adapté. En effet, l'indice de réfraction du tétrahydrofurane* (communément employé en SEC) est trop proche de celui des PDMS et la séparation des composés est alors impossible par réfractométrie. Les polymères dissous dans le toluène sont filtrés à 0,22 µm avant d'être injectés dans la colonne.

Les analyses sont effectuées avec un appareil Waters muni d'une pompe Waters 510, d'un four thermostatique maintenu à 35°C, d'un détecteur à réfractométrie différentielle Waters 410 et d'un détecteur UV Waters 2487. Deux colonnes sont connectées en série, il s'agit de colonnes PL gel mixed A et B (MIXED-A 20 µm avec une gamme de linéarité de : $1000 < M_w < 40\,000\,000$ et MIXED-B 10 µm avec une gamme de linéarité : $500 < M_w < 10\,000\,000$ et une efficacité $> 35\,000$ plateaux/mètre) qui contiennent un gel de polystyrène/divinylbenzène sphérique hautement réticulé†. Le solvant d'élution est du toluène de qualité normale (Carlo Erba, 99,5 %). Chaque analyse est effectuée avec un débit de 1 mL/min pour des échantillons de 20 µl. Les chromatogrammes sont traités par le logiciel Omnisec®.

* THF

† Les pores sont de grandes tailles dans ce gel. Les colonnes sont compatibles avec un grand nombre de solvants. La matrice peut être soumise à de fortes contraintes mécaniques, elle est très résistante. D'autre part elle peut également supporter des hautes températures.

3.3. Analyse de la phase aqueuse

3.3.1. Analyse du silicium par ICP-OES en phase aqueuse et organique

L'ICP-OES* une méthode d'analyse élémentaire qui permet le suivi du silicium (Si) en phase aqueuse et organique. La présence de Si en phase aqueuse est le reflet de la dégradation des PDMS, lors de leurs mises en contact en conditions variées.

i Principe général

L'ICP-OES est caractérisée par l'utilisation d'une torche à plasma. En analyse, les plasmas constituent des sources de température plus élevées que celles produites par les flammes et autres décharges (arc ou étincelle).

Dans le cas de l'ICP, il s'agit d'un *plasma d'argon* entretenu par *induction électromagnétique* (Figure 36 et Figure 37). Le plasma haute fréquence est constitué d'*argon partiellement ionisé* (densité d'ionisation relativement faible : environ 1/10000) porté à une température élevée (6000 à 10000 °K).

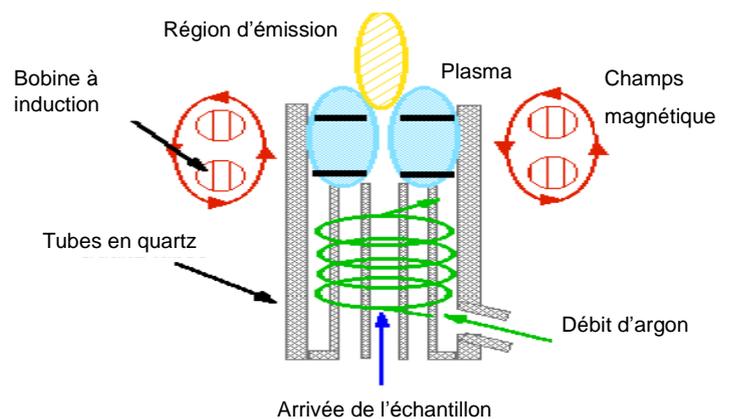
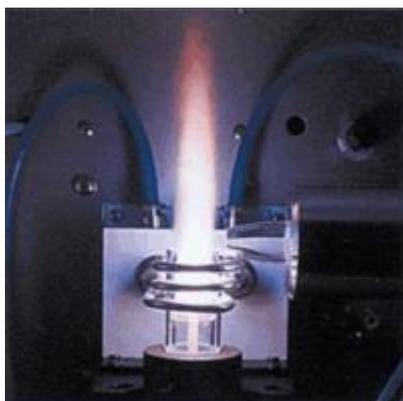


Figure 36: Photographie d'un plasma d'argon. Figure 37: Fonctionnement du plasma d'argon en ICP-OES.

Le rôle du plasma, dans l'analyse par émission optique, est de casser les liaisons moléculaires, pour produire des ions et atomes libres et d'exciter ces particules. Une analyse élémentaire est donc possible.

Les atomes et les ions sont excités et émettent des radiations électromagnétiques. Cette excitation des atomes induit le *passage de l'état fondamental à un état excité*. Ensuite, au moment où les atomes retournent à leur état fondamental, ils émettent des photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément.

La longueur d'onde λ est liée à la variation d'énergie de l'atome par la relation de Planck, citée ci-dessous :

$$\lambda = hc/\Delta E$$

Où : λ : longueur d'onde ; h : constante de Planck ; c : Célérité de la lumière ; E : écart d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental.

La détection et la mesure du rayonnement émis par les éléments présents dans les solutions analysées sont obtenues à partir d'un monochromateur. Le rayonnement est diffracté par un réseau, puis il est converti

* Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy = Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma Induit

en signal électrique par des photomultiplicateurs. Les longueurs d'ondes émises sont utilisées pour identifier les éléments alors que l'intensité sert à déterminer leur concentration.

La figure suivante résume le principe général du fonctionnement d'un appareil ICP-OES.

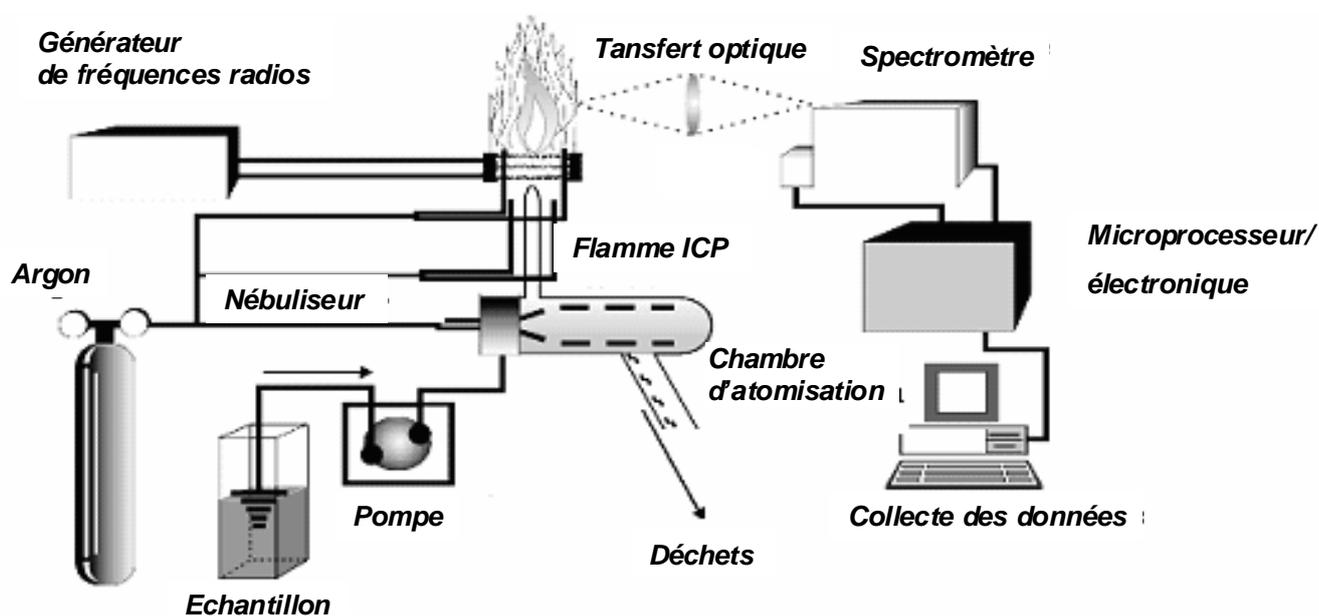


Figure 38 : Fonctionnement d'un appareil ICP-OES.

Cette technique permet d'analyser des éléments dans une large gamme de concentration (du $\mu\text{g/L}$ au g/L). Pour l'analyse du Si la limite de détection est de $0,015 \text{ mg/L}$ en milieu aqueux et de $0,068 \text{ mg/L}$ en milieu organique. La justesse et la reproductibilité dépendent de la concentration à analyser. Les incertitudes relatives correspondant à la méthode sont de l'ordre de 5 % en milieu aqueux et de 10 % en milieu organique.

ii Dispositif analytique

L'appareil utilisé est un **Jobin Yvon Ultima 2**. Il est équipé d'une purge à l'azote en continu. Le système d'introduction de l'échantillon est un nébuliseur Miramist avec une chambre cyclonique. Le système d'excitation des échantillons est une torche à plasma d'argon démontable. Le système optique est un monochromateur à 2 400 traits/mm double ordre, sous atmosphère d'azote.

iii Conditions d'analyse du Si par ICP-OES

Les analyses ont été réalisées au LGCIE d'après la norme NF EN ISO 11885 (1998). Dans tous les cas, les échantillons sont filtrés à $0,45 \mu\text{m}$. Ils sont également acidifiés à pH 2 et conservés à 4°C , afin de limiter leur évolution.

Les principales caractéristiques de l'appareil pour la mesure du silicium en phase aqueuse sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 24: Caractéristiques de l'analyse ICP-OES du silicium en phase aqueuse.

Paramètre de l'ICP	R.f (MHz)	40,68
	Gaz plasmagène débit L min ⁻¹	15–18
	Gaz auxiliaire débit L min ⁻¹	0–0,2
	Gaz de gainage (nébuliseur) (Pression hPa)	1930–2206
	Chambre de nébulisation/Torche	Démontables
Paramètre de l'OES	Résolution/nm	0,0075–0,024
	Dispersion linéaire/nm mm ⁻¹	0,083–0,270
	Entrée primaire split/mm	60
	Sortie secondaire split/mm	30
	Longueur d'onde pour le Si en phase aqueuse et organique	251, 61 nm

iv Optimisation de l'analyse en phase organique

Dans certains cas, les composés siliciés présents dans les phases aqueuses en contact des PDMS ont été extraits avec des solvants organiques (principalement le toluène). Ces extractions ont été réalisées dans un rapport 50/50 (V/V) dans des ampoules à décanter en verre (des blancs ont été réalisés afin de détecter d'éventuelles contaminations au Si).

Pour réaliser des analyses de Si par ICP-OES en milieu organique, certaines modifications ont été apportées au protocole classique.

Tout d'abord, les *échantillons ont été introduits manuellement* car les vials permettant le prélèvement automatique ne résistent pas aux solvants organiques. Ensuite, une *chambre de Scott* et des *tuyaux* résistants aux solvants ont été utilisés pour permettre une nébulisation des échantillons organiques. Les *débits des gaz auxiliaire, plasmagène* et de *gainage* ont été optimisés afin que, lors de l'introduction du brouillard de l'échantillon organique, le plasma ne soit pas soufflé. La *vitesse de la pompe* a été abaissée à 4 trs/min contre 20 trs/min en conditions aqueuses. Enfin, les *étalons de Si* classiques, utilisés en phase aqueuse, ne convenant pas, des *étalons spécifiques* à l'analyse en milieux organiques ont été nécessaires.

3.3.2. Chromatographie en phase gazeuse et détecteur à ionisation de flamme (CPG-FID)

Afin d'obtenir des informations sur la nature des produits de dégradation, des analyses de CPG-FID ont été conduites. Elles permettent de distinguer 7 *composés siliciés* dont les étalons sont commercialisés.

i Principe

La CPG-FID est une méthode de séparation des composés volatils basée sur l'interaction entre ceux-ci et une phase stationnaire.

Le principe de la séparation repose sur la différence d'affinité entre les composés pour la phase mobile et la phase stationnaire. Un composé qui aura plus d'affinité pour la phase mobile, aura peu d'interaction avec la phase stationnaire et sera donc moins ralenti par celle-ci et sera donc élué plus rapidement qu'un composé qui aura plus d'affinité avec la phase stationnaire.

A la sortie de la colonne, un détecteur à ionisation de flamme (FID) est utilisé. Il s'agit d'une flamme alimentée par de l'hydrogène. L'effluent provenant de la colonne de chromatographie gazeuse passe à travers

cette flamme, qui décompose les molécules organiques et produit des ions. Sous l'effet d'un champ électrostatique, des entités carbonées de charge positive sont formées et sont collectées par une électrode où elles créent un courant d'ionisation qui est amplifié grâce à un électromètre amplificateur. Sur un enregistreur, un signal est obtenu, il est proportionnel au débit-masse du soluté dans le détecteur.

Le FID est extrêmement sensible et offre une large gamme dynamique. Son seul désavantage est qu'il détruit l'échantillon.

La figure suivante résume l'ensemble des éléments permettant une analyse CPG-FID.

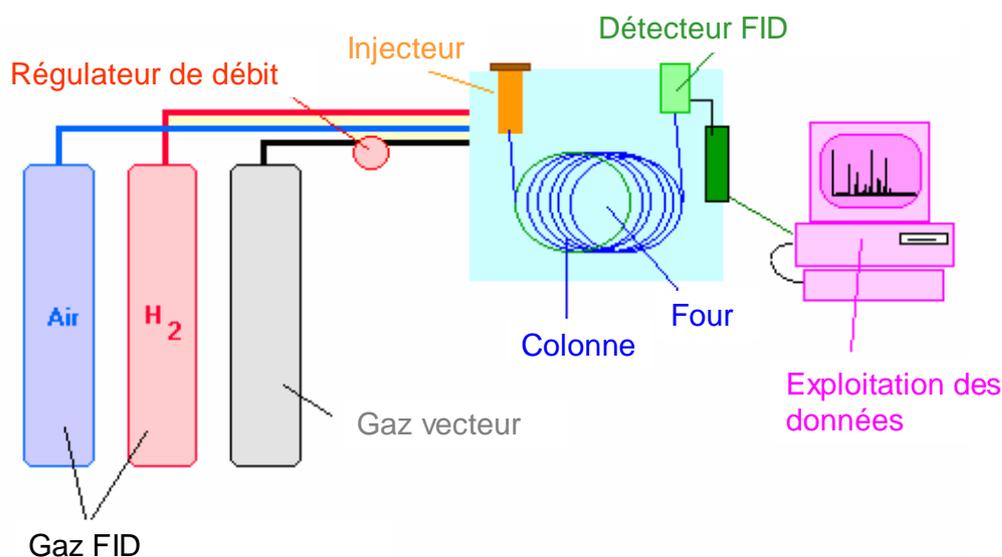


Figure 39: Schéma de principe de la CPG-FID.

La colonne permet la séparation des molécules. Il s'agit de *colonnes capillaires*. L'*injecteur standard* d'un chromatographe avec colonne capillaire est du type "*split/splitless*". La quantité de produit passant dans la colonne par rapport à la quantité injectée dans le chromatographe peut être ajustée à l'aide d'une vanne*.

Lors de l'analyse, le *gaz vecteur* est préalablement chauffé puis introduit dans la *chambre thermostatée* qui est obturée par un *septum*. Une *aiguille* perce le septum et l'injection de l'échantillon contenu dans la seringue est réalisée, de telle sorte que l'extrémité de l'aiguille arrive au dessus de l'arrivée de gaz vecteur, puis le piston est déclenché et l'injection est réalisée.

ii Dispositif analytique

L'appareil utilisé au LGCIE est un chromatographe Agilent (*GC 3440 A CPG Série 7890A Agilent*). Les chromatogrammes sont traités avec le logiciel ChemStation.

Les solutions aqueuses contenant les COVSi sont extraites au toluène dans les conditions suivantes : rapport volumique toluène/phase aqueuse = 1 et sous agitation rotative pendant 2 heures. Le toluène utilisé pour les extractions présente une pureté de 99,5 % (Carlo Erba).

* Si un millilitre de produit (1 mL) est injecté et que seulement 0,01 mL rentre dans la colonne, il s'agit d'un "split" de 100 et 0,99 mL de la solution a été évacué à l'extérieur via la vanne de "split". En revanche, si le produit est très minoritaire ou très dilué dans un solvant, l'injection en mode "splitless" est recommandée, dans ce cas tout le produit injecté se retrouve dans la colonne. Il faut dans ce cas baisser la température du four vers 20-30°C sous la température d'ébullition du solvant et dans certain cas couper ou déconnecter le détecteur pendant l'éluion du solvant.

Les conditions d'analyse spécifiques développées pour les COVSi sont résumées dans le Tableau 25.

Tableau 25: Conditions d'analyse des composés siliciés par CPG-FID.

Caractéristiques de la colonne	Colonne capillaire en silice fondue greffée « HP-5 », agilent Séparation d'acides non dérivés de C2 à C24. T d'utilisation : -60 à 325°C Longueur : 30 m Diamètre intérieur : 0,32 mm, film : 0,25 µm Marque : Agilent/Réf : 19091J-413 Débit de colonne (mL/min) : 1,216 à 40°C
Volume injecté (µl)	2
Phase mobile	Débit H ₂ : 30 mL/min Débit air : 300 mL/min Make up (N ₂) : nul
T° détecteur	250°C
T injecteur/Pression en tête de colonne Débit total Purge du Septum Débit de fuite	125°C, 3Psi 10,789 mL/min 3 mL/min 6,491 mL/min
Programme de température d'une analyse	40°C pendant 3 min puis montée à 140°C (10°C/min) et palier isotherme d'1 min

iii Etalons

Les composés siliciés étalons disponibles dans le commerce sont au nombre de sept. Ils sont regroupés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Etalons siliciés pour les analyses de CPG-FID.

Produit	Caractéristiques	Formule chimique	Masse Molaire (g/mol)
L2 : hexaméthyl-disiloxane	Siloxanes Linéaires	C ₆ H ₁₈ O ₂ Si ₂	162,17
L3 : octaméthyl-trisiloxane		C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	233,26
L4 : décaméthyl-tétrasiloxane		C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310,34
L5 : Dodécaméthyl-pentasiloxane		C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	348,9
D3 : hexaméthylcyclo-trisiloxane	Siloxanes Cycliques	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222,26
D4 : octaméthylcyclo-tétrasiloxane		C ₈ H ₁₄ O ₄ Si ₄	286,34
D5 : décaméthylcyclo-pentasiloxane		C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370,43
DDS : diéthoxydiméthyl-silane	Silane	C ₆ H ₁₆ O ₂ Si	148,09

La proportionnalité existant entre la surface d'un pic et la quantité du composé analysé est utilisée. Une quantité d'étalon interne connue peut être directement reliée à sa surface sur le chromatogramme.

Chaque composé étalon est caractérisé par un temps de rétention spécifique, pour la méthode développée au laboratoire. Ces temps sont résumés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Temps de rétention pour les étalons COVSi analysés en CPG-FID (pour la méthode d'analyse développée).

	DDS	L2	D3	L3	D4	L4	D5	L5
Temps de rétention (min)	2,47	4,11	7,21	8,02	9,71	10,91	12,11	13,42

Les temps de rétention consignés dans le Tableau 27 sont spécifiques à l'appareillage utilisé au LGCIE et la méthode d'analyse développée (débit, colonne, rampe de température...).

3.3.3. COT liquide

Cette analyse permet de connaître les quantités de carbone organique et inorganique passées en solution.

i Principe

L'acronyme COT, correspond au Carbone Organique Total.

Le COT-mètre permet de doser quantitativement le carbone contenu dans des échantillons liquides et solides. Le carbone organique et le carbone minéral (carbonates, hydrogénocarbonates, ...) sont distingués lors de ces analyses. Le carbone total (CT) correspond à la somme des deux précédents.

Le principe de la mesure de COT est le suivant :

Le principe du dosage est basé sur l'oxydation du carbone présent en dioxyde de carbone par combustion dans un four, l'oxygène étant l'oxydant de la réaction de combustion.

Les analyses se déroulent en deux étapes :

Tout d'abord, la **détermination du carbone total (CT)** est effectuée. Pour ce faire, un volume de l'échantillon est injecté dans un four à 680°C rempli de billes de catalyseur de platine. Par oxydation catalytique à 680°C, les éléments carbonés donnent du dioxyde de carbone selon la réaction suivante : $CT_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$. Le CO_2 formé est dosé par un analyseur InfraRouge non dispersif.

Le **carbone inorganique total (CIT)** est déterminé par l'appareillage après injection dans un réacteur contenant de l'acide ortho-phosphorique à 15 % selon la réaction suivante : $CIT_{(l)} + H_3PO_{4(l)} \rightarrow CO_{2(g)}$.

Le produit de la réaction (CO_2) est entraîné vers le détecteur InfraRouge.

De ce fait, le Carbone Organique Total est déduit de la mesure du CT et du CIT selon : **COT=CT - CIT.**

ii Dispositif analytique

Les échantillons sont prélevés dans des piluliers en PEHD. Leur conservation est réalisée à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas dépasser 28 jours. Le COT-mètre utilisé au LGCIE est un Shimadzu 5050 (module liquide).

Le module liquide permet de couvrir une large gamme de concentration de 0,5 à 1 000 mg/L avec une précision de 5 %.

4. Essais en conditions biologiques

Les expérimentations menées en conditions biologiques concernent différents types d'essais : des essais préliminaires de cultures de microorganismes, des mises en contact, des tests aérobies et anaérobies.

L'ensemble du matériel ainsi que les milieux de culture ont été stérilisés par autoclavage à 120°C pendant 21 minutes.

Différents *inocula* ont été utilisés lors de ces essais. L'ensemble des données macroscopiques et microscopiques les concernant sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau 28 : Description des souches utilisées lors des essais en conditions biologiques.

	Nom de la Souche	Provenance	Observation macroscopique et microscopique des colonies					Espèces et genres bactériens d'après les analyses des ADN des souches
			Taille des colonies	Forme /Contour	Epaisseur /couleur	Aspect microscopique	Gram	
Essais de mise en contact & Test Oxitop®	SG	Stock du laboratoire	1 à 2 mm	Ronde Lisse	Plate/blanche	Petits bacilles Mobiles Diamètre 0,5 µm	+	<i>Agromyces</i> sp
	JB	Joint de baignoire	2 à 3 mm	Ronde	Blanche/Bombée	Diplocoques 2 µm de diamètre	+	<i>Staphylococcus xylosus</i>
	D4	Inoculum aérobie de boue de STEP	4 à 5 mm	Ronde	Blanche/Plate	Bacilles en chaînettes Spores en grandes quantités Diamètre 5 µm	+	<i>Bacillus thuringiensis</i>
	P	Stock du laboratoire	3 à 4 mm	Ronde	Marron/Bombée	Bacilles en chaînettes Longs et fins (environ 3 µm) Immobiles	-	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>
	O	Inoculum aérobie de boue de STEP	1 à 3 mm	Ronde	Orange/Plate	Tétracoques	+	<i>Micrococcus luteus</i>
	J	Stock du laboratoire	1 à 3 mm	Crénelée	Jaune / Bombée	Bacilles Spores en grandes quantités	+	<i>Bacillus</i> sp.
Tests Oxitop®	WWTP 1	Boues Aérobie de Station d'épuration 1						
Tests PBM	WWTP2	Boues anaérobies de Station d'épuration 2						

Les espèces et genres bactériens ont été obtenus après des extractions d'ADN et un séquençage réalisé au Laboratoire d'Ecologie Microbienne de l'Université Lyon 1 en collaboration avec Mme Florence Wisniewski-Dyé (Maître de conférences UCBL Lyon 1).

4.1. Essais préliminaires

But : *Evaluation du caractère bactéricide des PDMS.*

4.1.1. Culture en milieu solide

L'objectif de ces expériences préliminaires est de mettre en évidence que les PDMS ne présentent pas d'effets inhibiteurs sur la croissance bactérienne. Pour ce faire, des boîtes de Petri sontensemencées par les diverses souches décrites dans le Tableau 28. Des quantités de PDMS différentes sont ajoutées aux milieux sur lesquels sont cultivées les souches, afin de déterminer le caractère bactéricide ou non de ces produits.

4.1.2. Culture en milieu liquide

L'objectif de ces essais est similaire à celui précédemment décrit.

Les cultures sont réalisées avec 50 mL de milieu nutritif et 50 mL de chacun des PDMS testés. La souche utilisée pour ces tests est *Escherichia coli*, car il s'agit d'une souche ubiquiste et facile à cultiver.

La croissance bactérienne a été suivie par dosage spectrophotométrique à 600 nm (détermination de la densité optique : DO). Les concentrations bactériennes ont été déterminées d'après la relation suivante : 1 unité DO = 10^8 bactéries par mL.

Au-dessus d'une certaine valeur de la transmission, la mesure de DO au spectrophotomètre présente une sensibilité insuffisante, la loi de Beer et de Lambert n'est alors plus applicable. Les solutions dont l'absorbance sort des limites de linéarité nécessitent d'être diluées. Les dilutions appropriées sont donc effectuées. La DO finale est corrigée par le facteur de dilution.

Pour ces essais en milieu liquide, deux types de milieux de culture ont été utilisés (Tableau 29) :

- Un milieu riche **LB** medium de Roth®.
- Un milieu minimum synthétique **M63** [Marchal *et al.* '91].

Ces milieux seront notés respectivement **R** pour riche et **M** pour minimum afin de simplifier la lecture des résultats.

Tableau 29 : Composition des milieux riche LB (R) et minimum M63 (M).

Milieu LB « R »	Milieu M63 « M »
Composition pour un litre	
Tryptone 10g Extrait de levure 5g NaCl 10g	PO ₄ H ₂ K : 13,6 g SO ₄ (NH ₄) ₂ : 2 g SO ₄ Mg, 7H ₂ O : 0,2 g SO ₄ Fe, 7H ₂ O : 0,0005 g
H ₂ O : q.s.p. 1000 mL	H ₂ O : q.s.p. 1000 mL
Une fois les composants des milieux mélangés ils sont autoclavés 20 min à 121°C.	

4.2. Essais de mise en contact

But : *Evaluation du potentiel de dégradation des PDMS en conditions biologiques.*

Le principe général de ces essais a été détaillé précédemment, pour les conditions chimiques. Dans ce paragraphe, uniquement les spécificités des tests en conditions biologiques vont être décrites.

En conditions biologiques, 1 à 2 grammes de PDMS sont ajoutés à 20 mL d'une phase aqueuse inoculée ou stérile pour les témoins dans des piluliers en polypropylène stériles de 30 mL. Des triplicats ont été réalisés pour chaque mise en contact.

Des essais ont été réalisés dans de l'eau, du milieu « R » ainsi que des lixiviats de synthèse qui ont permis de se rapprocher des conditions qui règnent au sein d'une décharge. Leur composition est détaillée dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Composition des lixiviats de synthèse pour 1 litre (adaptée d'après Rowe *et al.* '02).

Composés	Quantités
Acide acétique	7 mL
Acide propionique	5 mL
Acide butyrique	1 mL
K ₂ HPO ₄	30 mg
KHCO ₃	312 mg
K ₂ CO ₃	324 mg
NaCl	1440 mg
NaNO ₃	50 mg
NaHCO ₃	3012 mg
CaCl ₂	2882 mg
MgCl ₂ , 6 H ₂ O	3114 mg
MgSO ₄	156 mg
NH ₄ HCO ₃	2439 mg
CO(NH ₂) ₂	695 mg
NaOH	Titration pour établir un pH entre 5.8–6.0
Eau déminéralisée	Compléter à 1 litre

4.3. Essais AEROBIES : Tests Oxitop®

But : *Essais de dégradation aérobie des PDMS.*

L'étude de la dégradation aérobie des PDMS correspond à une des étapes de la biodégradation en décharge et dans les digesteurs de boues de STEP.

Les tests aérobie mis en œuvre sont nommés « Tests Oxitop® » d'après l'appellation commerciale du matériel utilisé pour cette mesure en condition aérobie. Ils sont largement basés sur les recommandations préconisées par l'OCDE, notamment les essais *301 F de respirométrie manométrique* [OCDE '92].

4.3.1. Principe

La respiration des microorganismes est le reflet d'une activité biologique aérobie. Si de la matière organique passe en solution tout ou partie des microorganismes présents peuvent l'utiliser et de l'oxygène est consommé pour assurer leur métabolisme énergétique. Cette consommation d'oxygène n'est détectable par mesure de pression que si le CO₂ qui accompagne cette respiration est piégé par des pastilles ou une solution de soude. En effet, la respiration bactérienne est caractérisée par la consommation d'O₂ et la production de CO₂ comme l'illustre la réaction qui suit : **Matière organique + O₂ → xCO₂ + xH₂O.**

4.3.2. Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés dans des conditions d'aérobiose continue (renouvellement d'air dès que nécessaire) dans des flacons où sont disposés les PDMS et l'inoculum bactérien aérobie.

Le matériel Oxitop® OC 110 WTW utilisé pour ces essais (Figure 40) permet d'enregistrer à des intervalles de temps donnés la pression dans le flacon (cet équipement permet un suivi manométrique des variations de pression).

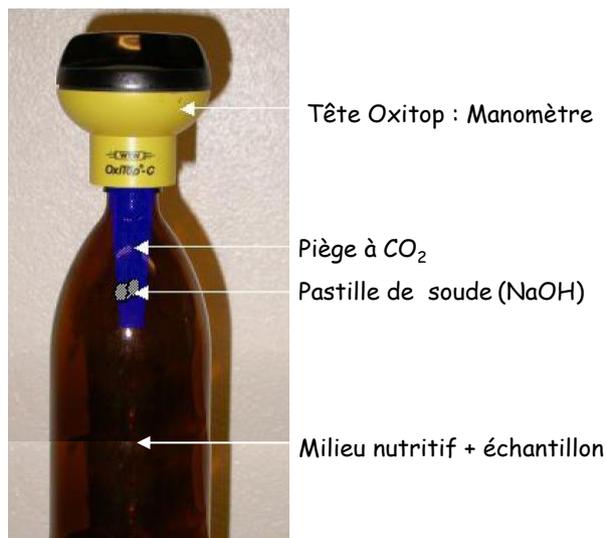


Figure 40 : Dispositif expérimental « Oxitop® ».

Les expériences sont placées dans une salle thermostatée à 30°C sous agitation orbitale.

Les variations de pression (ΔP) et le nombre de mole d'O₂ consommés sont liés par la loi des gaz parfaits ($\Delta P = \Delta nRT/V$). Dans ces conditions, le calcul de la quantité d'O₂ s'écrit :

$$\text{mgO}_2/\text{kg}(\text{PDMS}) = \frac{M(\text{O}_2)}{R.T} \times \frac{V}{m(\text{PDMS})} \times \Delta P$$

Avec :

M(O₂)= masse molaire de l'oxygène

V= volume de gaz disponible dans le flacon

R=constante des gaz parfaits

T= température en kelvin

ΔP =variation de Pression en mbar

m (PDMS)= masse de PDMS

Le volume de gaz disponible V correspond au volume total du flacon vide moins le volume occupé par l'échantillon et le piège à soude.

Les données enregistrées par les têtes Oxitop® ont été traitées avec le logiciel ACHAT OC (WTW®).

i Composition des milieux de cultures

Le milieu DBO utilisé dans le cadre de tests Oxitop® a été réalisé d'après les recommandations de l'OCDE. Le détail de sa préparation est résumé dans le tableau suivant :

Tableau 31: Composition milieu DBO.

Solution A :		Solution B:		Solution C :		Solution D :	
KH ₂ PO ₄	8,50 g	CaCl ₂	27,50 g	MgSO ₄ .7H ₂ O	22,50 g	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,25 g
K ₂ HPO ₄	21,75 g	Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre.		Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre.		Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre.	
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	33,40 g	Stérilisation à l'autoclave		Stérilisation à l'autoclave		Stérilisation par filtration à 0,22 µm	
NH ₄ Cl	0,50 g						
Dissoudre dans de l'eau et compléter le volume à 1 litre.							
Le pH de la solution doit être égal à 7,4.							
Stérilisation à l'autoclave							
Mélanger 10 mL de solution A avec 800 mL d'eau, ajouter ensuite 1 mL des solutions B, C et D							
Compléter le volume à 1 litre avec de l'eau.							

Le milieu R a également été utilisé lors de ces essais car il s'agit d'un milieu propice au développement bactérien, il est classiquement utilisé en microbiologie (Cf. Tableau 29).

4.4. Essais en conditions ANAEROBIES : tests PBM

But : *Suivi de la production de biogaz (qualitatif et quantitatif) en présence de PDMS.*

Les tests PBM (potentiel biométhanogène) ont tout d'abord été développés pour l'évaluation de la biodégradabilité de composés organiques solubles (ISO 11734, 1998). Ils sont aujourd'hui appliqués à d'autres substrats comme les composés insolubles et les déchets finement broyés.

Dans le cadre de cette étude, ils ont permis d'étudier la biodégradation anaérobie des PDMS.

4.4.1. Principe

Les tests PBM permettent de suivre la production de biogaz au cours de la biodégradation anaérobie des déchets. La méthode repose sur un suivi manométrique du volume de biogaz produit et sur un suivi qualitatif de la composition du biogaz.

4.4.2. Dispositif

Les tests PBM sont réalisés dans des flacons en verre qui résistent à des pressions maximales de 1,5 bar. Les PDMS à tester, l'inoculum anaérobie et le milieu PBM sont mélangés dans des flacons pénicilline (125 mL) ou dans des flacons Schott de 250 mL. Leur préparation nécessite une purge à l'azote afin

d'éliminer la présence d'oxygène néfaste aux bactéries méthanogènes. Les flacons sont scellés par des bague et des septums qui garantissent leur étanchéité. Les variations de pression sont suivies par un manomètre relié à l'atmosphère du flacon par une aiguille traversant le septum (Figure 41).

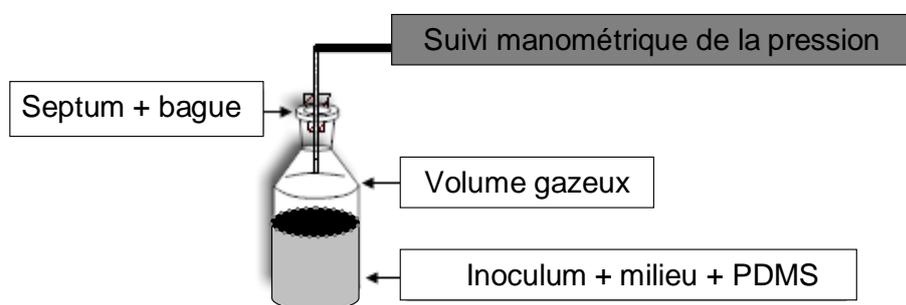


Figure 41: Dispositif expérimental pour la mesure du potentiel biométhanogène.

Chacune des expériences a été réalisée en triplicats, dans une pièce thermostatée à $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. La majorité des essais n'a pas été agitée. Ceux qui ont été soumis à une agitation l'ont été par l'intermédiaire d'une table d'agitation orbitale (80 trs/min).

Un témoin sans PDMS a permis de vérifier que le flaconnage ne relargue pas de silicium en solution.

i Préparation de l'inoculum anaérobie

L'inoculum anaérobie provient d'une boue de digesteur de station d'épuration. Il est conservé dans des jarres en verre de 5 litres dans une pièce thermostatée à 35°C . Du glucose (5 à 10 g/L) ou de la cellulose (10 g/L) sont ajoutés à l'inoculum afin de stimuler la flore méthanogène. Après plusieurs jours, lorsque la production de biogaz de l'inoculum atteint une phase stationnaire, l'agitation est stoppée et une fraction de l'inoculum est prélevée pour pouvoir ensemercer les tests PBM.

ii Préparation du milieu nutritif

Le milieu nutritif minéral est préparé d'après la norme ISO 11734 relative à la digestion anaérobie des boues. Le Tableau 32 présente sa composition.

Tableau 32: Composition du milieu pour tests PBM.

<i>Solution 1 + 3 mL de solutions d'éléments traces (qsp 1000 mL eau permutée)</i>		<i>Solution 2 d'éléments traces (qsp 1000 mL d'eau permutée)</i>	
KH_2PO_4	0,27 g	H_3BO_3	0,005 g
$\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$	1,12 g	ZnCl_2	0,005 g
NH_4Cl	0,53 g	CuCl_2	0,003 g
$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	0,07 g	$\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,100 g
$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,1 g		
$\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$	0,1 g		

Le milieu minéral nutritif est autoclavé à 120°C et purgé à l'azote avant la préparation des essais. Si nécessaire, le pH est ajusté à $7 \pm 0,2$ à l'aide d'une solution d'acide ou de base inorganique.

iii *Le suivi des tests PBM***Suivi de la production de biogaz**

La production de biogaz est déterminée par un suivi manométrique à l'aide d'un manomètre électronique de précision Digitron® d'une précision de l'ordre de 2 mbar et une pression maximum de 2000 mbar. La mesure de pression est effectuée avant et après évacuation du biogaz formé.

Les résultats sont exprimés dans les conditions normales de température et de pression (0°C, 1 Atm) permettant la comparaison entre l'ensemble des résultats. Ils sont exprimés sous la forme d'un volume cumulé de biogaz.

Suivi de la composition du biogaz

Le biogaz est analysé à l'aide d'un micro-chromatographe gaz Agilent G 2890A-P200H avec détection par conductibilité thermique. Le micro-chromatographe est exploité par le logiciel EZChrom 200. Il contient 2 modules, la colonne A est une PoraPLOT U (8m x 0.320 mm ID, 0.5 µ df) et la colonne B une Molsieve 5Å 10m/PPU 3m (taille des pores de 5Å, séparation des composés selon leur taille moléculaire et leur configuration).

Selon les conditions d'analyses, présentées dans le Tableau 33, la colonne A permet de séparer l'air, le méthane, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. La colonne B, quant à elle, permet de séparer l'oxygène, l'azote, le méthane et le monoxyde de carbone. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Les détails pour une analyse sont résumés dans le Tableau 33.

Tableau 33: Détail de l'analyse du biogaz par micro-GC

	Colonne A	Colonne B
Gaz détectés	O₂+N₂, CH₄, CO₂, H₂S	O₂, N₂, CH₄, CO
Pression en tête de colonne (Psi)	25,8	29,8
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Température de la colonne (°C)	50	100
Sensibilité du détecteur	Faible	Faible
Temps d'échantillonnage	20 sec	20 sec
Temps d'injection	20 msec	20 msec
Temps d'analyse	160 sec	160 sec
Back flush		12 sec

4.5. Production de biogaz : bioréacteur supplémenté en PDMS

But : *Suivi de la production de biogaz (méthane et COVSi) dans des bioréacteurs dopés en silicones.*

4.5.1 Principe

Les essais PBM (0,25 L) ne permettant pas d'évaluer la teneur en Si des biogaz, des bioréacteurs de plus grandes tailles (1 L) ont été développés afin d'obtenir une production plus conséquente de biogaz en vue de leur analyse.

Des essais avec des ajouts de silicones (environ 10 g) sont comparés à des essais témoins sans ajout.

4.5.2 Description des pilotes

L'optimisation des bioréacteurs a été réalisée au LGCIE. La Figure 42 représente de façon simplifiée le principe des bioréacteurs qui ont été mis au point.

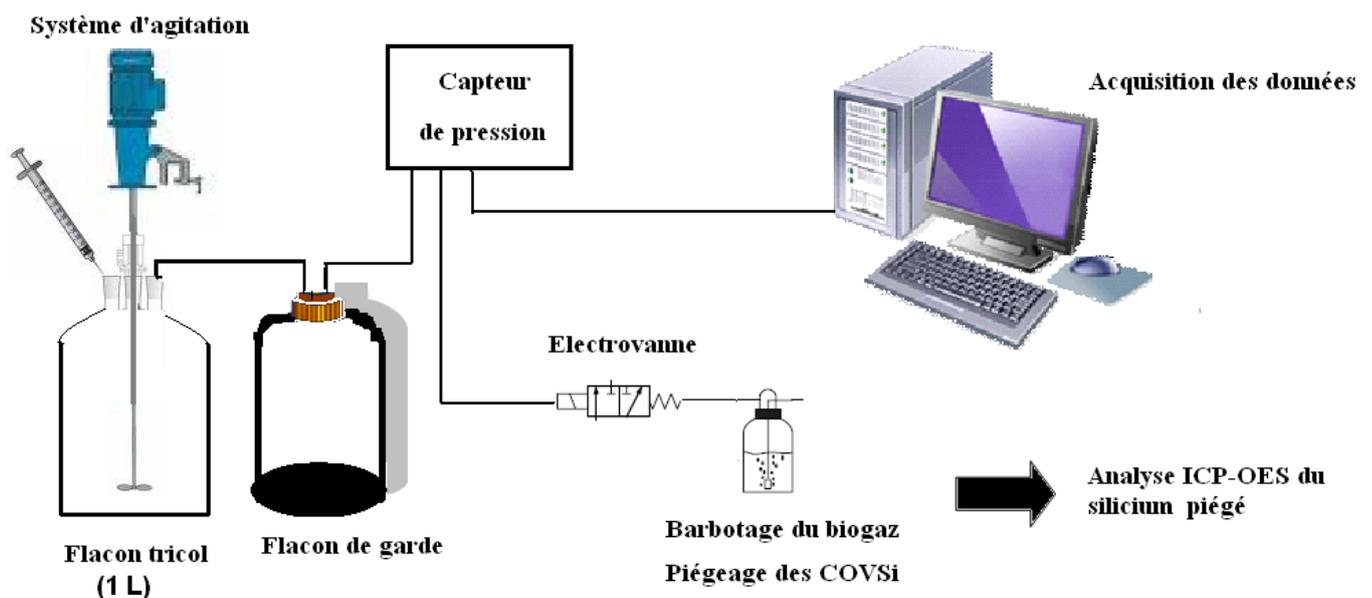


Figure 42 : Schéma simplifié des bioréacteurs avec piégeage des composés siliciés (COVSi) présents dans le biogaz.

i Système d'agitation

Compte-tenu de son importance dans les processus de dégradation, l'agitation dans les pilotes a été optimisée. Il a fallu tenir compte du fait que l'agitation magnétique ne permet pas une bonne homogénéisation dans des réacteurs contenant des boues denses. Les particules les plus lourdes restent au fond du réacteur et les barreaux magnétiques sont souvent piégés dans cet amas de particules. Par ailleurs, si l'agitation magnétique est trop intense, elle élimine les phénomènes d'attachement des microorganismes à la matière et empêche le processus biologique de se développer de façon optimale [Aldrich '93], [Fannin '87]. Enfin, des essais à différentes vitesses d'agitation ont prouvé qu'une agitation peu intense et intermittente est

la mieux adaptée [Liu-Tay '01], [Wilkie *et al.* '04].

Ce sont les travaux de Wilkie (2004) qui ont été utilisés pour mettre au point l'agitation des bioréacteurs. Cette agitation est intermittente, un quart d'heure toutes les heures. Elle est obtenue grâce à un moteur électrique qui entraîne une tige métallique à l'extrémité de laquelle est fixée une pale (plate et fine). Un soin particulier a été apporté à la réalisation de toutes les étanchéités, en particulier au niveau de la tige de rotation.

ii *Système capteur et électrovanne*

La production de gaz est comptabilisée d'après le nombre de fois où l'électrovanne a été ouverte. Les vannes s'ouvrent avec libération du gaz et se ferment selon les seuils de pression indiqués par un capteur de pression (« seuils haut et bas »). Le nombre d'impulsions est directement enregistré par un ordinateur, ce qui permet de suivre en ligne le débit volumique de biogaz produit.

iii *Analyse du biogaz et des COVSi*

Le biogaz, suite à l'ouverture de l'électrovanne, barbote dans une solution adaptée au piégeage des COVSi : de l'eau déminéralisée. Cette solution est ensuite analysée en ICP-OES pour détecter la présence de silicium. La qualité du biogaz est quant à elle analysée par micro-GC.

iv *Le réacteur*

Il s'agit d'un flacon tricol (volume = 1 L) permettant l'ajout de matière et le sous-tirage de liquide pour suivre le pH lors des essais.

III. **RESULTATS ET DISCUSSION**

L'objectif majeur de cette partie de l'étude est de confirmer que la dégradation des déchets contenant des silicones est possible.

Pour satisfaire ces objectifs, des essais de dégradation des produits de base des silicones, les **PDMS**, ont été menés.

Lors des essais de mise en contact, la quantification du Si en solution est considérée un **INDICATEUR GLOBAL DE L'ETAT DE DEGRADATION DES PDMS.**

Les concentrations de Si lors des différents essais sont relativement faibles mais, dans tous les cas, elles se situent au dessus des limites de détection et de quantification de l'ICP-OES (0,015 mg Si/L en phase aqueuse et 0,068 mg Si/L en phase organique).

Les résultats seront exprimés en mg de Si/L de solution aqueuse et non pas en % de Si relargué par le polymère.

1. Dégradation des silicones en conditions chimiques contrôlées

L'influence de la nature chimique des PDMS sur leur dégradation a été étudiée ainsi que l'influence du contexte chimique et plus particulièrement du pH, des anions et des cations présents. Enfin, des études de dégradation sur des produits finis contenant des silicones ont été menées, afin de confirmer les résultats obtenus avec les PDMS.

Les expériences de mise en contact concernent principalement les PDMS **H1**, **V1** et **M1** qui diffèrent uniquement par leurs terminaisons chimiques*, respectivement **hydroxyle**, **vinyle** et **méthyle**.

1.1. **Profil des cinétiques de dégradation des huiles silicones**

D'une façon générale, l'évolution des concentrations en Si dans les solutions aqueuses, en fonction du temps de contact avec les huiles silicones est très particulière. Il a été choisi de n'en présenter que quelques unes concernant le polymère à terminaisons hydroxylées (**H1**). Ces courbes sont représentatives des comportements des deux autres huiles silicones testées : **V1** (terminaisons vinyloxy) et **M1** (terminaisons méthyle).

* **H1**, **V1** et **M1** ont des viscosités proches afin de ne pas introduire des biais dus aux surfaces de contact. en effet, plus la viscosité des PDMS est faible plus les échanges entre ces PDMS et la phase aqueuse sont importants.

1.1.1. Dégradation en milieu acide

Les courbes présentées sur les Figure 43 et Figure 44 ci-dessous permettent de suivre les concentrations de silicium « extraites » du PDMS H1 en milieu nitrique et chlorhydrique ainsi que dans de l'eau comme référence.

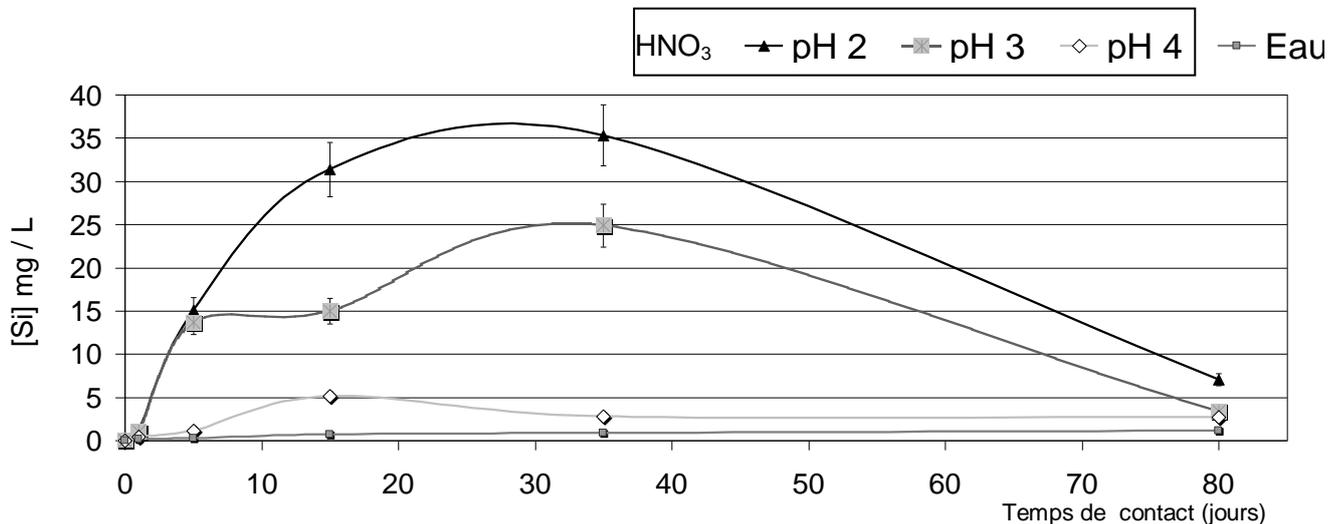


Figure 43 : Concentrations en Si dans les solutions d'HNO₃ (pH 2, 3 et 4) et d'eau en fonction du temps de contact avec H1.

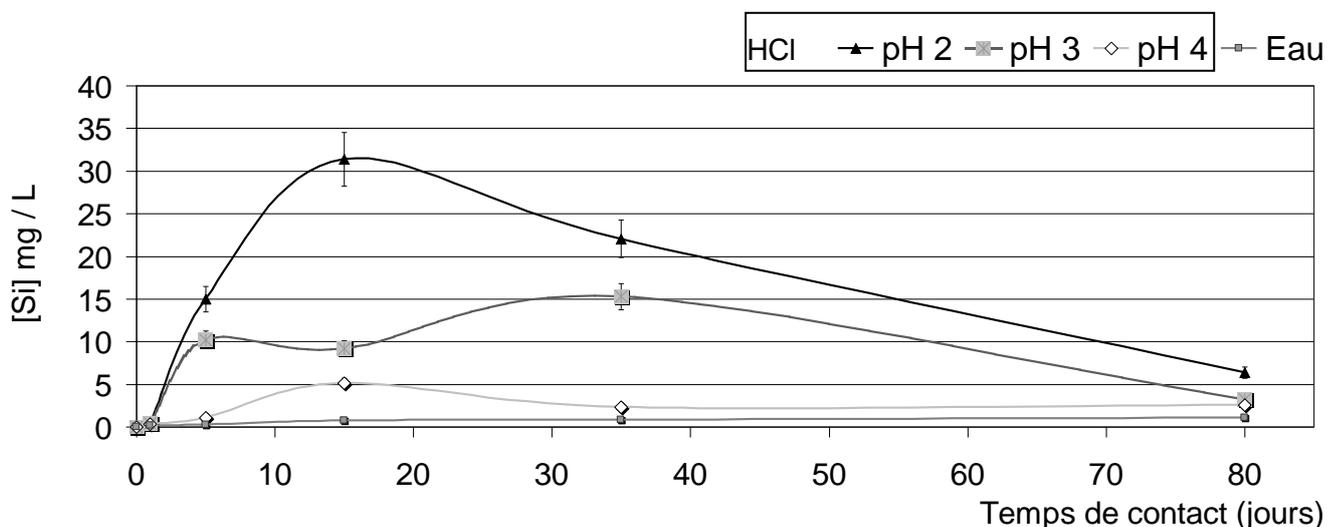


Figure 44 : Concentrations en Si dans les solutions d'HCl (pH 2, 3 et 4) et d'eau en fonction du temps de contact avec H1.

Il ressort de façon évidente de l'ensemble de ces résultats, que le polymère **H1** se dégrade avec transfert de molécules siliciées solubles dans les solutions aqueuses acides. La cinétique de dégradation est, par contre, délicate à interpréter. Dans les conditions expérimentales choisies (pH, ratio PDMS/solution aqueuse, vitesse de rotation ...), les concentrations en Si passent par un maximum (de l'ordre de 30 à 40 mg/L) après 15 à 35 jours de contact pour revenir à des valeurs inférieures à 10 mg/L en fin d'expérience à 80 jours.

Dans les deux cas, la baisse de pH conduit à une augmentation de la dégradation du polymère H1.

1.1.2. Dégradation en milieu basique

L'évolution de la concentration en Si dans les solutions basiques $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NaOH en contact avec l'huile de silicone **H1** est présentée sur les Figure 45 et Figure 46 ci-après.

Le comportement de **H1** dans l'eau déminéralisée est également représenté en tant que référence.

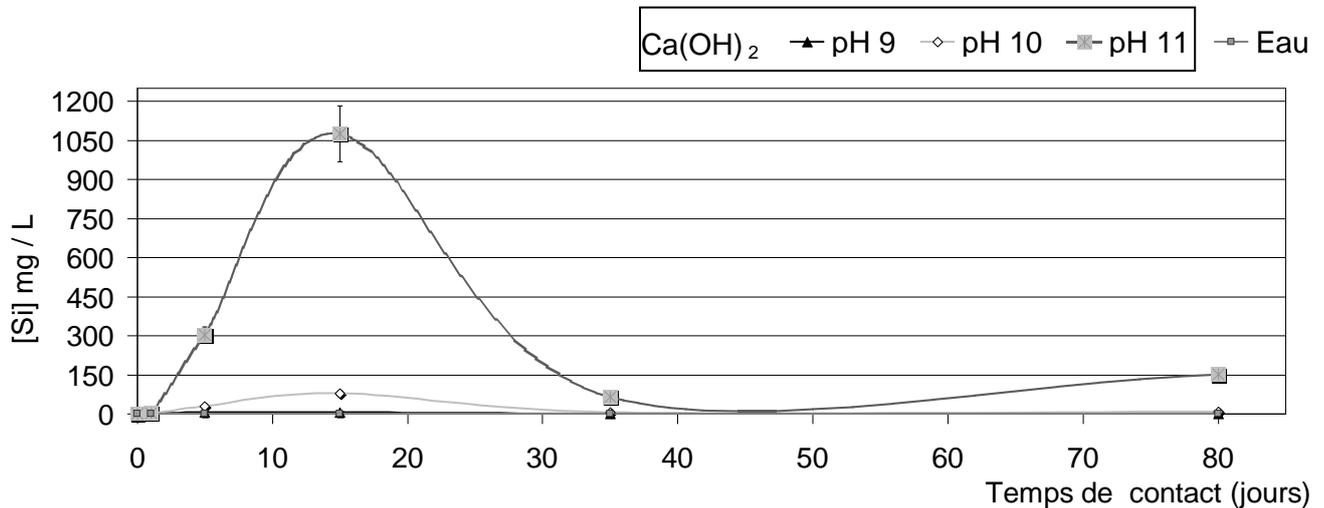


Figure 45 : Concentrations en Si dans les solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH 9, 10 et 11) et d'eau en fonction du temps de contact avec **H1**.

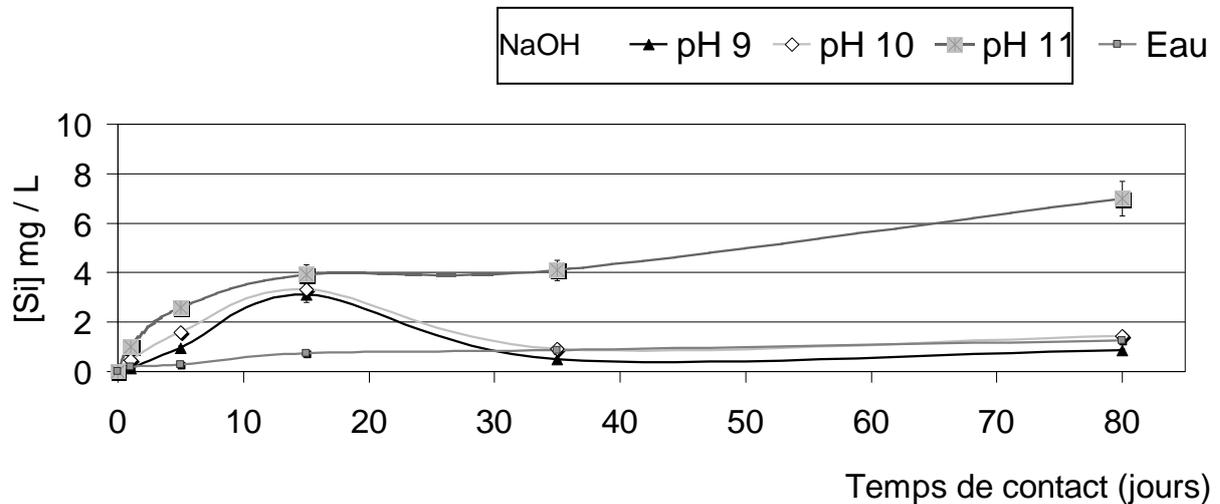


Figure 46 : Concentrations en Si dans les solutions de NaOH (pH 9, 10 et 11) et d'eau en fonction du temps de contact avec **H1**.

Comme dans le cas précédent, du comportement de **H1** en milieu acide, il est évident que la dégradation du polymère a lieu en contexte basique. Elle est d'autant plus forte que le pH est élevé et tout particulièrement avec la chaux à pH 11 où la concentration de Si atteint plus d'1 g/L après 15 jours de contact. La dégradation est beaucoup plus modérée en solution sodique au même pH.

L'allure générale des courbes est dans l'ensemble comparable à celles obtenues en milieu acide (sauf pour NaOH à pH 11). La concentration en Si solubilisée en phase aqueuse passe par un maximum aux environs du 15^{ème} jour de contact pour revenir à des valeurs assez faibles à 80 jours, en fin d'expérience. Cette dernière réflexion doit, malgré tout, être pondérée par le fait que les solutions basiques ont subi une certaine carbonatation en cours d'expérience et surtout à l'ouverture des flacons pour filtration et analyse. Compte tenu du mode opératoire utilisé, il n'était pas possible d'avoir un suivi continu du pH.

1.1.3. Premiers éléments de synthèse

La cinétique de dégradation des trois huiles **H1**, **M1** et **V1**, dans les milieux acides et basiques testés, ne peut pas être expliquée de façon simple par des modèles classiques. Il pourrait s'agir d'une étude spécifique qui ne fait pas partie des finalités de ce travail.

Néanmoins, il y a, de manière évidente une attaque chimique du polymère qui conduit à la formation de **produits de dégradation contenant du silicium**. La dégradation a lieu, aussi bien en milieu acide que basique et elle est logiquement plus importante aux pH extrêmes (pH 2 et pH 11). La présence de calcium semble avoir une influence prépondérante par rapport au pH ou, tout du moins, la synergie d'un fort pH, en présence de calcium conduit à une forte dégradation des PDMS.

1.2. Comparatif détaillé de la dégradation maximale des huiles de silicone.

Compte-tenu de ce qui vient d'être expliqué sur les cinétiques de dégradation, il a été choisi de présenter les résultats expérimentaux en comparant les états de dégradation maximale, quel que soit le jour de prélèvements.

Afin de ne pas alourdir ce document, les résultats ont été regroupés. Il s'agit de diagrammes permettant un comparatif croisé des dégradations maximales des trois huiles selon le contexte chimique : acide ou basique.

1.2.1. Conditions acides

Les trois diagrammes présentés sur la Figure 47 ci-dessous permettent une comparaison de la dégradation maximale des PDMS à terminaisons hydroxylées (**H1**), méthylées (**M1**) et vinyliées (**V1**), dans nos conditions expérimentales.

Afin de faciliter le comparatif visuel, il a été choisi de conserver la même échelle (de 0 à 40 mg/L) en ce qui concerne la concentration en silicium.

Pour chaque PDMS, la concentration de Si extrait dans l'eau déminéralisée est portée sur le côté droit du diagramme correspondant.

CONDITIONS CHIMIQUES CONTROLEES

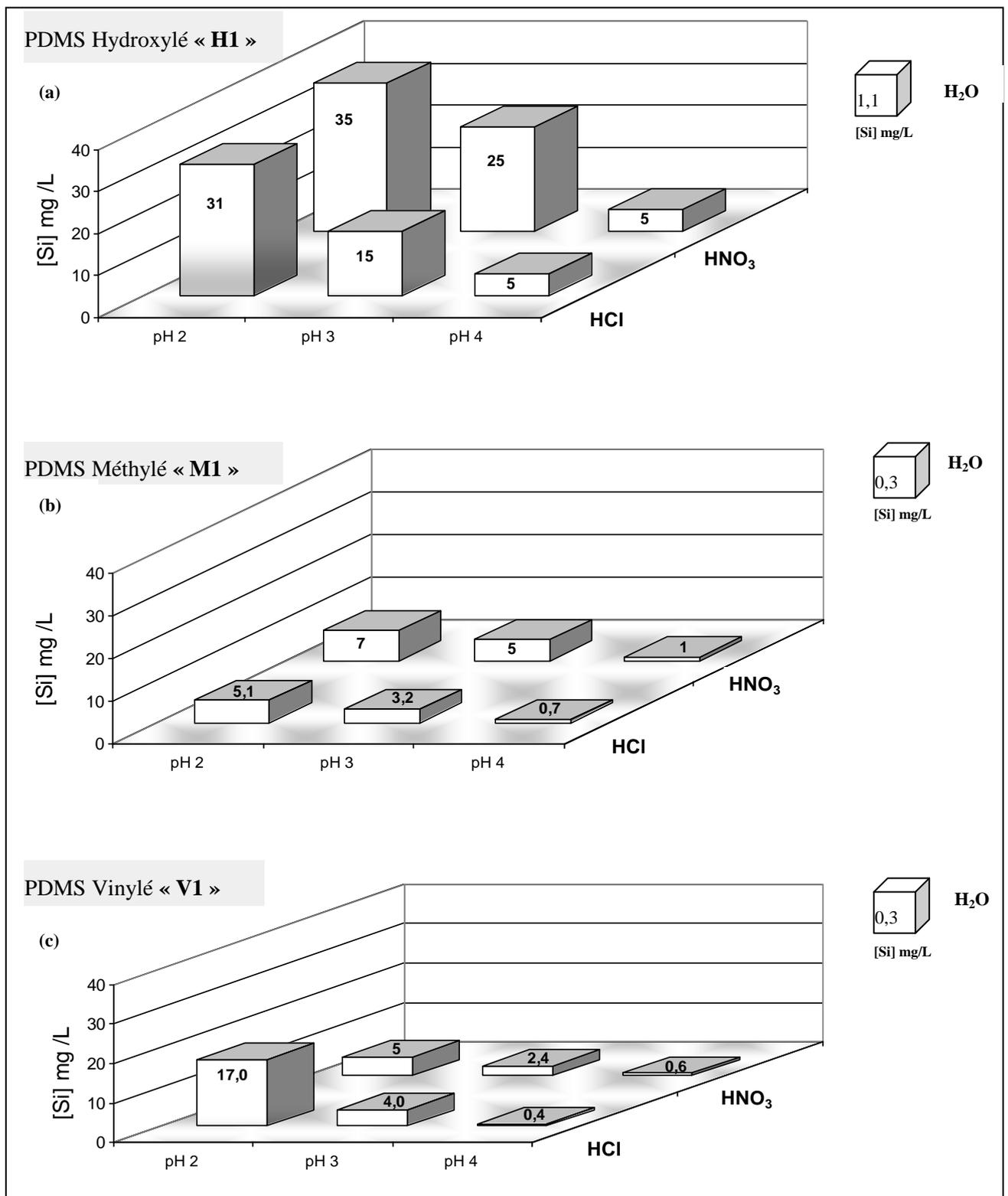


Figure 47 : Concentrations maximales de Si (mg/L) dans les solutions d'HCl, d'HNO₃ (pH 2, 3 et 4) et d'H₂O en contact avec les PDMS H1 (a), M1 (b) et V1 (c).

L'observation comparative de ces résultats permet de hiérarchiser un certain nombre d'indications qualitatives.

- Quel que soit le contexte, le type d'acide et le pH, la dégradation de tous les polymères est **supérieure** à celle qui se produit dans l'eau déminéralisée.
- Le PDMS hydroxylé (**H1**) est le plus dégradé, aussi bien en milieu nitrique que chlorhydrique, et ce à tous les pH acides testés.
- Les dégradations des PDMS méthylés (**M1**) et vinylés (**V1**) sont du même ordre de grandeur et en moyenne environ 4 fois plus faibles que pour H1.
- Les milieux **nitriques** et **chlorhydriques** produisent des effets de dégradation assez voisins pour un polymère donné. Les polymères H1 et M1 sont cependant un peu plus attaqués par l'acide nitrique. C'est l'inverse pour V1 qui est un peu plus sensible à l'acide chlorhydrique.

Par ailleurs, tout en gardant une certaine prudence sur l'aspect quantitatif qui dépend des nombreux paramètres physico-chimiques choisis, il est évident que le mélange des deux phases n'est pas optimal avec les élueurs rotatifs utilisés. Cela minimise les surfaces de contact entre l'huile silicone et la phase aqueuse. Les concentrations en Si obtenues pourraient être considérées comme des valeurs par défaut. Malgré cela, ces concentrations en Si se situent tout de même dans une fourchette de 1 à près de 40 mg/L selon les cas, ce qui est loin d'être négligeable, d'autant qu'il est possible que certains des sous-produits siliciés soient volatils et de ce fait qu'une partie ne soit pas prise en compte lors de l'analyse ICP-OES des solutions.

1.2.2. Conditions basiques

Les concentrations maximales de Si obtenues en solution basique par la dégradation des trois huiles silicones sont portées dans les trois diagrammes de la Figure 48 ci-dessous.

Le même formalisme que dans le cas des conditions acides a été utilisé. Cependant, il a été nécessaire d'utiliser une échelle logarithmique en raison des écarts importants entre les valeurs de concentrations de Si. Ces valeurs sont indiquées sur les diagrammes pour faciliter l'approche comparative rendue plus difficile avec cette échelle.

CONDITIONS CHIMIQUES CONTROLEES

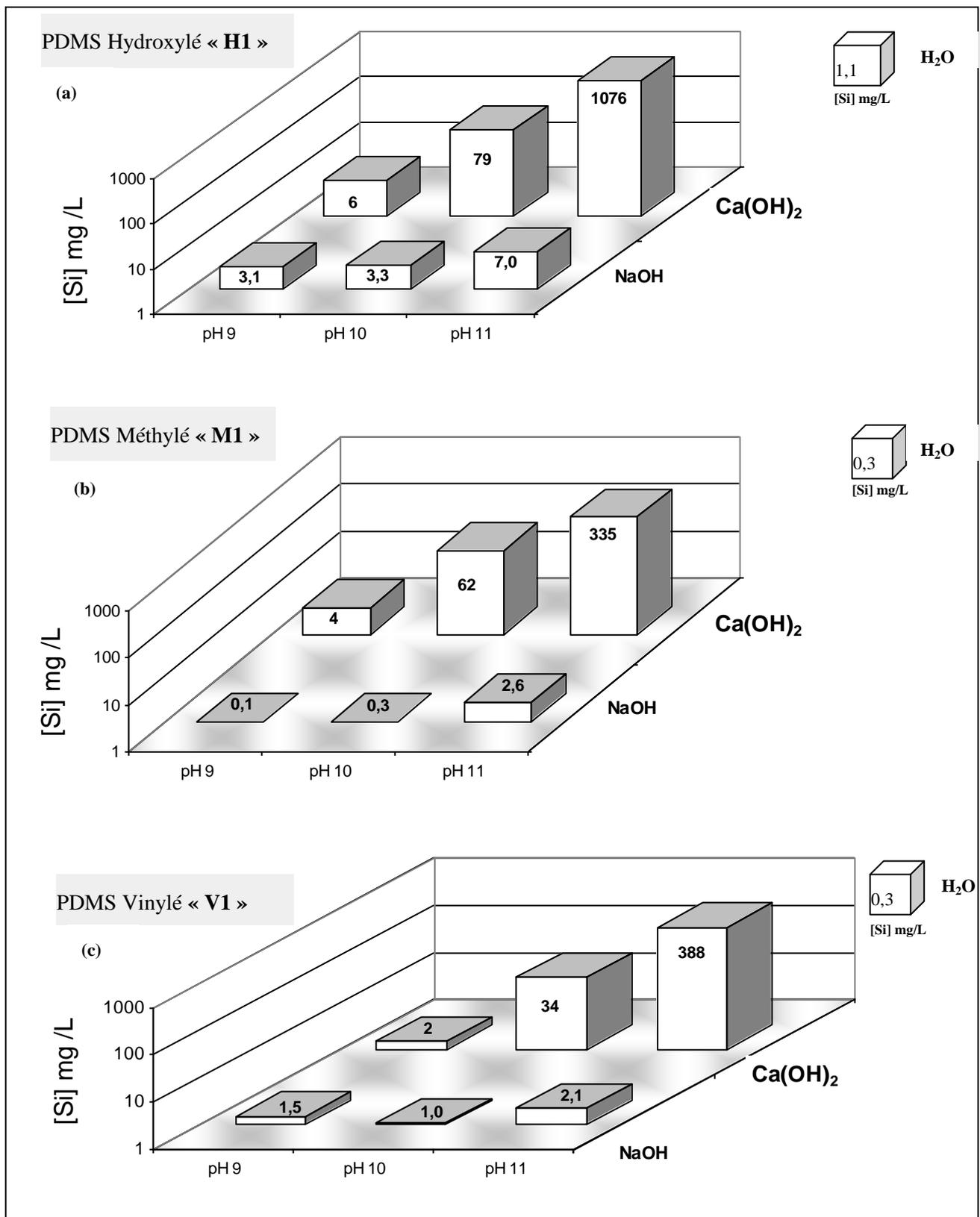


Figure 48 : Concentrations maximales de Si (mg/L) dans les solutions de NaOH et de Ca(OH)₂ (pH 9, 10 et 11) et d'H₂O en contact avec les PDMS H1 (a), M1 (b) et V1 (c).

Comme il a déjà été indiqué précédemment (§1.1.2 de cette partie p - 105 -), la différence la plus notable concerne l'aspect quantitatif de la dégradation des trois polymères en milieu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à pH 10, mais surtout à pH 11.

Le PDMS à terminaisons -OH (**H1**) est particulièrement dégradé. Un calcul simple a montré que près de 10 % du Si contenu dans la phase polymère est passé dans la phase aqueuse, ce qui pourrait correspondre à environ 10 % de dégradation de H1 dans nos conditions expérimentales.

Si l'ensemble des résultats expérimentaux est pris en compte, il ressort nettement que ce n'est pas le pH, mais plutôt le **type de base** qui contrôle la dégradation.

En effet, la soude, même à un pH très élevé de 11 ne permet pas de dépasser une concentration en Si de 7 mg/L contre plus de 1 000 mg/L dans la chaux, à pH égal et à des pH inférieurs.

L'influence de la **présence de calcium** sur la dégradation des silicones sera décrite par la suite.

D'un point de vue plus qualitatif, le croisement des résultats obtenus apporte quelques informations :

- Le polymère hydroxylé (**H1**) est logiquement le plus réactif donc le plus dégradé.
- Les polymères méthylés (**M1**) et vinylés (**V1**) subissent des dégradations assez comparables dans chacune des conditions testées.
- L'**influence du pH** sur la dégradation est beaucoup plus marquée pour la **chaux** que pour la **soude**.
- Dans les contextes testés (sauf NaOH à pH 9 pour **M1**), la **concentration en Si** est toujours supérieure à celle obtenue dans l'**eau**.

Comme dans le cas précédent des résultats obtenus en milieu acide, il faut garder une certaine prudence vis-à-vis des valeurs obtenues des concentrations en Si extrait des polymères. Dans le cas de solutions basiques, il faut garder à l'esprit l'évolution possible du pH par carbonatation, principalement au moment du traitement des solutions.

1.3. Bilan et hypothèses sur les mécanismes de dégradation

Les trois huiles testées sont dégradées dans tous les milieux acides et basiques choisis pour nos conditions expérimentales. Le suivi de la concentration en Si comme « traceur » s'est avéré intéressant. Même s'il ne renseigne pas précisément sur l'environnement du Si, il permet d'affirmer que des sous-produits de dégradation ont été formés. Ces derniers contiennent du silicium et sont solubles dans les phases aqueuses considérées. Plusieurs mécanismes réactionnels de dégradation peuvent être proposés.

1.3.1. *Hypothèses de mécanismes réactionnels en milieu acide*

Les moyens expérimentaux employés ne permettent pas de déterminer de façon précise les mécanismes mis en œuvre lors de ces hydrolyses acides.

Néanmoins, en général, les attaques acides sont initiées par la protonation des électrons de l'oxygène. Dans le cas des PDMS, l'oxygène protoné rend le Si lié plus électrophile et induit l'hydrolyse. Etant donné que les oxygènes des liaisons siloxanes ont des densités électroniques similaires, la protonation peut intervenir sur n'importe quel atome d'oxygène. Cela signifie que l'hydrolyse peut se faire de façon aléatoire dans la chaîne du polymère. Les bouts de chaîne ne sont pas forcément les premiers attaqués à l'inverse de l'hydrolyse en condition basique, qui sera décrite par la suite.

Le schéma réactionnel mis en place par Hamilton (Figure 49) illustre parfaitement les réactions qui viennent d'être décrites [Hamilton '02].

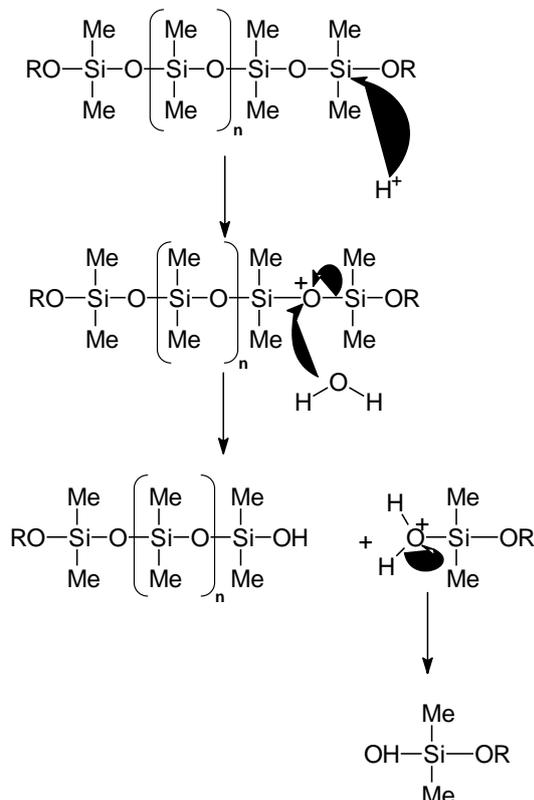


Figure 49 : Réaction d'hydrolyse acide des PDMS où $r = \text{H}$ ou CH_3 d'après Hamilton 2002.

Ce schéma indique d'ores et déjà la nature des produits de dégradation, il devrait s'agir de silanols.

Enfin, ces résultats sont très intéressants, si l'on se replace dans les conditions du stockage des déchets. Lorsque la dégradation anaérobie se met en place, la deuxième phase qui s'établit est une phase d'acidogénèse (Cf. Chapitre 1). Donc, il est naturel de penser que lors de cette étape les phénomènes de dégradation, même à des pH moins extrêmes que ceux qui viennent d'être étudiés, pourraient se mettre en place.

1.3.2. Hypothèses de mécanismes réactionnels en milieu basique

En condition basique, les atomes de carbone réagissent sur certains sites *via* une attaque nucléophile. Pour le cas précis des PDMS, les Si sont plus électrophiles que les atomes de carbone et donc plus enclins à subir une hydrolyse (par exemple, R-Si-X (où X est un halogène) est hydrolysé plus rapidement que R-C-X). Sur la Figure 50, le mécanisme de dégradation en condition basique montre qu'un ion hydroxyle (nucléophile) se lie à un atome de Si en fin de chaîne (électrophile) et induit la rupture de la liaison siloxane qui libère une unité siloxane [Hamilton '02]. *A priori*, cette unité siloxane aura tendance à se repolymériser avec d'autres unités ou avec le polymère de base.

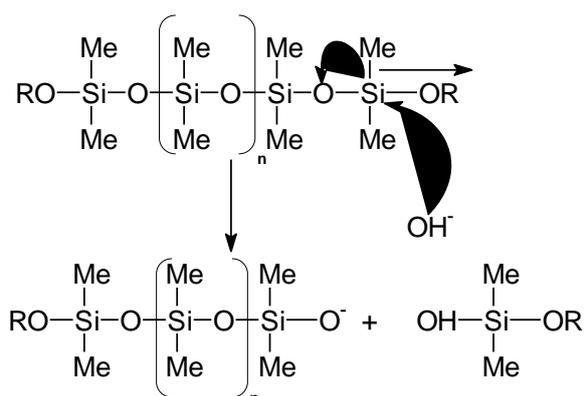


Figure 50 : Mécanismes de réaction d'hydrolyse basique des PDMS avec $r = \text{H}$ ou CH_3 d'après Hamilton 2002.

La formation de silanols, fortement réactifs, comme dans le cas de la dégradation en milieu acide, permet d'émettre une hypothèse sur les cinétiques de dégradation « atypique » des huiles silicones. Il est possible que lorsque les concentrations de ces silanols augmentent, une repolymérisation massive des espèces dissoutes en milieu aqueux ait lieu. Cela pourrait expliquer le passage par un maximum de Si en solution suivi d'une chute importante [BlueStar Silicones communication personnelle '08].

Par ailleurs, les résultats concernant l'influence du calcium ne sont pas surprenants. En effet, la dégradation des PDMS dans les sols apportent quelques indications. L'influence des argiles dans les sols sur la dégradation des PDMS a été mise en avant par Xu *et al.* (1998) et Xu-Chandra (1999). La catalyse par les argiles a été prouvée ainsi que l'influence des cations qui composent ces argiles. Les auteurs ont démontré que la sécheresse du sol diminue l'activité biologique, mais elle améliore les réactions abiotiques comme l'hydrolyse catalysée par des conditions acides et en surface des PDMS [Xu '99]. Les argiles saturées en calcium induiraient une dégradation plus importante des PDMS dans les sols, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avec la chaux.

1.4. Essais d'identification des composés

L'identification des sous-produits de dégradation a été entreprise sur les essais où les polymères sont les plus touchés, c'est-à-dire avec de la chaux à pH 11. Afin de limiter les phénomènes de carbonatation qui peuvent rendre difficile l'interprétation des résultats, les atmosphères des flacons ont été purgées à l'argon.

Afin de pouvoir identifier les produits de la dégradation, des concentrations importantes en Si sont nécessaires pour permettre une analyse par CPG-FID après extraction de la phase aqueuse au toluène. La figure ci-dessous illustre les concentrations de Si maximales, obtenues après 4 mois de mise en contact dans de la chaux à pH 11 et sous atmosphère inerte d'argon. Cette expérience a été conduite sur les trois polymères **H1**, **M1** et **V1** déjà décrits.

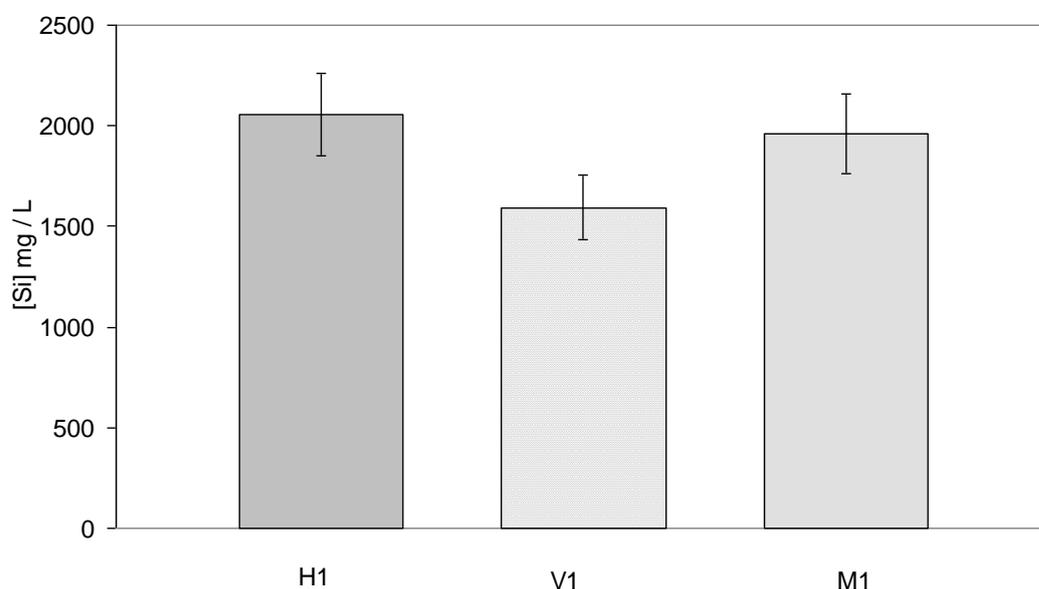


Figure 51 : Mise en contact des PDMS H1, V1 et M1 en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pendant 4 mois, analyse du silicium en solution par ICP-OES.

Après 4 mois, plus de 2 g de Si/L sont retrouvés dans la solution de chaux. Dans ces conditions, environ 10 % du Si des PDMS **H1** et **M1** a été libéré en solution et près de 8 % pour le PDMS **V1**. Cela confirme que dans ces conditions, la chaux induit une dégradation extrêmement importante des PDMS. Des témoins dans de l'eau ont été réalisés, pour comparaison moins de 0,3 % du Si a été relargué dans ces conditions.

Des extractions des phases aqueuses avec du toluène ont été réalisées. Les concentrations de Si extraites dans les deux phases (après extraction) sont regroupées sur la Figure 52. Les résultats des analyses CPG-FID des extraits de toluène sont reportés sur la Figure 53.

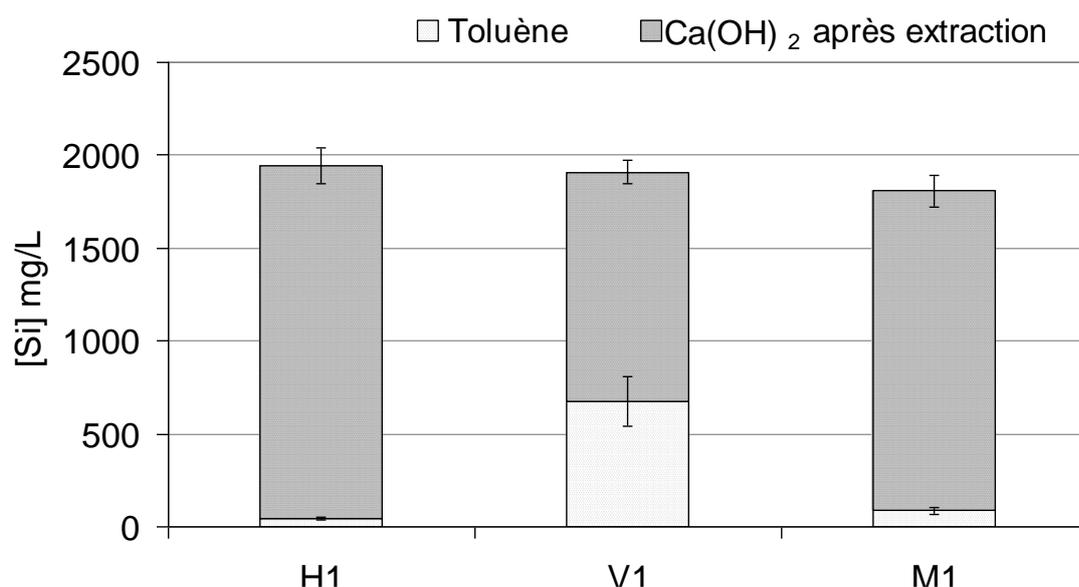
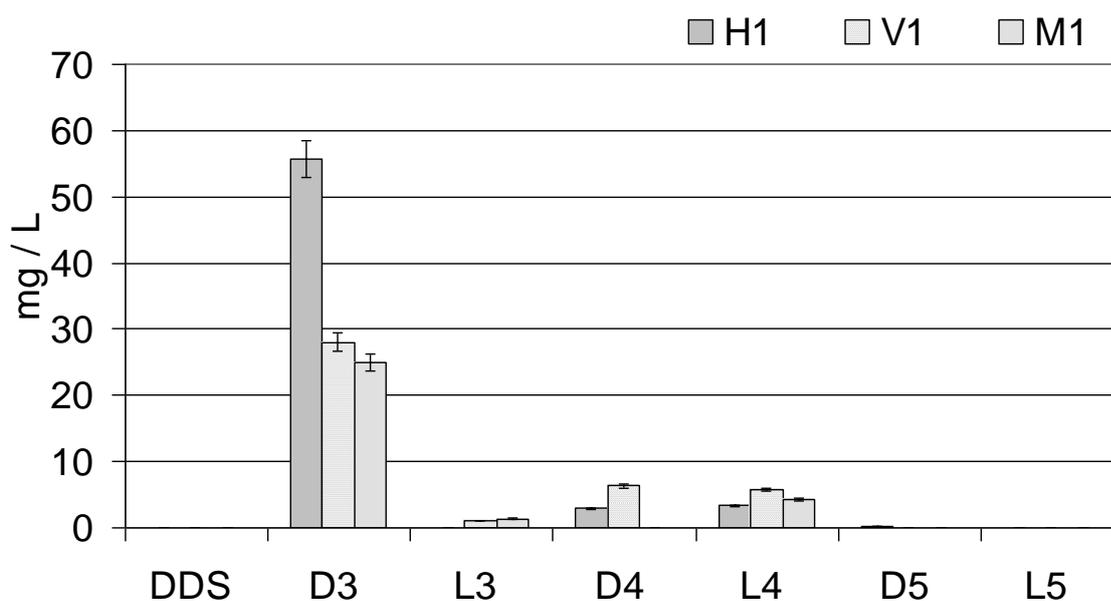


Figure 52 : Concentrations de Si dans les phases toluène et Ca(OH)₂ après extraction.

Dans nos conditions expérimentales (rapport volumique toluène/phase aqueuse = 1 et sous agitation rotative pendant 2 heures), les rendements d'extraction des sous-produits siliciés par le toluène sont très faibles dans le cas des expériences avec les polymères **H1** et **V1**, respectivement 2 % et 4,5 %. Dans le cas de l'expérience avec **V1**, il est tout de même supérieur à 40 %.

Concernant ce dernier résultat, il convient de l'interpréter avec prudence dans la mesure, où le bilan matière en silicium sur les phases aqueuses et organique après extraction est supérieur à la valeur dans la phase aqueuse avant extraction (Figure 51). Une hypothèse a été faite pour interpréter ce bilan paradoxal. Il est possible que soit intervenue une pollution en Si provenant du verre de l'ampoule à décanter, en raison d'un contact trop long avec la solution de chaux à pH 11. Dans la chaîne de manipulation, l'ampoule à décanter est le seul matériel en verre ayant pu causer cette contamination par du Si d'origine minérale.

Cela dit, l'objectif de cette partie de l'étude était d'identifier au mieux les composés organiques siliciés présents dans la phase organique toluène. Les composés détectés sont présentés sur la Figure 53 qui suit.



(DDS = diéthyl-diéthoxysilane)

Figure 53 : Analyse CPG-FID des extraits toluène des phases aqueuses pour les mises en contact dans de la chaux des polymères H1, V1 et M1 (mg de composés/L).

Le composé cyclique *D3* comprenant 3 entités siloxanes est de loin majoritaire dans les solutions extractantes de toluène. Les composés à 4 entités siloxanes, linéaire *L4* et cyclique *D4* sont également présents en quantités appréciables de quelques mg/L. *L3* et *D5* sont retrouvés à l'état de traces dans le toluène.

A partir de ces résultats, nous avons réalisé un bilan matière en comparant le Si total dans le toluène et la somme des quantités de Si trouvés dans les différents composés par CPG-FID. L'ensemble des résultats est exprimés en concentration de Si dans le toluène (mg/L). Ce bilan matière apporte les informations suivantes :

Tableau 34 : Bilan matière en Si pour l'analyse CPG-FID des solutions de toluène (après extraction des solutions de chaux).

Expériences	PDMS H1	PDMS M1	PDMS V1
Concentrations en Si dans l'extraction toluène (mg/L)	45,0	87,0	673,0
Total Si (mg/L) dans les composés détectés	23,0	15,3	11,3
Fraction de Si analysée par CPG-FID	51,1 %	17,4 %	1,7 %

Comme il est possible de le constater, dans le meilleur des cas (**H1**), seule la moitié des composés organiques siliciés présents dans le toluène a pu être identifiée. Dans les deux autres cas, la fraction de Si est faible, voire très faible.

De façon évidente, les 7 composés recherchés, et qui correspondent à des étalons commerciaux ne suffisent pas pour identifier l'ensemble des composés organiques du Si extraits par le toluène. Ces expériences n'ont pas été reproduites. Elles ont malgré tout permis une réflexion globale sur le bien fondé de ce type d'extraction par un solvant organique à partir d'une phase aqueuse chargée en composés organiques du Si. Cette réflexion est la suivante : les composés identifiés en fin de chaîne par CPG-FID n'ont probablement aucun point commun avec ceux présents dans la phase aqueuse de Ca(OH)_2 .

En effet, les sous-produits de la dégradation des polymères par la chaux sont à l'origine solubles et supposés stables dans cette phase aqueuse, il s'agit donc probablement de **silanols** de faibles masses moléculaires. Ces silanols sont des molécules polaires en raison de l'influence de la polarité du groupement hydroxyle -OH.

Par ailleurs, l'extraction de ces composés par un solvant apolaire comme le toluène ne peut pas être quantitative, sauf si ces silanols sont modifiés. Cette dernière hypothèse est confortée par les travaux de Bischoff et Cray (1999) qui démontrent qu'à l'interface entre solvant organique et solution aqueuse, les **silanols** peuvent réagir entre eux, avec élimination d' H_2O , pour former principalement des **composés cycliques** de petite taille de **D3 à D6**. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que le composé majoritaire identifié dans le toluène soit le D3. Ces quelques éléments de démonstration permettent de conclure dans deux directions :

- L'extraction des produits de dégradation en solution aqueuse par un solvant organique modifiera leur structure moléculaire selon les conditions thermodynamiques de l'expérience. Cela peut conduire à une diversification et à une multiplication des composés organiques du silicium.
- L'analyse des composés organiques du Si présents dans le toluène n'est pas quantitative. Le nombre de molécules identifiables en CPG-FID est limité par le nombre d'étalons commerciaux existant.

Des essais de SEC (Size Exclusion Chromatography= chromatographie d'exclusion de taille) ont été menés afin d'identifier les changements de taille des PDMS. Les résultats obtenus n'apportent pas d'informations intéressantes. De ce fait, ils ne sont pas détaillés dans ce paragraphe mais regroupés en annexe (Cf. Annexe 4).

En bilan, cette série d'expériences et d'analyses mises en œuvre pour identifier les produits de dégradation des trois PDMS en conditions extrêmes (Ca(OH)_2 à pH 11) n'a pas apporté tous les résultats escomptés. Elle a, par contre, mis en lumière la complexité de l'analyse individuelle de siloxanes aussi bien du point de vue qualitatif que quantitatif. Ces réflexions seront utiles pour l'approche analytique des COVSi en phase gazeuse, développée dans le chapitre 3.

1.5. Etude exploratoire de la dégradation de produits de consommation contenant des PDMS

Dans l'objectif de ne pas limiter l'étude de la dégradation chimique des silicones à celle d'huiles « pures » de base et devant l'absence quasi-totale de données bibliographiques quantitatives, il a été décidé d'explorer la dégradation de deux produits commerciaux dans des contextes chimiques choisis.

Ces quelques essais, réalisés sur un principe comparable à ce qui vient d'être décrit pour les huiles silicones, ne permettront évidemment pas de dégager des conclusions sur la dégradation de tous les produits contenant des silicones.

Les milieux testés sont des solutions très basiques de soude (pH 11) et de chaux (pH 12), des solutions proches de la neutralité : acétate de sodium (pH 6,5) et eau ultra pure et des solutions acides : acide propionique (pH 3) et acide chlorhydrique (pH 2,5).

1.5.1. Suivi du silicium comme indicateur de dégradation

i Joints silicones

Ce matériau, de types joints sanitaires (en tube), a été laissé à l'air libre (polymérisation) pendant 24 heures avant le début des mises en contact. Le ratio initial est de 10 g de produit pour 200 mL de solution. Les expériences ont été réalisées sur une période de 50 jours avec 7 prélèvements de 10 mL. Après chaque prélèvement, 10 mL de solution mère sont ajoutés pour conserver ce ratio. Les calculs de concentration tiennent compte de ces dilutions.

Les résultats sont présentés ci-dessous :

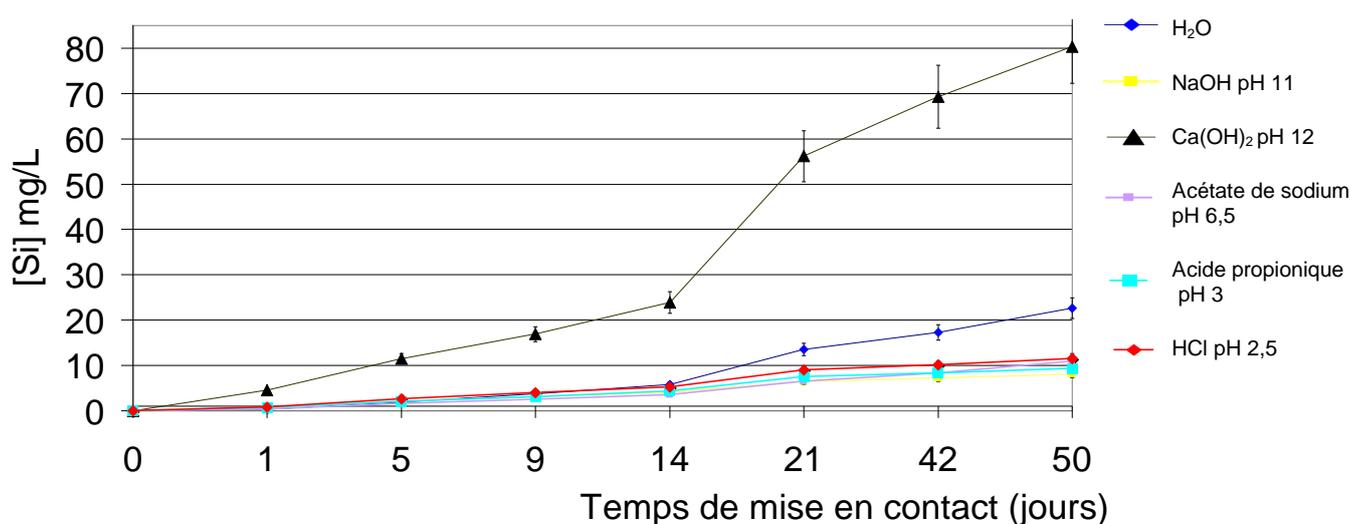


Figure 54 : Concentrations en Si extrait du joint silicone en contact avec différents contextes chimiques en fonction du temps.

Après 50 jours de contact, les solutions testées se sont toutes chargées en silicium, indiquant ainsi une probable dégradation du matériau. Comme dans le cas des huiles silicones, les solutions de chaux induisent une forte dégradation (80 mg Si/L). La dégradation dans l'eau ultra pure est étonnante puisqu'elle conduit à une solution 2 fois plus concentrée en Si que l'ensemble des autres milieux (≈ 10 mg Si/L).

ii Tuyaux silicones

Le tuyau commercial a été coupé en morceaux de quelques centimètres (environ 10 g) avant d'être mis en contact avec des solutions dans les mêmes conditions que pour les joints. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

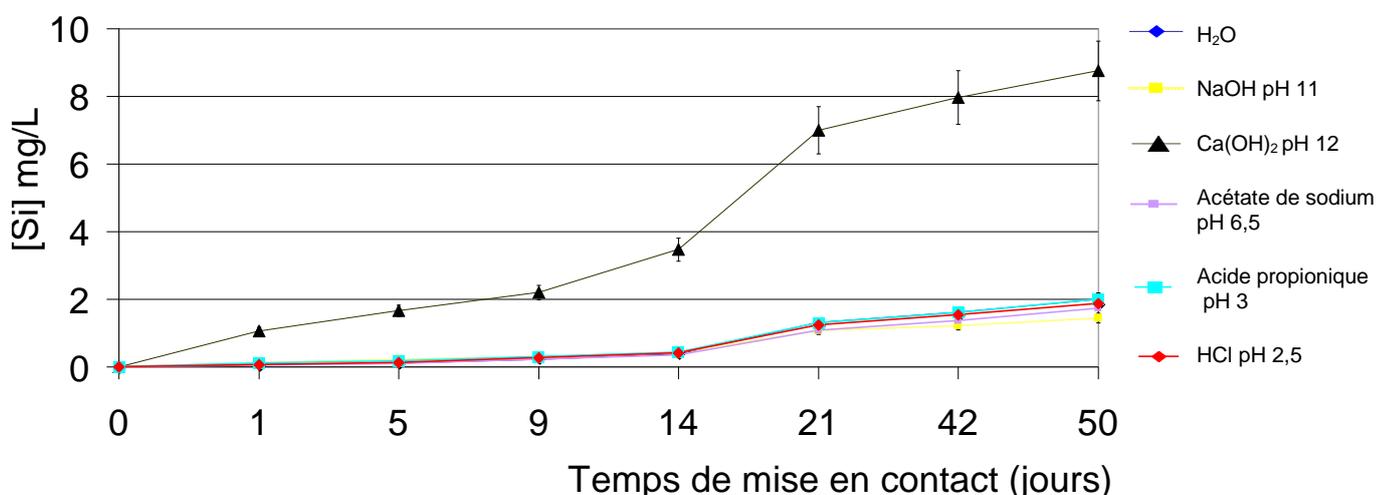


Figure 55 : Concentrations en Si extrait du tuyau silicone en contact avec différents contextes chimiques en fonction du temps.

Le tuyau subit une dégradation dans les solutions testées avec, encore une fois, un relargage de Si nettement plus élevé en milieu basique calcique. Néanmoins, les concentrations relevées (8 à 9 mg/L à 50 jours) sont environ 10 fois plus faibles que pour le joint. Toutes les autres solutions testées produisent le même effet que l'eau ultra pure avec une concentration finale de l'ordre de 2 mg Si/L.

iii Synthèse pour les deux matériaux

Les deux matériaux testés dans ces quelques contextes chimiques montrent qu'il est possible d'en extraire du silicium. Ce silicium est probablement contenu dans les molécules issues de la dégradation des polymères siliconés. L'impossibilité de vérifier analytiquement la spéciation et l'environnement du Si laisse un doute sur l'existence ou non de silice (SiO₂) dans les solutions. Cette silice pourrait provenir de charges minérales ajoutées au matériau, particulièrement dans le cas des tuyaux. Cela dit, l'allure des courbes n'est pas favorable à cette hypothèse car la silice serait plutôt relarguée dès les premiers jours de mises en contact avec les solutions. Donc, globalement, il est probable que ce soit bien des molécules organiques siliciées issues de la dégradation des polymères qui soient retrouvées dans les solutions. Pour conforter cette hypothèse, le Carbone Organique Total (COT) a aussi été suivi.

1.5.2. Suivi du Carbone Organique dans les solutions

Le COT a été analysé dans les solutions « supposées » les plus concentrées, c'est-à-dire en fin d'expérience, après 50 jours de contact matériau/solution. Les valeurs portées sur la figure ci-dessous pour les trois solutions analysées correspondent au rapport molaire Si/C.

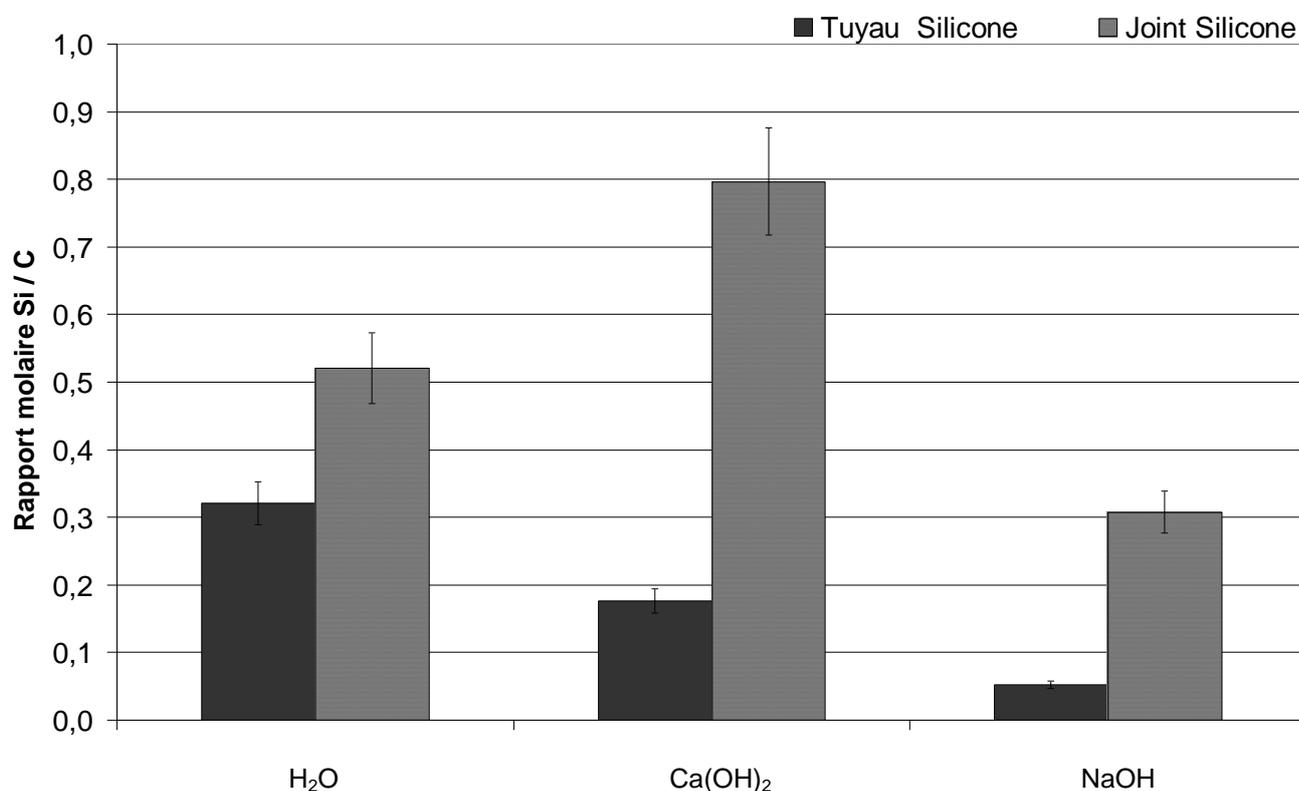


Figure 56 : Rapport molaire Si/C pour les prélèvements du 50^{ème} jour.

Le choix d'un tracé comparatif, prenant à la fois Si et C (passés en solution), au travers du rapport molaire Si/C permet une réflexion intéressante. En effet, si le silicium extrait était majoritairement d'origine minérale (charge de silice), le rapport Si/C devrait être très élevé, voire tendre vers l'infini. Cependant, 5 des 6 solutions analysées présentent des rapports molaires Si/C compris entre 0,2 et 0,8.

Pour comparaison, le tableau ci-dessous regroupe quelques valeurs des rapports molaires Si/C pour quelques silanols de faibles masses molaires qui constituent des produits de dégradation potentiels en solution aqueuse.

Tableau 35 : Rapports molaires Si/C de quelques silanols (1 à 3 Si).

Silanol		Rapport molaire Si/C
Abréviations	Structures	
MSTriol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1/1 = 1
DMSDiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1/2=0,5
TMSol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1/3= 0,33
L2-OH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2/5=0,4
L3-OH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3/7=0,43

Les valeurs expérimentales de Si/C (Figure 56) ne sont pas aberrantes par rapport aux valeurs ci-dessus.

Il faut bien sur envisager qu'il n'y ait pas qu'un seul schéma de dégradation applicable à tous les polymères et encore moins à des produits de consommation contenant des silicones. Ces derniers peuvent contenir des molécules organiques (autres que siliciées) qui passent en solution lors de la dégradation. Dans ce cas, le rapport Si/C aurait plutôt tendance à diminuer par rapport aux valeurs du tableau. Cela pourrait être une explication du rapport Si/C d'environ 0,05 dans le cas du tuyau silicone en milieu sodique.

Malgré son caractère exploratoire, cette étude du comportement des produits de consommation contenant une fraction importante de silicones confirme la dégradation et le passage en solution de molécules organiques siliciées. Ces dernières peuvent être considérées comme des sous-produits solubles en phase aqueuse.

Aucune identification formelle de ces molécules siliciées n'a pu être effectuée, mais il devrait s'agir d'un mélange de silanols de faibles masses molaires.

1.6. Bilan sur le potentiel de dégradation des PDMS

Les expériences réalisées sur des huiles silicones, PDMS à terminaisons Hydroxyles (**H1**), Méthyles (**M1**), Vinyles (**V1**), ont permis de confirmer qu'elles sont plus ou moins dégradées selon leurs caractéristiques chimiques et la composition de la phase aqueuse en contact.

Les résultats obtenus en milieux acides et basiques sont cohérents avec les mécanismes d'hydrolyse acide et basique décrits dans la littérature et cités précédemment.

Tout d'abord, cette hydrolyse, est d'autant plus forte que les conditions de pH sont extrêmes.

La **présence de calcium** semble être un **facteur d'influence prépondérant par rapport aux conditions de pH**.

Concernant la nature des polymères, le PDMS **H1 s'est révélé être le plus sensible** à la dégradation dans les conditions physico-chimiques qui ont été testées.

Lors de ces dégradations en milieu polaire la formation de molécules organiques siliciées solubles telles que **les silanols a été suspectée**. Ces composés organiques siliciés hydroxylés sont formés à partir de la scission des polymères de manière aléatoire en milieu de chaîne et/ou en bouts de chaîne. Ce sont d'ailleurs les -OH en bouts de chaînes du polymère H1 qui le rendent particulièrement réactif vis-à-vis des acides et des bases testés, comparé aux deux autres polymères. Certains auteurs, décrivent des mécanismes qui conduiraient à des coupures des polymères avec cyclisation consécutive pour former des molécules de D3 à D6 (voire plus). *A priori*, ces mécanismes n'ont probablement pas lieu en milieu aqueux, ou s'ils ont lieu, les molécules sont rapidement hydrolysées en silanols.

Suite à ces essais, de nombreuses questions ont été soulevées quant aux produits de ces dégradations. Comme cela a été constaté, les produits de dégradation des PDMS peuvent être très nombreux (Cf. Annexe 3) et ils peuvent se recombinaison de plusieurs façons. Sur ce point, les essais d'identification des espèces siliciées en solution par extraction au solvant organique ont été peu productifs, mais riches en enseignement. La forte réactivité des silanols conduit à leur transformation (volatilisation pour certains) au contact d'une phase organique. Ceci rend cette méthode d'extraction inutilisable si les espèces formées en phase aqueuse doivent être identifiées. Concernant cette partie de la détermination des produits de dégradation, de nombreuses questions restent encore non élucidées...

Enfin, si ces résultats sont replacés dans la problématique générale, il est possible de conclure que, dans le contexte physico-chimique d'une alvéole de déchets, les silicones présents seront dégradés à des degrés divers, probablement sur une échelle de temps assez longue. Ils pourront libérer de nombreuses molécules siliciées solubles dans les lixiviats. Les deux produits commerciaux soumis à des tests chimiques permettent de conforter cette hypothèse car leur dégradation a effectivement conduit au passage de silicium « organique » en solution (rapport Si/C favorable).

Autour d'un « noyau » commun, qui peut être l'entité « siloxane » décrite précédemment, une quantité importante de molécules siliciées peuvent coexister, se recombinaison, se volatiliser, selon les paramètres physico-chimiques de leur environnement : *température, pression, pH, composition des lixiviats (en particulier la concentration en calcium), présence de phases organiques ou miscibles, ...*

Il faut bien entendu prendre en compte également les conditions biologiques et les mécanismes de couplage possibles. La partie suivante y est en partie consacrée.

2. Dégradation des silicones en conditions biologiques

La dégradation des PDMS va être abordée d'un point de vue biologique. Pour ce faire, des essais de mises en contact ont été développés pour ces conditions. Des tests biologiques « classiques » ont également été mis en œuvre en conditions aérobies et anaérobies.

2.1. Essais préliminaires

2.1.1. Milieu solide

Dans un premier temps, l'innocuité des PDMS vis-à-vis des souches employées a été établie en milieu solide. Des tapis bactériens ont été cultivés, puis des ajouts de PDMS ont été pratiqués. L'addition de PDMS sur ces tapis n'a pas eu d'effet bactéricide. La photographie suivante illustre un de ces essais.

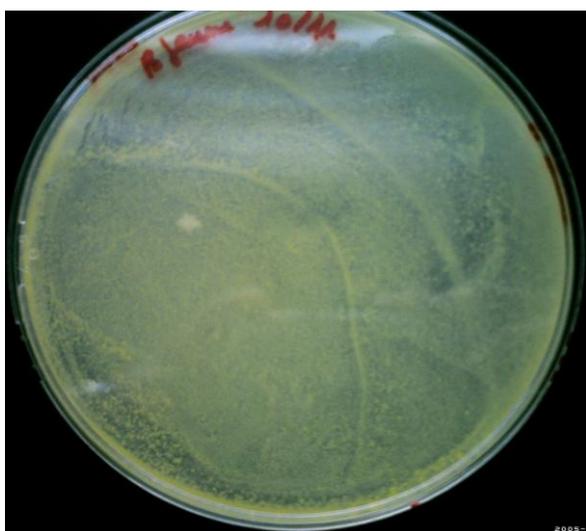


Figure 57 : Tapis bactérien de *E. coli* avec ajout du PDMS H1.

2.1.2. Milieu liquide

Des cultures en milieu liquide ont été réalisées avec la souche *E. coli*. Le suivi de la densité optique (DO) a permis de déterminer si sa croissance en présence de PDMS est perturbée en milieux riche (R) et minimum (M).

Les cultures bactériennes ont été réalisées sur une période de 10 jours. Plusieurs prélèvements stériles ont été effectués afin de suivre le développement de la souche.

Les résultats de suivi de la DO sont présentés dans le Tableau 36 pour deux jours de prélèvements pour les cultures en milieux R et M.

Tableau 36: Concentrations bactériennes de la souche *E. coli* dans les milieux R et M supplémentés ou non en PDMS M1, D4, V1 et H1 (mesure de densité optique à 600 nm).

Jour 2			
	Bactéries/mL		Bactéries/mL
R	6,97E+07	M	1,29E+07
R + M1	7,50E+07	M+ M1	1,19E+07
R + D4	7,10E+07	M+ D4	1,41E+07
R + V1	7,90E+07	M+ V1	1,51E+07
R +H1	9,12E+07	M+H1	1,59E+07
Jour 9			
	Bactéries/mL		Bactéries/mL
R	2,99E+08	M	2,02E+07
R + M1	3,87E+08	M+ M1	3,15E+07
R + D4	3,33E+08	M+ D4	2,05E+07
R + V1	3,69E+08	M+ V1	2,55E+07
R +H1	4,08E+08	M+H1	4,50E+07

M1 : PDMS méthylé ; H1 : PDMS hydroxylé ; V1 : PDMS vinylylé ; D4 : octaméthylcyclotétrasiloxane.

La croissance de la souche *E. coli* n'est pas perturbée par la présence de PDMS dans les milieux R et M. Des essais biologiques supplémentaires sont donc possibles dans ces conditions.

Ces expériences préliminaires en conditions biologiques indiquent qu'une présence de PDMS ne perturbe pas la croissance bactérienne, notamment de la souche *E.coli*.

2.2. Mises en contact

Différentes souches microbiennes ont été mises en contact avec les PDMS, afin d'évaluer l'influence de leur présence sur le relargage de Si en solution par rapport à des témoins stériles.

2.2.1. Souches

Le milieu riche (R) et de l'eau (**ultrapure**) ont été inoculés par différentes souches bactériennes. Ces dernières ont été choisies parmi un ensemble de souches conservées dans les stocks du laboratoire ainsi que des souches qui ont été extraites de " moisissures " développées sur des joints de baignoire. Les résultats du 80^{ème} jour de mise en contact sont présentés ci-dessous. Il s'agit du jour de prélèvement où les concentrations de Si étaient maximales.

CONDITIONS BIOLOGIQUES

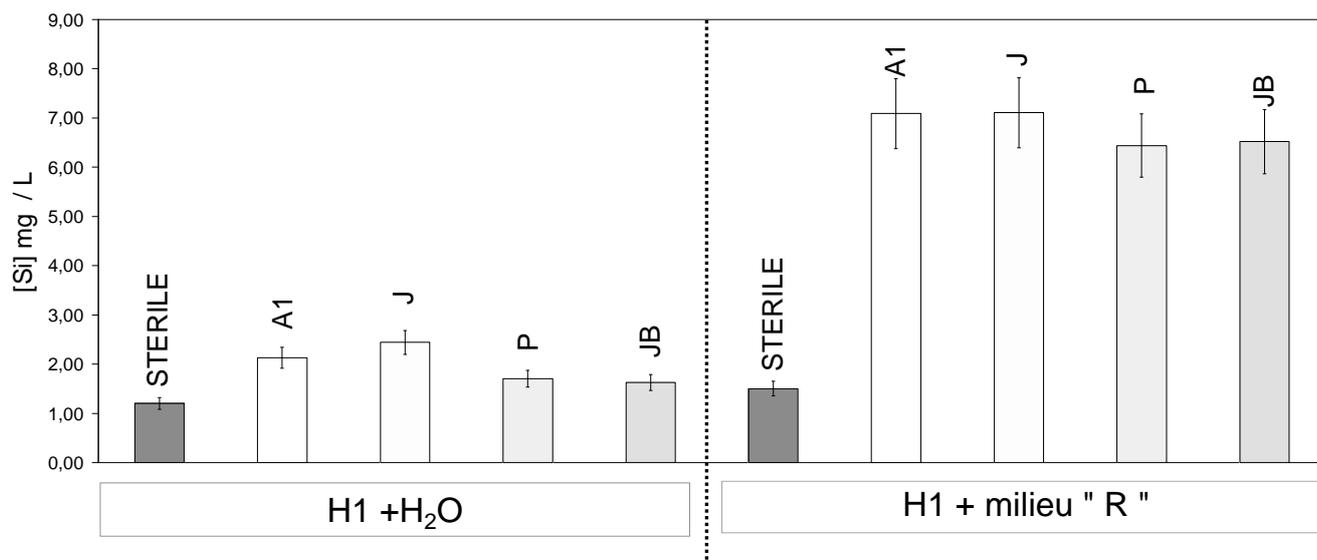


Figure 58 : Mise en contact du PDMS H1 dans de l'eau ultra pure et du milieu riche « R » en conditions stériles et inoculées avec les souches J, JB, A1 et P. Les concentrations en Si (mg/L) correspondent au 80^{ème} jour de mise en contact.

Les résultats montrent qu'en présence de microorganismes, le relargage de Si est plus important. Dans ces conditions, il est possible de conclure que la dégradation des PDMS est augmentée. D'une part, en milieu riche où la croissance bactérienne est stimulée, le relargage de Si est 3,5 fois plus important que dans de l'eau où les bactéries n'ont pas accès à un substrat pour se développer hormis le PDMS mis en contact. Par ailleurs, dans l'eau, la présence de microorganismes augmente également la dégradation des PDMS alors qu'il s'agit d'un milieu peu propice à leur développement. Soit les souches employées utilisent les PDMS pour croître, soit la présence de microorganismes augmente la dégradation de ces PDMS.

Les résultats de cinétique ne sont pas présentés dans ce document. Toutefois, il est intéressant de préciser que l'allure des courbes cinétiques de dégradation en conditions biologiques, sont semblables à celles obtenues en conditions chimiques. Ceci pourrait confirmer le comportement des PDMS qui se dépolymériseraient et se repolymériseraient même en présence de microorganismes.

La présence de microorganismes stimule la dégradation des PDMS. Quelles que soient les souches, la dégradation des PDMS est augmentée par rapport au témoin stérile.

2.2.2. Influence de la concentration bactérienne

Des essais similaires ont été réalisés avec des concentrations en microorganismes différentes.

Quatre concentrations différentes de la souche **JB** ont été testées sur le polymère **M1** en milieu **R** (riche) et comparées à un témoin stérile (Figure 59).

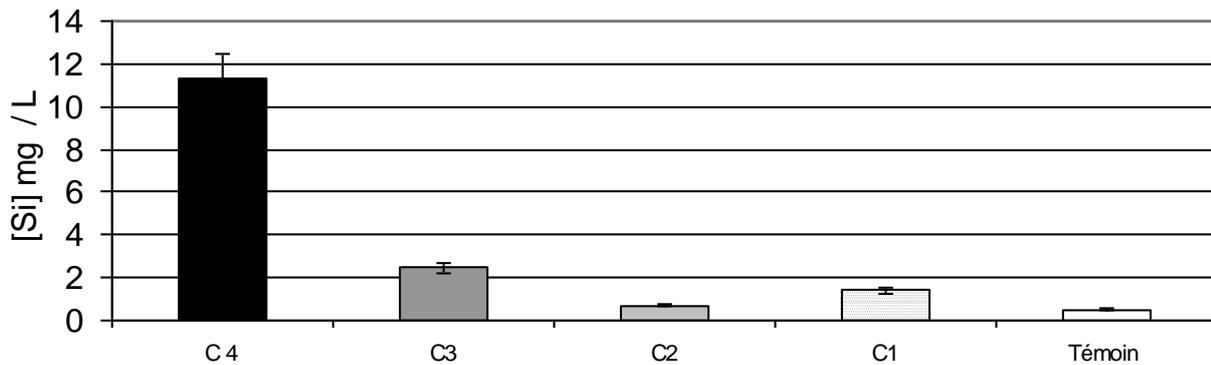


Figure 59 : Concentrations en Si dans la phase aqueuse au 55^{ème} jour de mise en contact du PDMS M1 en milieu R stérile (témoin) et avec des concentrations en microorganismes JB différentes.

Avec les concentrations en bactéries.mL⁻¹ suivantes :
 C4 = $8,2 \cdot 10^8$ β.mL⁻¹, C3 = $8,3 \cdot 10^7$ β.mL⁻¹, C2 = $5,2 \cdot 10^6$ β.mL⁻¹, C1 = $2,5 \cdot 10^6$ β.mL⁻¹.

Les résultats montrent clairement que le nombre de microorganismes a un impact sur la dégradation des PDMS. Plus le nombre de microorganismes est important (C4), plus le relargage de Si dans le milieu augmente. Par ailleurs, il semble qu'il y ait une concentration seuil qui déclenche le phénomène de façon importante, au dessus de 10^8 bactéries/mL. Les concentrations C1, C2 et C3 induisent des effets similaires alors que C4 induit un relargage 5 voire 6 fois plus important.

Afin de confirmer ces résultats, du milieu R a été inoculé par une souche extraite d'un inoculum provenant d'une boue de STEP pour une expérimentation similaire. L'essai a été conduit avec le polymère **M1**.

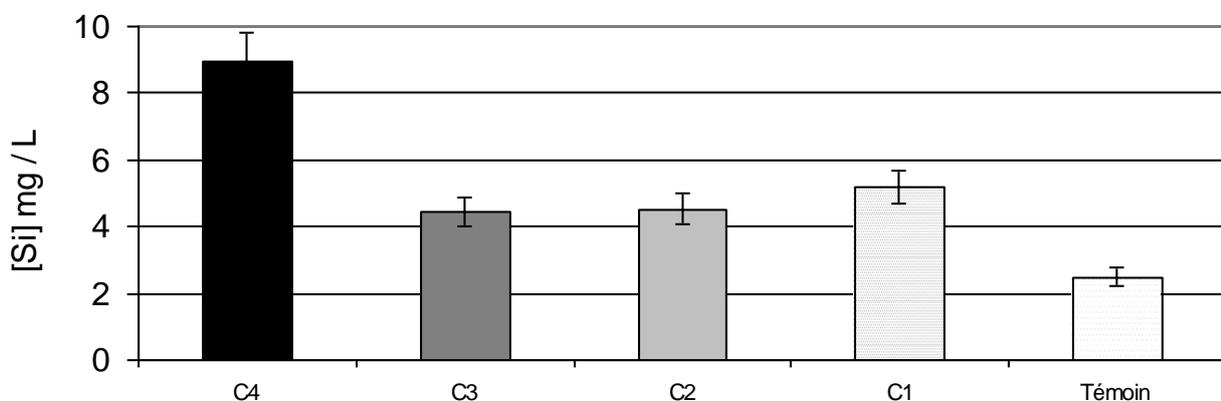


Figure 60 : Concentrations en Si dans la phase aqueuse au 50^{ème} jour lors de la mise en contact de M1 en milieu « R » stérile (témoin) et avec des concentrations en microorganismes O différentes.

Avec les concentrations en bactéries.mL⁻¹ suivantes :
 C4 = $4,61 \cdot 10^8$ β.mL⁻¹; C3 = $9,22 \cdot 10^7$ β.mL⁻¹; C2 = $3,07 \cdot 10^6$ β.mL⁻¹; C1 = $1,54 \cdot 10^6$ β.mL⁻¹.

Les résultats tendent à prouver que les microorganismes du type **JB** auraient une influence légèrement plus importante sur le relargage de Si. En effet, les concentrations en Si induites par l'inoculum **O** sont moins importantes pour la concentration bactérienne C4. Les effets des deux souches sont assez proches pour les concentrations C1, C2 et C3. Enfin, l'effet de concentration seuil est retrouvé avec l'inoculum **O**.

Les modifications du contexte chimique dans lequel se trouvent les PDMS ont également été considérées. Le pH a été suivi et aucune modification n'a été observée.

Dans le cadre de cette étude, il aurait été intéressant de déterminer les concentrations microbiennes finales dans le milieu. Cela n'a pas pu être réalisé pour des raisons techniques. En effet, la séparation du mélange bactérien et des silicones s'est avérée extrêmement complexe. Les quantités nécessaires ont été prélevées pour l'analyse ICP mais le suivi des concentrations au spectrophotomètre s'est avéré infructueux.

À l'avenir, il pourrait être envisagé de développer des expérimentations basées sur des techniques de biologie moléculaire. Cela pourrait permettre d'analyser d'éventuelles modifications des microorganismes ayant été mis en contact avec des PDMS et de faire un suivi de la croissance bactérienne durant de tels essais.

La présence de bactéries induit une dégradation des PDMS plus importante que dans le témoin stérile. Ce phénomène peut être expliqué soit par une cométabolisation des PDMS par les *inocula* testés, soit par les conditions chimiques instaurées par la présence de microorganismes. Une explication physique due au développement des bactéries peut également être envisagée. En effet, leur croissance peut induire localement des changements de l'environnement qui produiraient une augmentation de la dégradation des PDMS.

Il a également été constaté qu'une concentration microbienne minimale est nécessaire pour assurer la stimulation de la dégradation des PDMS. Dans tous les cas, en ISDND ou dans les digesteurs de boues de STEP, ces concentrations sont la plupart du temps largement supérieures à ces seuils.

2.3. Essais en conditions aérobies

Les tests réalisés en aérobiose permettent classiquement de déterminer la dégradabilité de certaines substances. Les PDMS ne sont pas des matériaux solubles et de ce fait les tests classiques ne sont pas toujours adaptés à leur étude. C'est pourquoi, les tests aérobies développés lors de ces travaux sont une adaptation de la norme de l'OCDE des essais 301 F [OCDE '02].

2.3.1. Essais préliminaires

L'ensemble des PDMS a été testé en présence d'un inoculum aérobie provenant de boues activées. Les résultats ont montré de façon claire que les PDMS ne pouvaient pas servir de substrats aux microorganismes aérobies testés.

C'est pourquoi, l'ensemble des essais a été réalisé en présence d'un milieu riche (« R ») favorisant la croissance bactérienne.

2.3.2. Souche JB

La souche JB a été testée en milieu « R » dilué au 1/10 en présence de chacun des PDMS : **M1**, **H1** et **V1**.

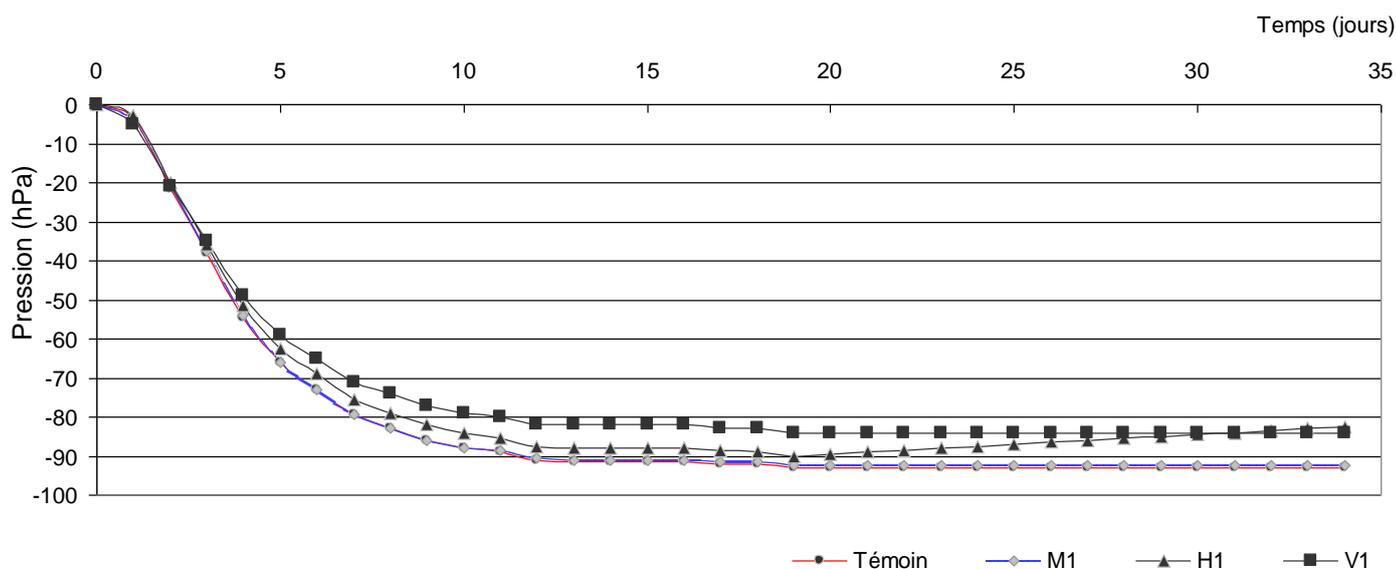


Figure 61 : Suivi des variations de pressions lors de tests Oxitop® pour les polymères H1, V1 et M1 en milieu « R » dilué stérile et inoculé avec la souche JB.

La diminution de pression dans les essais témoins et supplémentés en PDMS est similaire. La présence de PDMS ne semble pas perturber les microorganismes mais ne conduit pas à une augmentation de la consommation d'oxygène. Les PDMS ne sont pas consommés par les microorganismes.

2.3.3. Souche J

D'autres souches bactériennes ont été testées. Les résultats sont similaires pour 4 des 6 souches testées. En revanche, pour les *inocula* J et O, une consommation d'O₂ plus importante que dans le témoin a été constatée.

Les essais Oxitop® ont été réalisés en milieu « R » avec six PDMS de différentes tailles et de natures chimiques variées. La consommation d'oxygène après 30 jours pour la souche J est résumée sur la figure suivante.

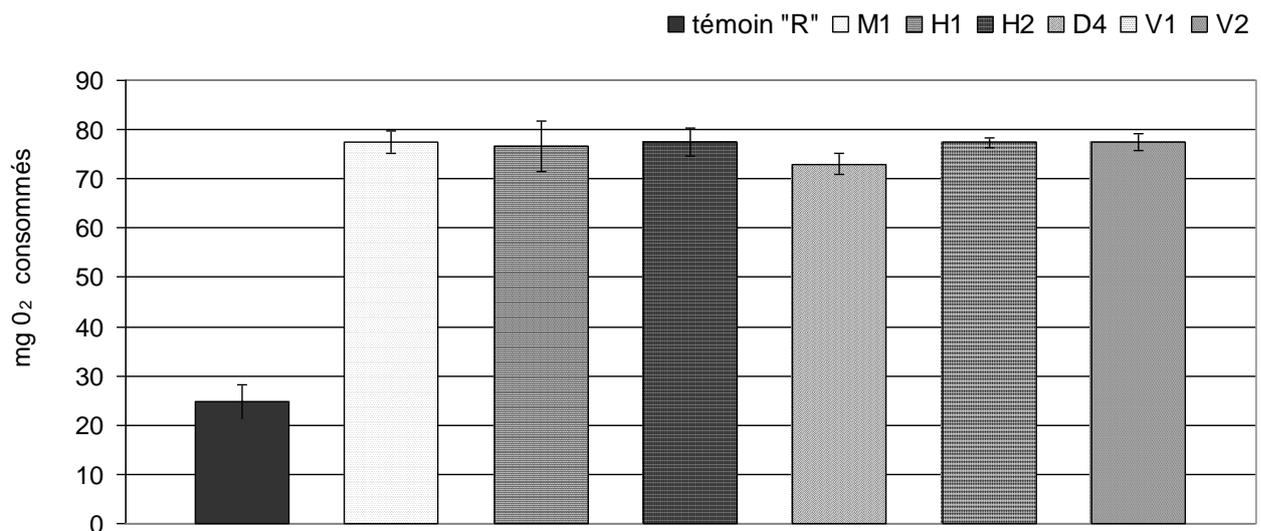


Figure 62 : Consommation d'oxygène après 30 jours de tests Oxitop® pour les polymères H1, H2, V1, V2, M1, D4 et un témoin R pour une inoculation avec la bactérie J.

Les résultats indiquent que la présence de PDMS induit une augmentation de la consommation d'oxygène et donc une stimulation du métabolisme microbien.

Ces résultats n'indiquent pas que les PDMS ont été consommés, mais plutôt que leur présence favorise la dégradation des substrats disponibles dans le milieu riche (« R »).

Ces résultats ne traduisent pas la présence d'un phénomène ubiquiste en aérobiose. Lors du stockage des déchets, l'étape de dégradation aérobie étant minoritaire, nous n'avons pas poursuivi nos investigations en conditions aérobies.

En conditions aérobies, les souches testées n'ont pas toutes le même comportement vis-à-vis des PDMS.

La consommation d'O₂ en présence de certaines souches est améliorée, la distinction entre dégradation et stimulation des microorganismes est actuellement impossible à déterminer. Il semble que des expériences supplémentaires soient nécessaires pour connaître les phénomènes intervenant : *dégradation des PDMS ou stimulation des métabolismes bactériens.*

2.4. Essais en conditions anaérobies

L'objectif des essais PBM est d'identifier la biodégradation des PDMS en anaérobiose.

2.4.1. Essais préliminaires

Les premiers essais PBM ont été réalisés dans le milieu minéral PBM avec un inoculum anaérobie (provenant d'un digesteur de boues de STEP) et des PDMS ajoutés comme seules sources de substrats. La Figure 63 résume la cinétique de production de biogaz pendant 70 jours de test.

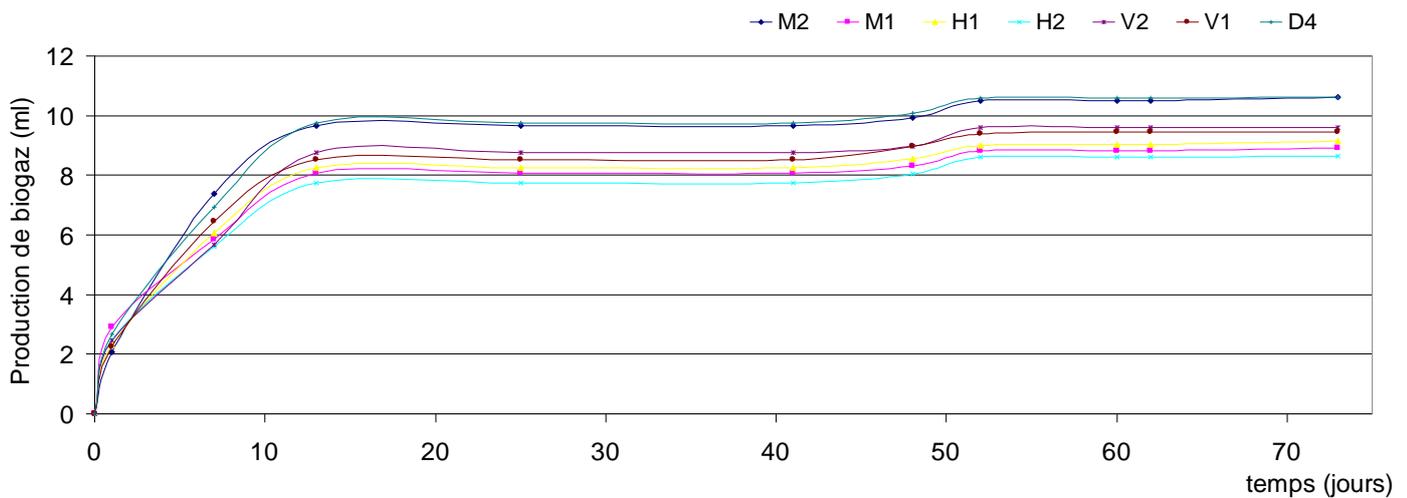


Figure 63 : Suivi de la production de biogaz cumulée de tests PBM pendant 70 jours.

Les résultats démontrent que les PDMS en tant que source de substrat unique ne permettent pas de production significative de biogaz. Par ailleurs, les analyses de biogaz démontrent que la production de méthane est *quasi* nulle. Donc, en présence de PDMS comme seule source de substrats la méthanogénèse ne peut pas avoir lieu.

2.4.2. Cinétique de la biodégradation de la cellulose avec ajout décalé de PDMS

Etant donné que les PDMS ne permettent pas d'amorcer la biodégradation anaérobie, des essais PBM ont été conduits en présence d'un substrat facilement biodégradable : la cellulose. L'ajout de PDMS a été réalisé une fois que la biodégradation de la cellulose s'est installée. Dans ces conditions, si des changements interviennent entre les témoins négatifs et les essais supplémentés, ils pourront être imputés à l'ajout de PDMS.

i Suivi de la production de biogaz

Les résultats sont illustrés par la figure qui suit. La flèche noire correspond à l'ajout des PDMS **M1**, **M2** et **D4**.

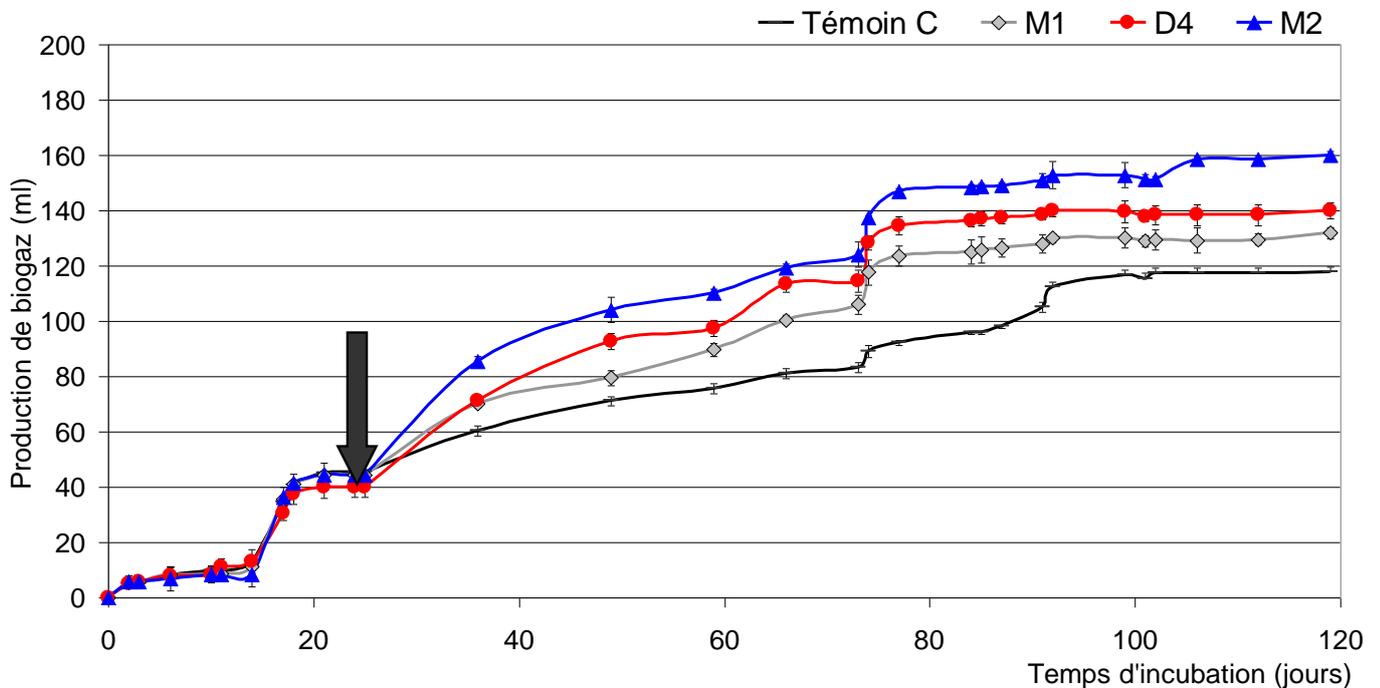


Figure 64 : Suivi de la production de biogaz d'essais PBM pendant 120 jours, avec supplémentation en PDMS (**M1**, **M2** et **D4**) après 25 jours.

La production de biogaz est augmentée en présence des trois PDMS. Par contre, selon les PDMS la production cumulée de biogaz n'est pas augmentée de la même façon. Après 120 jours d'incubation, les productions sont les suivantes : 40 mL avec **M2**, de 20 mL avec **D4** et de 18 mL avec **M1**. La différence entre les PDMS **M1** et **M2** peut être attribuée à la viscosité qui est le seul paramètre qui diffère. Les viscosités du **D4** et du polymère **M2** sont assez proches ce qui pourraient expliquer également la proximité de ces résultats.

Cette augmentation de la production pourrait être expliquée de deux façons différentes. Les PDMS ajoutés pourraient être biodégradés, directement sans modifications préalables, mais cette théorie semble peu probable en l'état. Il est plus logique de penser que ce sont les produits de dégradation des PDMS qui sont utilisés comme substrat car ils sont sans doute petits et solubles comme cela a été constaté précédemment. Ils sont donc plus facilement assimilables, comme cela est connu pour certains silanols. La biodégradation du DMSD a ainsi été démontrée par Sabourin *et al.* (1996). Concernant le **D4** des auteurs ont également rapporté sa biodégradabilité [Grumping *et al.* '98].

Une autre hypothèse peut être émise, elle concerne le fait que les membranes bactériennes soient perméabilisées par la présence des PDMS et que de ce fait les bactéries assimilent mieux la cellulose présente dans le milieu.

ii Analyse de la qualité des biogaz

La qualité des biogaz a été analysée par micro-GC lors de ces essais. Elle permet d'apprécier l'efficacité des étapes de méthanogénèse et d'acidogénèse pour les tests avec et sans PDMS. Les résultats sont présentés sous la forme d'un ratio entre les pourcentages volumiques de méthane et de dioxyde de carbone.

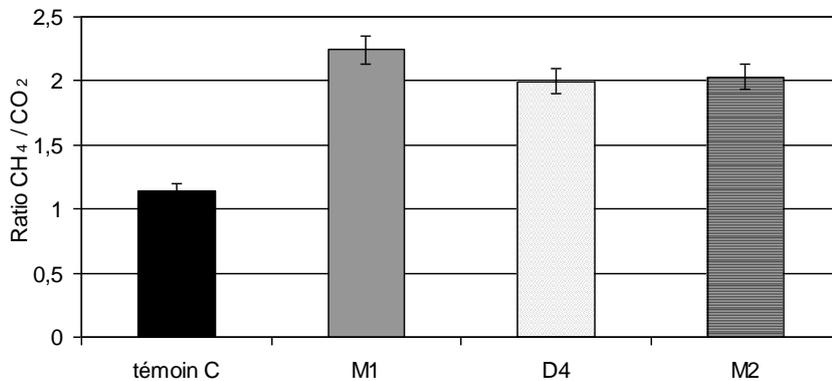


Figure 65 : Ratio CH₄/CO₂ après 120 jours d'incubation pour les tests PBM témoin et supplémentés en polymères M2, M1 et D4.

La présence de PDMS améliore la qualité du biogaz. En effet, les ratios CH₄/CO₂ prouvent que la production de méthane est augmentée en présence de PDMS. Cette amélioration de la qualité s'explique de la même façon que l'augmentation de la production de biogaz d'une part, mais elle peut également être expliquée par la stimulation de la croissance des bactéries méthanogènes en présence de PDMS. Des conditions propices à leurs développements seraient instaurées par la présence de PDMS.

2.4.3. Influence de la viscosité

Des essais avec des PDMS similaires en termes de terminaisons chimiques mais de différentes viscosités ont été mis en œuvre. Les résultats de production de biogaz sont présentés après 120 jours d'incubation.

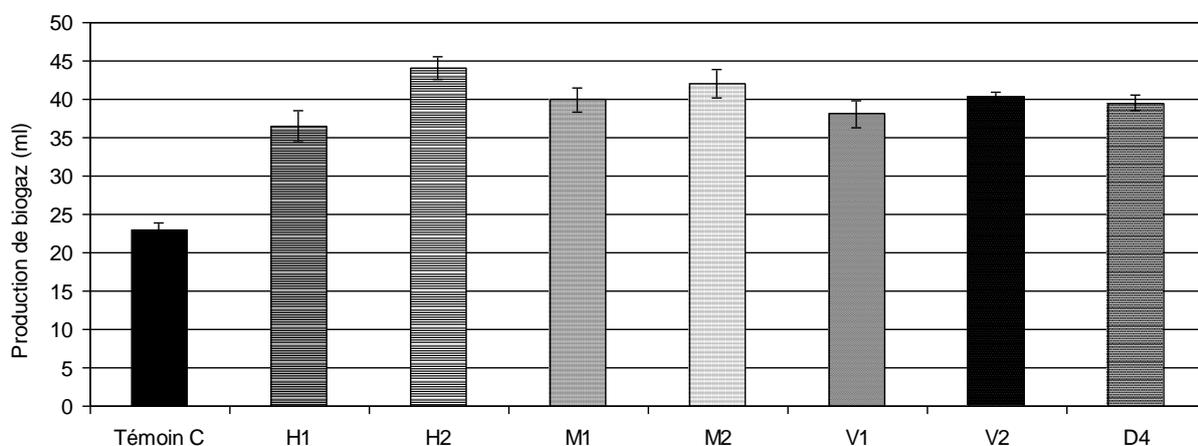


Figure 66 : Production de biogaz des tests PBM après 120 jours d'incubation, avec supplémentation en PDMS : H1 (750 cst), H2 (5000 cst), M1 (1000 cst), M2 (3 cst), V1 (1500 cst), V2 (350 cst) et D4, et un témoin C sans PDMS.

CONDITIONS BIOLOGIQUES

Dans tous les cas, la présence de PDMS améliore la production de biogaz. Par contre, les différences entre les productions issues d'essais avec ajout de PDMS ne sont pas très marquées en fonction de la viscosité. A l'inverse des résultats précédents, le PDMS dont la viscosité est la plus importante (H2 : 5000 cst), présente une production de biogaz plus importante que les autres. Il est, à ce jour, difficile de connaître l'origine exact des phénomènes engagés. Afin de mieux analyser ces résultats, le ratio CH_4/CO_2 des biogaz produits après 120 jours de test va être examiné (Figure 67).

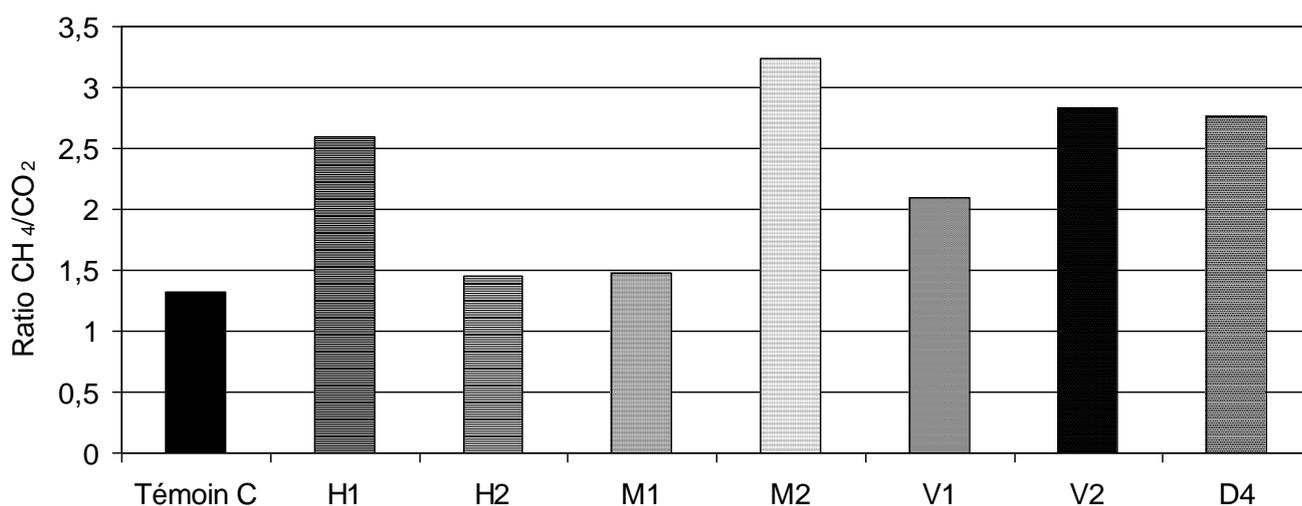


Figure 67 : Ratio CH_4/CO_2 après 120 jours d'incubation pour les tests PBM témoin et supplémentés en PDMS H1, H2, M1, M2, V1, V2 et D4 et sans PDMS témoin C.

Les trois PDMS, dont la viscosité est la plus faible **M2**, **V2** et **D4**, améliorent la qualité des biogaz de façon plus importante que les autres PDMS de viscosité plus élevée. Les ratios CH_4/CO_2 sont supérieurs à 2,5 pour ces trois PDMS.

En conditions anaérobies, les résultats sont très probants. La biodégradation n'est pas perturbée par la présence de PDMS. Au contraire, la présence de PDMS augmente la production de biogaz. La qualité du biogaz est améliorée.

Deux explications peuvent être formulées :

☞ D'une part, le fait que les membranes des bactéries puissent être plus perméables et que cela induirait une meilleure dégradation de la cellulose présente dans le milieu.

☞ D'autre part, la dégradation chimique des PDMS conduit à la formation de DMSD qui pourrait être biodisponible. Cette hypothèse est envisageable, car la biodégradation du DMSD a déjà été prouvée.

2.5. Bilan synthétique

L'influence microbienne sur la dégradation des PDMS a clairement été mise en évidence. En revanche, l'origine exacte des phénomènes engagés n'est pas encore clairement établie. Quelques hypothèses ont été émises.

Tout d'abord, lors des essais de mise en contact, la présence de microorganismes induit un relargage de Si très important. Il semble ne pas s'agir d'un phénomène particulier car il a été systématiquement constaté. Lors de ces expérimentations, la concentration bactérienne s'est avérée être un facteur d'influence important vis-à-vis du relargage du Si, ce qui souligne d'autant plus le fait que les microorganismes stimulent la dégradation des PDMS.

Les essais de biodégradation (Oxitop® et PBM) ont également permis d'établir l'influence des microorganismes.

En aérobiose, les résultats démontrent que la présence de PDMS n'inhibe pas le métabolisme des *inocula*.

En anaérobiose et en présence de PDMS, la production de biogaz est fortement augmentée. Deux hypothèses peuvent être avancées : les PDMS sont consommées par les bactéries ou ils permettent une meilleure biodégradation des substrats présents dans le milieu en perméabilisant leurs membranes.

La présence de PDMS est également en faveur des bactéries méthanogènes car les ratios CH₄/CO₂ sont augmentés dans ce cas.

Ces résultats méritent d'être affinés à l'avenir. Des analyses avec des PDMS marqués au ¹⁴C pourraient permettre de préciser les mécanismes impliqués. Le suivi des produits de dégradation en phase aqueuse en s'appuyant sur la RMN du ²⁹Si permettrait d'avoir une idée du comportement des PDMS dans des milieuxensemencés. Toutefois, il n'est pas certain que les concentrations en Si obtenues en solution soient suffisantes pour permettre l'utilisation de cette technique.

Pour finir, les progrès actuels de la biologie moléculaire pourraient permettre de détecter des changements au sein des consortiums microbiens en présence de PDMS. Cela permettrait de sélectionner des souches spécifiques et par la suite d'envisager le développement de traitements biologiques des composés siliciés avec formation de silice (SiO₂) qui ne pourrait pas physiquement « contaminé » le biogaz. .

3. Conditions biotiques/abiotiques

Afin de se placer dans des conditions proches de celles régnant dans une décharge, des lixiviats ont été synthétisés. Des essais de mise en contact ont été menés en conditions stériles et inoculés avec ces lixiviats de synthèse.

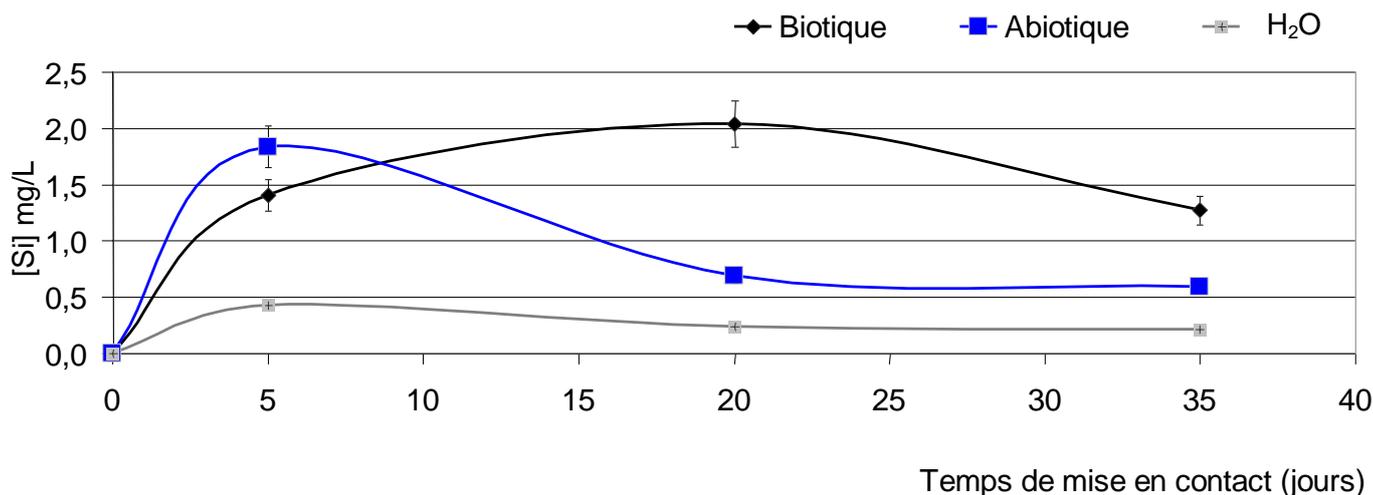


Figure 68 : Mise en contact du PDMS H1 avec des lixiviats synthétiques pendant 35 jours en conditions stériles et inoculées.

Les résultats présentés ci-dessus concernent uniquement le polymère **H1** ; la durée des tests a été fixée à 35 jours avec 3 prélèvements par sacrifice.

Il ressort que le profil du relargage du Si en solution dans le lixiviat synthétique non inoculé s'apparente à ceux obtenus dans les tests avec les différents acides et bases. La dégradation du PDMS **H1** est plus importante en conditions biologiques (et donc chimiques en même temps) qu'en conditions chimiques seules. Les phénomènes de repolymérisation/recondensation qui expliqueraient l'allure en "cloche" des graphes en condition abiotique sont fortement atténués lorsque le lixiviat est inoculé.

Les sous-produits de dégradation provenant de l'hydrolyse du PDMS sous l'effet du pH et des ions présents imposés par le lixiviat synthétique pourraient être métabolisés par les microorganismes présents ce qui diminuerait la probabilité que ces petites molécules puissent se recondenser.

4. Bioréacteurs supplémentés en silicones

Deux séries d'expérience ont été mises en place afin de simuler les réactions se déroulant en ISDND avec des PDMS à longues chaînes *H1* et *M1* et celles se déroulant dans les digesteurs de STEP avec des petits composés cycliques majoritairement rejetés dans les eaux usées et concentrés dans les boues STEP *D4* et *D5*.

Ces essais vont permettre de compléter les données obtenues avec les tests PBM qui n'ont pas permis d'évaluer la qualité du biogaz en termes de teneurs en composés siliciés.

4.1. PDMS à longues chaînes

Les productions de biogaz pour les bioréacteurs dopés en *M1* (10 g) et *H1* (10 g) et le témoin non dopé sont rapportées sur la Figure 69. Ensuite, le biogaz a été analysé périodiquement. La Figure 70 illustre le rapport CH_4/CO_2 établi lors du dernier jour de ces essais.

La boue de STEP qui a été incubée provient du digesteur anaérobie de la STEP 1.

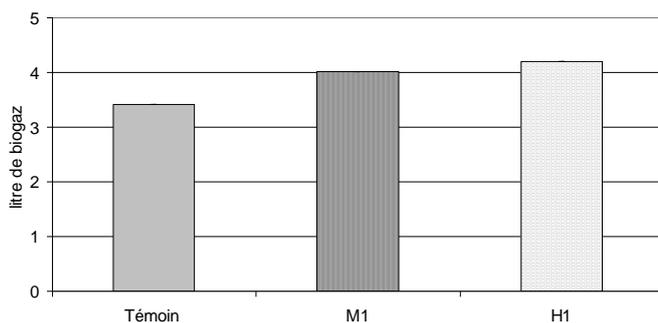


Figure 69 : Production de biogaz des bioréacteurs témoin, dopé en M1 et en H1 après 30 jours.

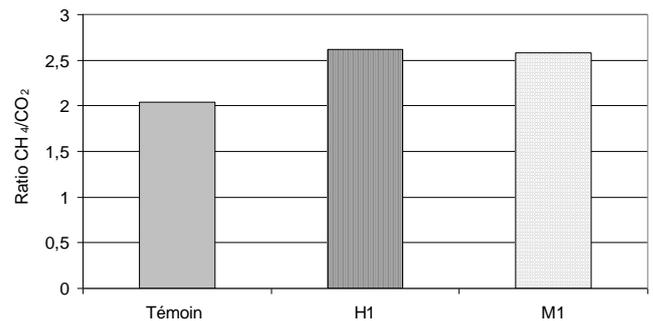


Figure 70 : Ratio CH_4/CO_2 après 30 jours d'incubation.

La présence de PDMS augmente sensiblement la production de biogaz. Ces résultats sont cohérents avec les analyses réalisées à une plus petite échelle lors des tests PBM. Les ratios CH_4/CO_2 obtenus sont également augmentés en présence des PDMS.

Enfin, la qualité du biogaz a pu être évaluée en termes de teneurs en COVSi. La méthode d'analyse de ces composés est inspirée de celle décrite dans le chapitre 3 concernant la méthode d'analyse des COVSi brevetée au LGCIE. Le biogaz a été, au cours des essais, piégé périodiquement par ouverture d'une électrovanne à travers un diffuseur fritté dans un flacon d'une solution aqueuse piégeant les COVSi. L'analyse du Si dans cette solution est réalisée par ICP-OES. Connaissant la quantité de biogaz produite et les teneurs en Si des solutions de piégeage les quantités de Si formé par mètre cube de biogaz ont été évaluées (Figure 71).

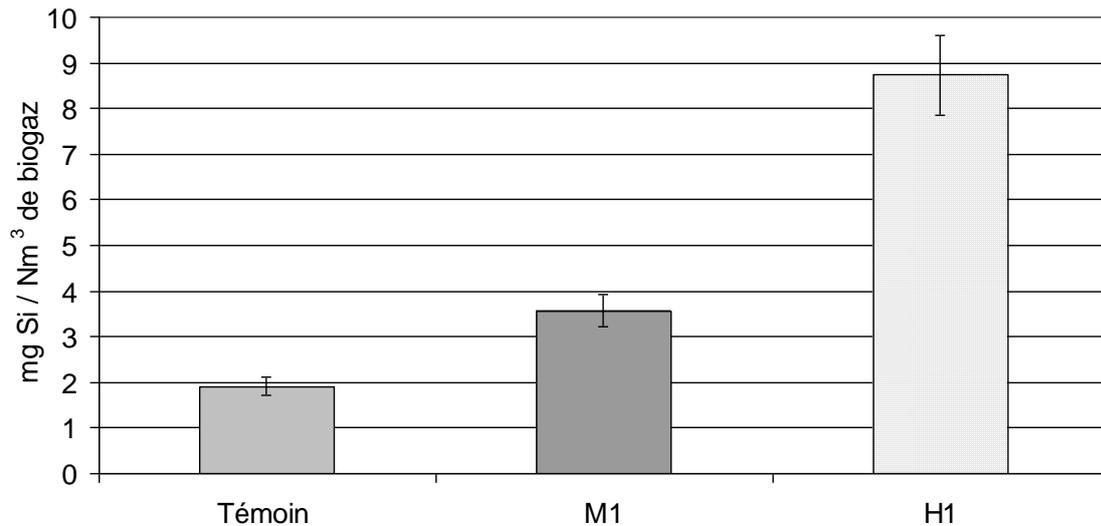


Figure 71 : Concentrations en Si (mg Si/Nm³) des biogaz produits dans les bioréacteurs témoin et dopé avec les PDMS M1 et H1.

Les biogaz des bioréacteurs dopés en PDMS *H1* contiennent 4,5 fois plus de Si que le pilote témoin sans ajout et le pilote dopé en *M1* environ 2 fois plus. Cette augmentation peut être le fait soit d'une dégradation des composés soit de la volatilisation des PDMS (peu probable).

4.2. Siloxanes cycliques

Les composés qui ont servi à doper les bioréacteurs pour cette deuxième série d'essais sont le D4 et le D5. Ces composés cycliques sont souvent retrouvés dans les cosmétiques (Cf Chapitre 4). Leur caractère volatil laisse supposer qu'ils ne nécessitent pas d'étape de dégradation pour être volatilisés avec les biogaz.

Les boues qui ont été utilisées pour ces tests proviennent de la STEP 2 (pour des raisons techniques, les boues de la STEP 1 n'ont pu être réutilisées).

Les figures suivantes illustrent la production et la qualité de ces biogaz après 30 jours d'incubation.

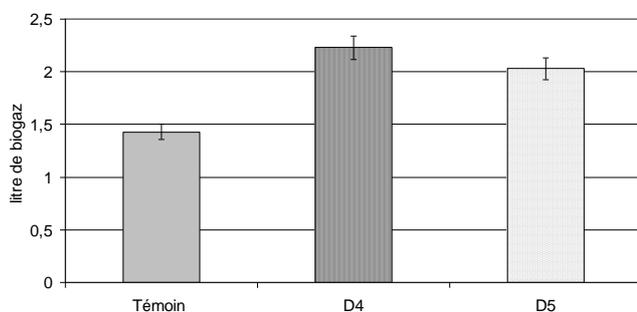


Figure 72 : Production de biogaz des bioréacteurs témoin, dopé en D4 et en D5 pendant 30 jours.

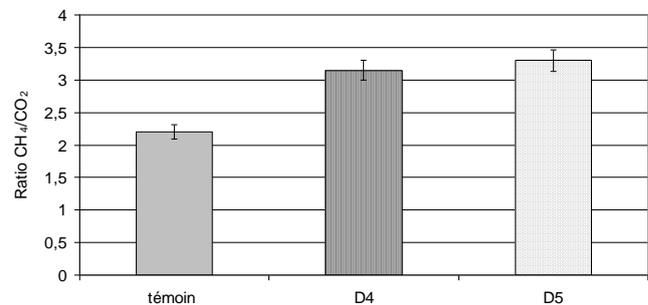


Figure 73 : Ratio CH₄/CO₂ après 30 jours d'incubation.

La production de biogaz est plus importante dans le cas de la supplémentation du composé **D4**. 2,25 litres alors que le pilote non dopé présente une production de 1,45 litres. Le pilote avec un ajout de **D5** présente également une production plus importante d'environ 2 litres. La qualité du biogaz est également améliorée en présence des deux composés **D4** et **D5**.

L'analyse des teneurs en COVSi des biogaz des bioréacteurs a également été exécutée.

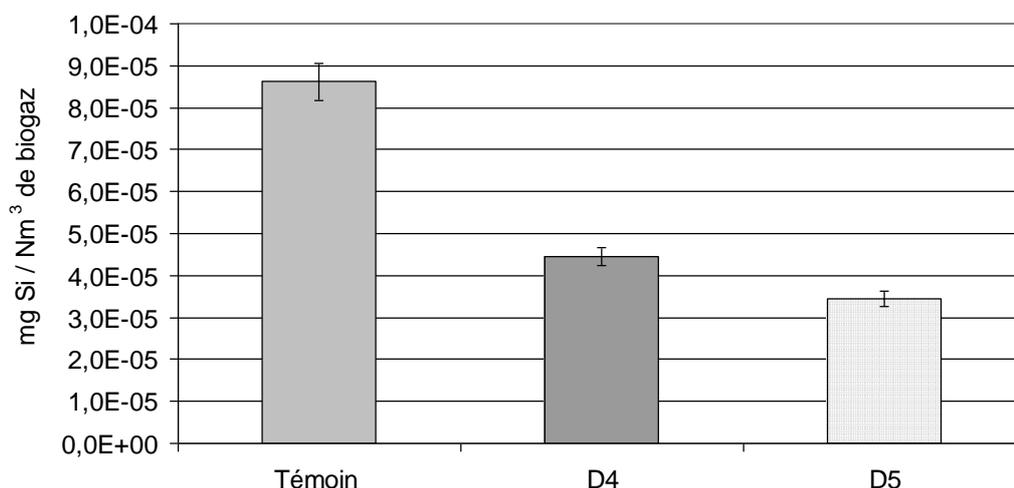


Figure 74 : Concentrations en Si (mg Si/Nm³) des biogaz produits dans les bioréacteurs témoins et dopés en D4 et D5.

Pour commencer, on remarque que les deux témoins (boues pour l'expérience avec les PDMS à longue chaîne **H1** et **M1** et boues pour les bioréacteurs dopés avec du **D4** et du **D5**) donnent des valeurs de COVSi dans les biogaz assez différentes. Les deux expériences ont été menées indépendamment l'une de l'autre et la provenance des boues est différente (Cf. les caractéristiques des STEP 1 et 2 sont résumées p - 139 - du chapitre 3), ce qui peut expliquer ces écarts.

Ensuite, la teneur de COVSi dans le bioréacteur témoin est la plus importante, ce qui est étonnant et contradictoire avec les essais réalisés précédemment avec les PDMS **H1** et **M1**.

Il semble *a priori* que la qualité des boues ait pu induire des biais. L'homogénéité des boues en bioréacteur de 1 litre n'est vraisemblablement pas représentative de la réalité.

Les tests en bioréacteurs confirment l'ensemble des résultats PBM. La présence de PDMS stimule la production de biogaz et la qualité du biogaz produit est améliorée.

Ensuite, la volatilisation des composés avec les biogaz est très différente entre les PDMS linéaires et cycliques. La volatilité des composés cycliques a pu induire leur perte durant les essais ou alors ces composés sont très adsorbés sur les boues et ne sont pas entraînés avec le biogaz.

IV. **BILAN ...**

Il serait fastidieux de reprendre ici l'ensemble des conclusions intermédiaires développées à partir de chacune des expérimentations réalisées. Il va plutôt s'agir d'en réaliser une synthèse.

De manière évidente les PDMS étudiés subissent des dégradations plus ou moins marquées selon le contexte physico-chimique et biologique auquel ils sont soumis.

En partie pour des raisons cinétiques, la dégradation des polymères **début**e par une **hydrolyse**, acide ou basique, qui conduit à la formation de **petites molécules polaires de type silanols**. Ces sous-produits de dégradation sont difficilement identifiables et peuvent subir de multiples modifications par recombinaisons chimiques propres à ce domaine complexe de la chimie des silicones.

Il est manifeste que la présence de cations, en particulier Ca^{2+} , accélère et amplifie la dégradation des silicones. Dans un second temps, la biodégradation de ces molécules dissoutes semble avérée, tout particulièrement en **conditions anaérobies**. Cela se traduit par une augmentation qualitative et quantitative de la production de biogaz.

L'ensemble des informations recueillies à partir des expériences menées est globalement en accord avec d'autres études réalisées dans des domaines comparables.

Compte-tenu de l'objectif général de ce travail, il est nécessaire de se replacer dans le contexte des filières de traitement des déchets.

Dans **le cas particulier de la méthanisation de déchets en alvéoles d'ISDND**, le *scenario* décrit ci-dessus est tout à fait plausible, même si les conditions de pH ne sont pas aussi extrêmes que celles testées. La présence de Ca^{2+} à des concentrations supérieures à 1 g/L est souvent notée dans les lixiviats de décharge.

Par ailleurs, **si les ISDND et les digesteurs de STEP** sont considérés, il est impossible de ne pas envisager la mise en jeu de phénomènes biologiques. Dans ces milieux complexes et riches en matière organique, foisonnent des milliards de microorganismes. L'ensemble des résultats amène à penser que la flore microbienne intervient probablement dans les processus de dégradation des silicones.

*Aujourd'hui, nous ne sommes pas encore en mesure de dire si cette dégradation est directe ou indirecte. De plus, nos expériences en conditions biologiques se sont focalisées sur le monde bactérien mais d'autres organismes (champignons, algues, protozoaires qui peuvent former des biofilms pouvant être des milieux propices à la dégradation...) peuvent être considérés. L'influence d'agents complexants et oxydants n'a pas été testée et pourrait être également considérée à l'avenir, de nombreuses bactéries sont connues pour en sécréter [Gourdon *et al.* '96] et cela doit sans doute avoir un impact sur la dégradation des PDMS.*

L'évaluation de la part du biologique dans la genèse des COVSi est loin d'être terminée, d'autant que la consommation de silicones par des bactéries est déjà assez controversée [Lukasiak *et al.* '02].

Les COVSi présents dans les biogaz sont le résultat de ces multiples et complexes étapes de dégradation des silicones.

Le chapitre qui suit est consacré à l'évaluation des teneurs en COVSi des différents biogaz d'ISDND et de boues de STEP. Il doit être abordé en gardant à l'esprit la complexité des mécanismes à l'origine de ces composés.

Chapitre 3 :
Analyse du Silicium dans :

Les BIOGAZ de STEP et d'ISDND

&

Dans les boues de STEP

La science consiste à passer d'un étonnement à un autre.

[Aristote]

CHAPITRE 3 : ANALYSE DU SILICIUM DANS: LES BIOGAZ DE STEP ET D'ISDND ET DANS LES BOUES DE STEP

SOMMAIRE



I.	Préambule	- 138 -
II.	Détermination de la Teneur en COVSi dans les biogaz	- 139 -
	1. Matériels et méthodes	- 139 -
	2. Résultats –Discussion	- 149 -
	2.1. Biogaz d'ISDND	- 149 -
	2.1.1. ISDND 1 : suivi des teneurs en Si	- 149 -
	2.1.2. Bilan comparatif entre les trois biogaz d'ISDND	- 150 -
	2.2. Biogaz de digestion de boues de STEP	- 151 -
	2.2.1. STEP 1	- 151 -
	2.2.2. STEP 2	- 153 -
	2.2.3. STEP 3	- 154 -
	2.2.4. Bilan comparatif entre les trois biogaz de STEP	- 154 -
	2.3. Comparaison entre méthodes d'analyses des biogaz	- 155 -
	2.3.1. Biogaz de STEP	- 155 -
	2.3.2. Biogaz d'ISDND	- 156 -
	2.3.3. Bilan de l'étude comparative	- 157 -
	2.4. Bilan synthétique des analyses du Si des biogaz de STEP & ISDND	- 158 -
III.	Détermination du contenu en COVSi des boues de STEP	- 160 -
	1. Matériels et Méthodes	- 160 -
	1.1. Echantillonnage et caractérisation des boues	- 160 -
	1.2. Analyse du Si par la méthode dite de " stripping "	- 161 -
	2. Résultats –Discussion	- 168 -
	2.1. Détermination des teneurs en COVSi des boues des STEP 1 et 2	- 168 -
	2.2. Bilan synthétique des analyses du Si dans les boues de STEP	- 172 -
IV.	Bilan...	- 173 -

I. **PREAMBULE**

L'étude de la dégradation des PDMS (*Cf. Chapitre 2*), dans des conditions proches de celles d'un digesteur et d'une alvéole de stockage de déchets, a permis d'appréhender une partie des phénomènes conduisant à la formation des COVSi retrouvés dans les biogaz.

Ce chapitre s'intéresse à l'analyse de ces molécules dans les biogaz par deux techniques qui diffèrent par leurs approches :

- la **méthode développée au laboratoire** qui est globale et qui cherche à quantifier le silicium contenu dans tous les COVSi en optimisant l'ensemble des conditions d'échantillonnage et d'analyse ;
- la **GC-MS** qui permet la détection de 8 à 10 composés, dont un seul polaire.

La confrontation des résultats permettra de valider la technique de prélèvement et d'analyse brevetée au laboratoire mais aussi d'émettre des hypothèses sur la nature des COVSi selon la provenance des biogaz (STEP ou ISDND).

Pour finir, il nous semblait important de quantifier le Si "organique" présent directement dans les matrices (ordures ménagères et boues de STEP) à l'origine des biogaz étudiés.

L'hétérogénéité des ordures ménagères n'a pas permis ces analyses, par contre la recherche de Si dans les boues de STEP a été engagée.

Une méthode d'extraction des COVSi « originale » a été mise au point, les principaux résultats qui lui sont associés seront présentés.

II. **DETERMINATION DE LA TENEUR EN COVSI DANS LES BIOGAZ**

Les COVSi sont les composés les plus pénalisants lors de la valorisation " moteur " des biogaz. De ce fait, il est important de pouvoir les quantifier de façon fiable afin de déterminer la nécessité et la nature des traitements épuratoires à appliquer.

Une approche comparative a été développée à partir de l'analyse des COVSi dans plusieurs **biogaz de digesteurs de boues de STEP et d'ISDND**.

1. Matériels et méthodes

1.1. Lieux d'étude

Trois stations d'épuration et trois Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux ont permis de réaliser l'ensemble des mesures des teneurs en **Si « organique »** dans des biogaz.

Les principales caractéristiques concernant le dimensionnement ainsi que le type d'effluents de ces différentes unités de traitement sont résumées dans les paragraphes qui suivent.

Pour des raisons de confidentialité, les sites qui ont servi de lieux d'expérimentation sont anonymés.

1.1.1. *Stations d'Épuration (STEP)*

i *STEP 1*

La STEP 1 est caractérisée par une capacité de 86 000 équivalent* habitant, extensible à 125 000. Elle reçoit des eaux usées urbaines en majorité (80-85 %) et des eaux usées industrielles en moindre proportion (15-20 %). Le débit d'eau journalier moyen de cette STEP est de 16 650 m³/jour. 76 m³ de boues sont produits par jour.

Les traitements de l'eau et des sous-produits appliqués dans cette STEP sont résumés de façon simplifiée dans le Tableau 37.

* Unité de mesure permettant d'évaluer la capacité d'une station d'épuration. Cette unité de mesure se base sur la quantité de pollution émise par personne et par jour. 1 EH = 60 g de DBO5/jour soit 21,6 kg de DBO5/an. La directive européenne du 21 mai 1991 définit l'équivalent-habitant comme la charge organique biodégradable ayant une demande biochimique d'oxygène en cinq jours (DBO5) de 60 grammes d'oxygène/jour.

Tableau 37 : Traitements de l'eau et des sous-produits appliqués à la STEP 1.

TRAITEMENTS APPLIQUES A L'EAU	EAUX USEES	Décantation primaire Filtres biologiques Prétraitements physiques
	EAUX PLUVIALES	Prétraitements physiques
TRAITEMENTS APPLIQUES AUX SOUS-PRODUITS	BOUES	Compostage Déshydratation mécanique Epaississement Stabilisation Valorisation agricole
	GRAISSES	Traitement biologique des graisses
	SABLES	Décharge, Egouttage
	REFUS DE DEGRILLAGE	Incinération

Les boues primaires sont envoyées vers deux épaisseurs, pour être ensuite digérées. La stabilisation des boues par méthanisation est conduite au moyen de deux digesteurs alimentés en série, de volume : 2 100 et 3 000 m³, et réglés à 38°C. Le temps de séjour global des boues est de 68 jours.

La production de biogaz est estimée à environ 1 585 m³/jour*. Le biogaz est stocké dans deux gazomètres avant d'alimenter deux chaudières qui assurent la thermorégulation des digesteurs et le chauffage des locaux administratifs (valorisation thermique). Le surplus de biogaz est brûlé par une torchère.

ii STEP 2

La STEP 2 est dimensionnée pour le traitement des eaux de 110 000 équivalent habitant. Les eaux traitées proviennent à 40 % d'industries et 60 % sont des eaux urbaines. Chaque jour, plus de 28 000 m³ d'eaux arrivent dans ce centre de traitement des eaux usées. La production journalière de boues de STEP est de l'ordre de 150 m³. La chaîne de traitement mise en place à la STEP 2 est décrite dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Traitements de l'eau et des sous-produits appliqués à la STEP 2.

TRAITEMENTS APPLIQUES A L'EAU	EAUX USEES	Boues activées - aération prolongée Dénitrification/Nitrification Déphosphatation Physico-chimique Prétraitements physiques
	EAUX PLUVIALES	Prétraitements physiques
TRAITEMENTS APPLIQUES AUX SOUS-PRODUITS	BOUES	Déshydratation mécanique Epaississement Stabilisation Valorisation agricole
	GRAISSES	Traitement biologique des graisses
	SABLES	Décharge/Egouttage
	REFUS DE DEGRILLAGE	Décharge/Egouttage

Cette STEP dispose de deux digesteurs indépendants (avec des capacités de 1 000 et 3 000 m³) alimentés après une étape d'épaississement par les boues issues du traitement biologique. Une étape de méthanisation est réalisée à 35°C pendant un temps de séjour global de 33 jours. Le biogaz, ainsi produit, subit une valorisation thermique, *via* une chaudière qui alimente en chauffage les digesteurs. Le surplus est brûlé par une torchère.

* Le calcul repose sur les données suivantes : 1 kg de matière volatile détruite produit 0,65 m³ de biogaz.

iii *STEP 3*

La station d'épuration 3 présente une capacité de traitement de 34 000 équivalent habitant. Elle reçoit des eaux usées industrielles en majorité (65 %) et des eaux usées urbaines en plus faible proportion (35 %). Le débit journalier moyen de cette STEP est de 4 550 m³/jour.

La chaîne de traitement mise en place sur ce site est regroupée dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Traitements de l'eau et des sous-produits appliqués à la STEP 3.

TRAITEMENTS APPLIQUES À L'EAU	EAUX USEES	Lit bactérien- faible charge Prétraitements physiques
TRAITEMENTS APPLIQUES AUX SOUS-PRODUITS	BOUES	Compostage Déshydratation mécanique Epaississement
	SABLES	Décharge, Lavage
	REFUS DE DEGRILLAGE	Décharge

Le digesteur de la STEP (1 000 m³), est alimenté après une étape d'épaississement par un mélange des boues issues du traitement primaire et biologique avec un débit journalier de 30 m³/jour. Cette étape de méthanisation est réalisée à 35°C pendant un temps de séjour global de 31 jours.

1.1.2. Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND)

Les biogaz de trois Installations de Stockage de classe II ont été analysés. Pour certains, le suivi analytique a été réalisé à plusieurs reprises.

Les trois ISDND sont tous en activité depuis plus de 10 ans et possèdent des caractéristiques voisines en termes de gestion du biogaz. Les déchets entrants (plus de 100 000 tonnes/an, en majorité des ordures ménagères) sont stockés dans des casiers étanches de 2 500 à 5 000 m² sur des hauteurs pouvant atteindre 20 mètres.

La collecte du biogaz est réalisée par aspiration (environ -50 mbar) au travers de canalisations en PEHD (PolyÉthylène Haute Densité) reliées à des puits de captage (rayons d'aspiration de 20 à 50 m). Le biogaz est acheminé vers une centrale de traitement où il est refroidi aux environs de 4°C pour condenser la vapeur d'eau, puis il est surpressé (+100 à +200 mbar) avant d'être envoyé à un ou plusieurs moteurs de valorisation. Selon les cas, les débits de biogaz varient de 600 m³/h à plusieurs milliers de m³/h.

Pour des raisons de confidentialité déjà évoquées, il ne sera pas donné plus de détails sur ces installations industrielles.

1.2. Analyse des biogaz

Différentes techniques et méthodologies ont été utilisées pour réaliser les analyses comparatives des biogaz. Certaines sont usuelles, mais une attention particulière sera apportée aux méthodes d'analyses des Composés Organiques Volatils du Silicium.

1.2.1. Analyse des gaz majeurs (CH_4 et CO_2) et d' H_2S

Un appareil de mesure multi-gaz, portable, a été employé pour sa simplicité et sa fiabilité (Figure 75). Les composés détectés sont : CH_4 , CO_2 , O_2 et H_2S . L'appareil fonctionne sur des plages de températures allant de $-10^\circ C$ à $+40^\circ C$. Il permet de connaître en temps réel la qualité des biogaz analysés sur le terrain.



Figure 75: Appareil Sewerin SR2DO pour l'analyse des biogaz sur le terrain.

Les teneurs en CO_2 et CH_4 sont obtenues par des mesures de conductibilité thermique ; tandis que les teneurs d' O_2 et H_2S sont obtenues à partir de capteurs électrochimiques.

Systématiquement, les biogaz ont été échantillonnés dans des ampoules afin de réaliser des analyses comparatives par micro-GC au laboratoire.

Ces analyses de biogaz par micro-GC sont similaires à celles réalisées dans le cadre de la détermination du Potentiel BioMéthanogène (PBM) (Cf. Chapitre 2).

1.2.2. Analyse du silicium dans les biogaz

Lors de la synthèse bibliographique, les méthodes permettant l'analyse des **COVSi** dans les biogaz ont été passées en revue. Le manque de consensus et de fiabilité des analyses a largement été mis en avant. Il est important de se rappeler que dans ce domaine, la littérature ne fait pas état de nombreuses publications. Les principaux articles décrivent la GC-MS comme la méthode de référence pour la mesure des COVSi dans les biogaz [Schweigkofler-Niessner '99 et '01], [Air Toxics '02], [Tower '03], [Wheless-Gary '02], [Wheless-Pierce '04].

La méthode mise au point et brevetée au LGCIE de l'INSA de Lyon est née d'un besoin d'industriels sur le terrain [Germain *et al.* '06]. Dans le cadre de ces travaux, l'efficacité de cet outil d'échantillonnage et d'analyse va être exposée. Afin de valider sa fiabilité, la méthode a été comparée à la GC-MS.

i Analyse classique : GC-MS

☞ Échantillonnage

Les échantillons de biogaz sont collectés dans des sacs Tedlar® de 3 L. Ils sont envoyés en colis réfrigérés à un laboratoire d'analyse. Le laboratoire qui a été choisi, est l'un des quelques laboratoires au monde, agréés pour l'analyse des COVSi.

Les conditions d'échantillonnage des COVSi par GC-MS sont similaires à celles déployées par un gestionnaire d'ISDND lorsqu'il souhaite analyser la teneur de ces composés dans le biogaz sur son site.

☞ Principe

Le principe général de la chromatographie en phase gazeuse a été décrit dans le chapitre 2.

Dans le cas de la GC-MS, le détecteur est un spectromètre de masse. Il permet de transformer des molécules dans leur état naturel en ions à l'état gazeux et d'obtenir leur masse molaire M en analysant leur rapport de masse/charge, noté m/z , où m est la masse (exprimée en unité de masse atomique ou Dalton soit 1/12 de la masse de l'atome de carbone 12) et z sa charge (nombre de charges positives ou négatives). Le principe général de cette détection est illustré de façon simplifiée sur la Figure 76.

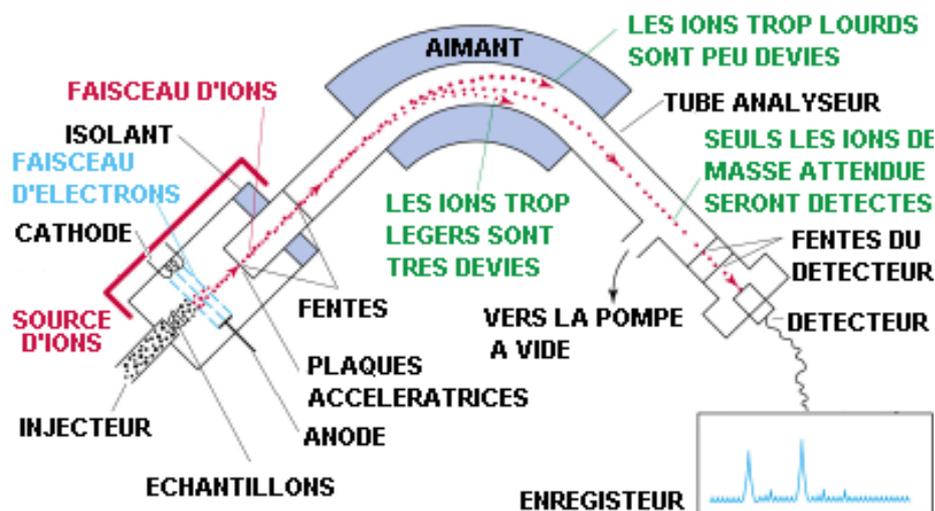


Figure 76: Schéma de principe de la spectrométrie de masse (cas spécifique d'un secteur magnétique avec source d'ionisation d'impact électronique).

Le spectromètre de masse est un appareil qui permet de faire correspondre à chacune des masses des éléments d'un corps (atomes, molécules,...) une indication chiffrée renseignant sur la présence et les quantités relatives des éléments qui constituent ce corps.

☞ Caractéristiques des COVSi analysés

Le laboratoire qui a analysé les échantillons ne fournit des résultats quantitatifs que pour les COVSi suivants :

- 3 composés *cycliques* (D3, D4 et D5)
- 4 composés *linéaires* (L2, L3, L4 et L5)
- 1 *silanol* (TMSOL = TriméthylSilanOL)
- 1 *silane*

De ce fait, il s'agit d'une méthode discriminante et non représentative de la diversité potentielle des COVSi des biogaz de fermentation. **La diversité des COVSi rend impossible et utopique un étalonnage sur l'ensemble des composés potentiellement présents dans les biogaz.**

ii Méthode d'échantillonnage et d'analyse brevetée au LGCIE

☞ Objectif

Il s'agit d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse de terrain fiable et facile à mettre en œuvre pour le dosage des COVSi dans les biogaz. Elle a été élaborée et brevetée au LGCIE en 2006 par Germain *et al.* Elle permet la quantification du silicium total contenu dans les biogaz, c'est-à-dire de l'ensemble des composés organiques volatils siliciés qui sont nommés COVSi.

☞ Principe général

La méthode qui a été brevetée est différente, sur plusieurs points, de la méthode classiquement employées (GC-MS). L'échantillonnage est réalisé sur un flux de gaz. Le biogaz à analyser est injecté dans des solutions absorbantes disposées dans plusieurs flacons en série. Les concentrations de Si dans les solutions de piégeage sont obtenues par ICP-OES (Cf. Chapitre 2).

Un **indicateur global de la teneur en Si dans le biogaz** est obtenu par un calcul simple prenant en compte le volume de biogaz échantillonné et la masse totale de Si absorbée.

Le principe général du système d'échantillonnage développé est représenté sur la figure suivante :

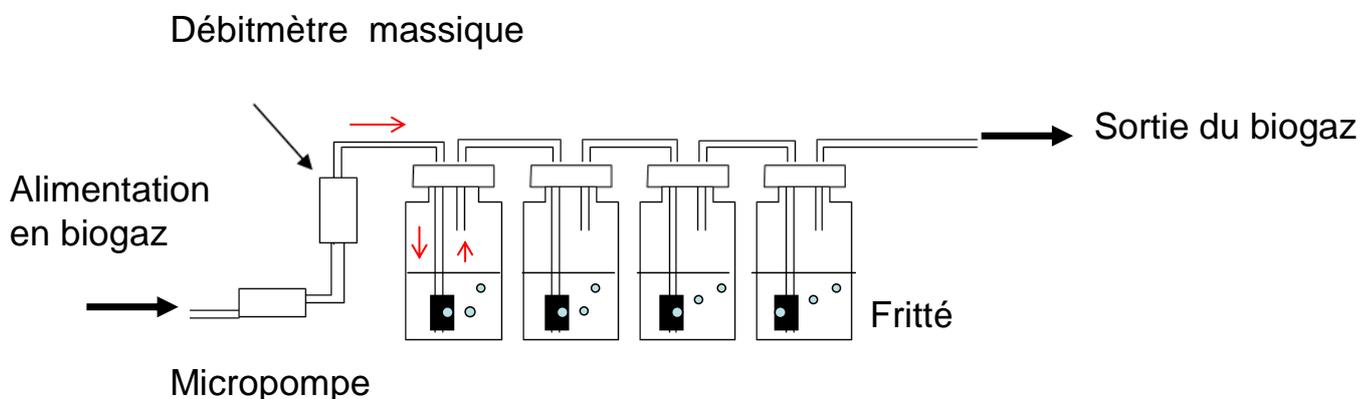


Figure 77: Principe de la méthode brevetée d'analyse du Si dans les biogaz par Germain *et al.* (2006).

☞ Optimisation de la méthode d'analyse brevetée

L'objectif majeur de cette phase d'optimisation est de pouvoir disposer d'un outil de terrain permettant l'échantillonnage et l'analyse des COVSi dans les biogaz de toutes origines. Il a été dénommé « *kit d'échantillonnage et d'analyse des COVSi* ».

Pour parvenir à une version de ce kit opérationnelle sur le terrain et efficace, de nombreux ajustements ont été nécessaires au niveau du matériel et du déroulement d'un essai, (*temps d'analyse, quantités de solvant de piégeage et contact gaz-liquide*). Quelques unes des optimisations, les plus importantes, vont être décrites dans les paragraphes qui suivent.

Choix des matériaux

Le choix des matériaux des flacons contenant les solvants de piégeage s'est porté sur le **PEHD** (Polyéthylène Haute Densité) afin qu'aucune contamination des solutions par du Si extérieur ne puisse être suspectée.

Les raccords entre les différents éléments du kit sont également des matériaux non contaminants en Si (aucun raccord, septum ou graisse contenant des silicones).

Pompe et débitmètre massique

Afin d'assurer un débit contrôlé du biogaz dans les solutions, une **micro-pompe** a été ajoutée au kit d'analyse. Dans ces conditions, les analyses peuvent être réalisées quelle que soit la pression du biogaz sur le réseau du site. Si le biogaz n'est pas assez surpressé, la micro-pompe intégrée est déclenchée et elle permet d'aspirer le biogaz.

Ensuite, un **débitmètre massique**, calibré d'après la qualité moyenne des biogaz (50 à 60 % en CH₄, 40 % en CO₂), est disposé en série sur le kit. Il permet de connaître avec précision le volume de biogaz échantillonné (L), indépendamment des variations de pression et de température du gaz. La précision sur cette donnée est très importante pour le calcul final de la teneur en Si.

Optimisation du contact gaz-liquide

Des diffuseurs avec des embouts frittés, en acier inoxydable, ont été ajoutés afin de permettre une meilleure diffusion du biogaz dans les solutions (formation de microbulles). La taille des micropores est de 1 µm. Le diffuseur présente un diamètre externe de 25 mm.

Dans ces conditions, le nombre de bulles est maximisé. Plus la surface de contact entre le biogaz et le liquide est grande, plus l'absorption est rapide et efficace.

En fixant, le débit de biogaz à **1 L/min**, les COVS_i sont correctement piégés dans les solutions. Un débit plus élevé ne permet pas un temps de contact suffisant et entraîne la perte d'une partie des composés.

Optimisation de la durée du contact gaz-liquide et du nombre de flacons

Afin d'établir un temps d'échantillonnage optimal du biogaz dans le kit, différentes durées de barbotage ont été testées. Les résultats d'une expérimentation d'optimisation sont présentés afin de mieux comprendre les choix qui ont été adoptés (Figure 78). Les résultats sont exprimés en concentrations de Si piégé dans chacune des quatre solutions (mg Si/L), afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues aux limites de détection et de quantification de l'analyse ICP-OES.

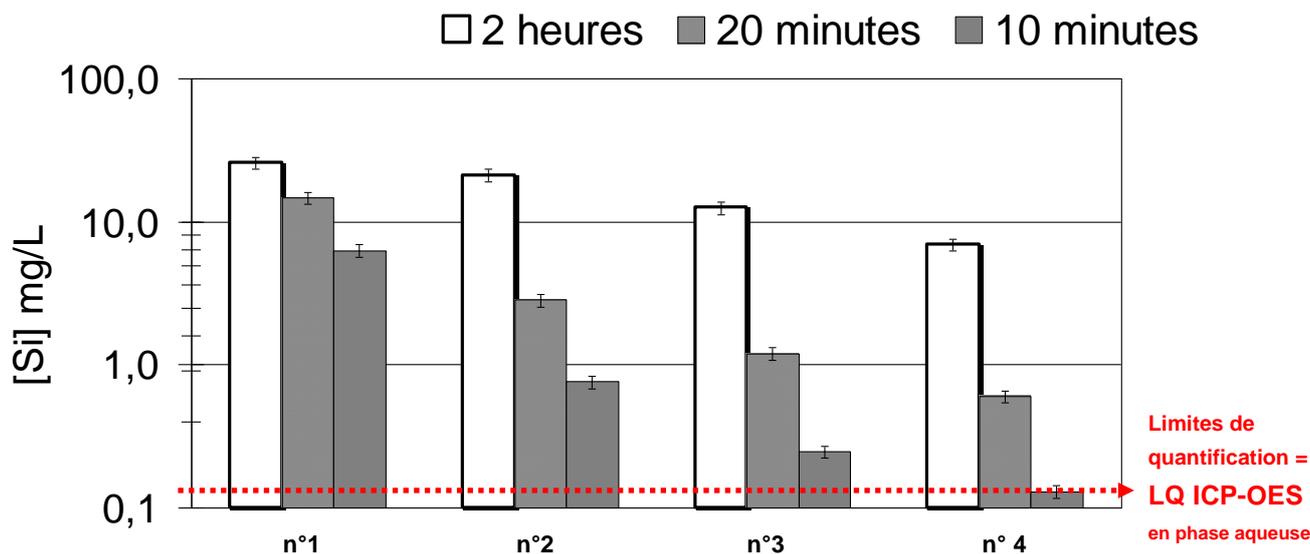


Figure 78 : Concentrations en Si (mg /L) dans 4 flacons d'eau en série (1 à 4), pour le biogaz de l'ISDND 1, pour trois temps de barbotage différents : 2 heures, 20 minutes et 10 minutes (▲ Echelle logarithmique).

Le temps optimal d'échantillonnage qui a été adopté est de **20 minutes**. Un échantillonnage de deux heures sur le terrain n'est pas adapté, il s'agit d'un temps trop long. A l'inverse, 10 minutes d'échantillonnage est un temps de manipulation trop court et induit des concentrations de Si dans les solutions trop proches des limites de quantification ICP-OES.

Ensuite, il a été décidé de disposer **quatre** flacons en série. En effet, après avoir barboté dans les trois premiers, le quatrième flaçon est très peu chargé en Si (<1 mg/L), ce qui indique que la majorité des composés piégeables a été absorbé.

Choix des solutions absorbantes et optimisation du volume

Comme cela a été souligné dans la bibliographie et lors des expérimentations de dégradation (Chapitre 2) la diversité des composés siliciés potentiellement présents est immense (Cf. annexe 3, COVSi extraits de la base de données du NIST).

C'est pourquoi dans un premier temps, différents solvants ont été testés pour pouvoir discriminer les COVSi polaires et apolaires. Les solvants qui ont été testés sont l'eau déminéralisée, le toluène, l'éthyl-lactate, l'eau acidifiée à pH 2, des solutions de cyclodextrine et du dioxane.

L'ensemble des résultats ne sera pas détaillé, car dans tous les cas, l'eau déminéralisée s'est avérée être le solvant le plus efficace et le plus simple à manipuler (déchets, toxicité...). Il a donc été adopté comme la solution de piégeage universelle des COVSi pour le kit d'analyse du LGCIE.

Les quantités de solvant utilisées ont été minimisées dans l'optique d'avoir un kit d'analyse facilement transportable et pour disposer de solutions suffisamment concentrées en Si pour l'analyse ICP-OES. Dans ces conditions, des flacons de **250 ml en PEHD** permettent au biogaz de barboter dans **150 mL de solution** de piégeage constituée d'eau déminéralisée.

☞ *Résumé des conditions opératoires optimisées*

L'ensemble des expériences d'optimisation a permis de dégager un protocole d'analyse des COVSi dans les biogaz qui répond aux critères suivants :

- Représentativité de l'échantillon gazeux.
- Répétabilité des mesures.
- Fiabilité de la chaîne de prélèvements et d'analyse.
- Facilité de transport et de mise en œuvre sur le terrain.
- Faible coût d'analyse.

Le protocole qui a été validé au cours de cette mise au point a été éprouvé de nombreuses fois sur le terrain. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- 4 flacons (en PEHD) en série contenant chacun 150 mL d'eau déminéralisée.
- Diffuseur de gaz en inox.
- Débit de biogaz 1 NL/min (conditions C.N.T.P).
- Volume de biogaz échantillonné 20 NL (soit 20 min de prélèvement).

Afin d'illustrer le travail d'optimisation réalisé, les photos ci-dessous retracent l'évolution des dernières versions du kit d'analyse (Figure 79, Figure 80, Figure 81).



Figure 79 : Version 1 du Kit.



Figure 80 : Version 2 du Kit.



Figure 81 : Version 3 du Kit.

Le kit actuel est scindé en deux parties. La première partie nommée A, renferme la micro-pompe et le débitmètre massique ainsi que des vannes d'arrêt et de purge. La partie B correspond aux flacons de piégeage (Figure 82).

Partie A :
Arrivée du biogaz
Débitmètre massique et Micro-pompe

Partie B :
Flacons de piégeage des COVSi

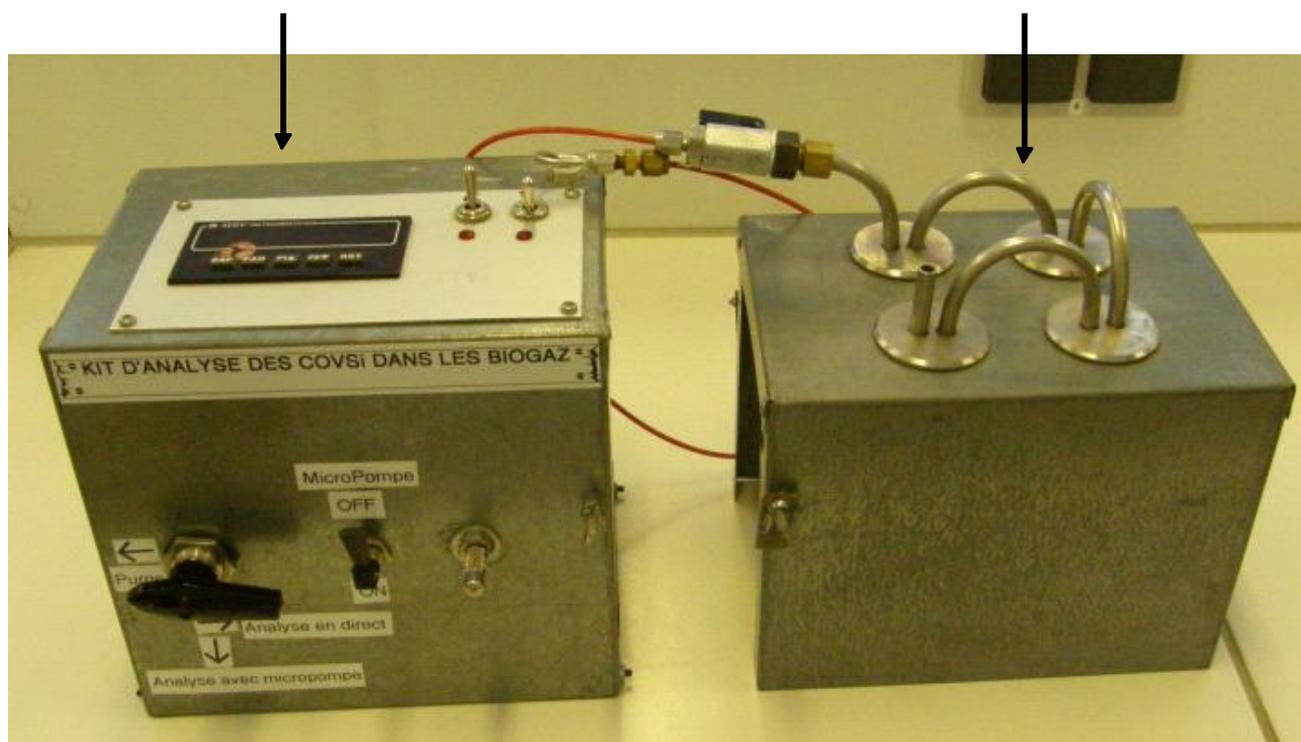


Figure 82 : Photographie du kit d'analyse des COVSi.

L'ensemble des analyses réalisées avec cette version du kit a permis de déterminer une limite de quantification basse de la méthode qui est estimée à 1 mg de Si/Nm³ de biogaz.

Actuellement, la saturation totale des flacons n'est pas connue, cette donnée sera à l'avenir un des points à éclaircir.

☞ *Analyse et calcul de la quantité de Si/Nm³ de biogaz*

L'analyse des solutions consiste à déterminer la concentration en Si (mg/L) dans chacun des flacons par ICP-OES.

Connaissant le volume de solution absorbante, la masse de Si présente dans chaque flacon est calculée. En sommant ces valeurs, la masse totale de Si absorbée lors du passage d'un volume donné de biogaz (20 L) est obtenue. Il est alors facile de calculer la teneur en Si du biogaz en mg Si/Nm³.

2. Résultats – Discussion

Plusieurs campagnes d'analyses ont été réalisées sur des sites industriels en activité. Les biogaz de trois ISDND et de trois STEP ont ainsi été prélevés et analysés selon le protocole optimisé qui vient d'être décrit. Il est nécessaire de préciser que la réalisation de cette cinquantaine de diagnostics a eu lieu sur une période de plusieurs mois, ce qui peut limiter une partie des interprétations.

2.1. Biogaz d'ISDND

L'ensemble des analyses qui ont été conduites avec le kit d'analyse et d'échantillonnage du LGCIE suit le protocole détaillé dans le §1.2.2 p - 144 - (un échantillonnage du biogaz pendant 20 minutes avec un débit de 1 L/min dans quatre flacons d'eau en série et une analyse du Si par ICP-OES).

2.1.1. ISDND 1 : suivi des teneurs en Si

Le biogaz de l'ISDND 1 a été le plus analysé. Les teneurs reportées sur le graphique ci-dessous correspondent aux résultats de 8 diagnostics.

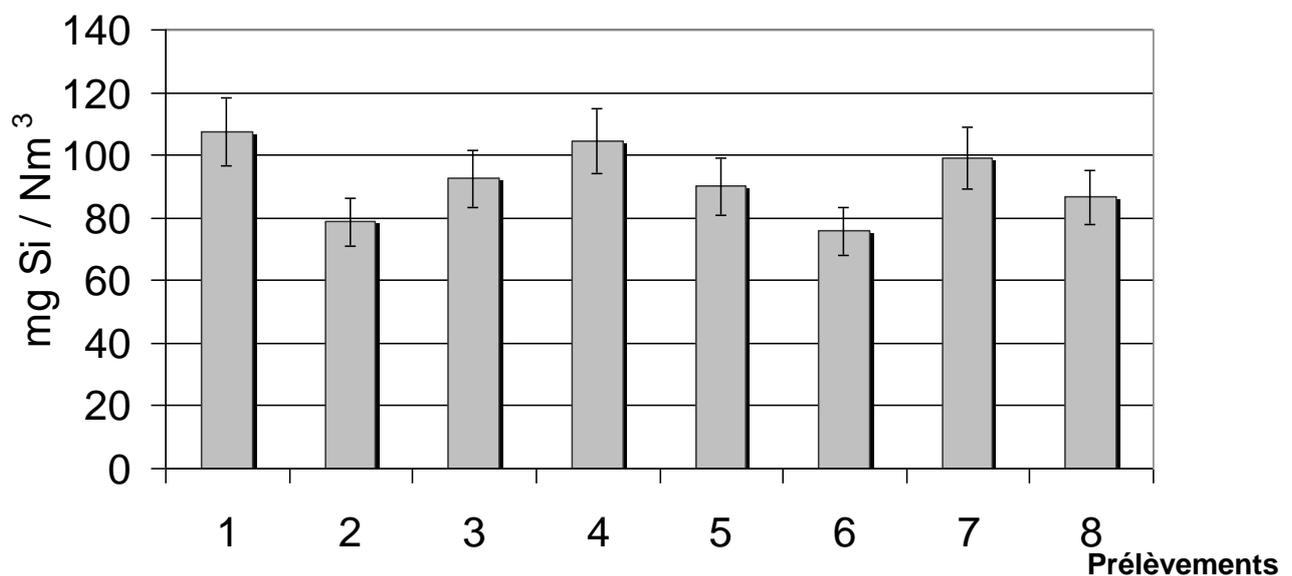


Figure 83 : Teneurs en Si (mg/Nm³) du biogaz de l'ISDND 1.

Cette série de prélèvements a été réalisée sur une période de trois mois consécutifs. A la lecture de ces résultats, il est possible de considérer que la teneur en Si dans le biogaz de ce site est relativement constante dans le temps. Toutes les valeurs sont comprises entre 79 et 106 mg Si/Nm³. L'ensemble des résultats est correctement représenté par une valeur de $t_{Si} = 92 \pm 14 \text{ mg Si/Nm}^3$.

L'écart relatif est de l'ordre de 15 %. Sachant que, d'un point de vue strictement expérimental, l'incertitude sur les phases de prélèvement et d'analyse est estimée à 10 %, les fluctuations supplémentaires peuvent être attribuées aux variations locales et saisonnières de la qualité du biogaz.

2.1.2. Bilan comparatif entre les trois biogaz d'ISDND

Les résultats moyens des teneurs en silicium des biogaz des trois ISDND analysés sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 40: Teneurs moyennes en Si (mg/Nm³) des biogaz des ISDND 1, 2 et 3, par la méthode LGCIE.

<i>ISDND</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Nombre de prélèvements	8	4	2
Moyenne mg Si/Nm³	92 ± 14	95 ± 15	94 ± 9

Les valeurs moyennes sont étonnamment proches, d'autant plus que les prélèvements ont été faits sur des sites dont les fonctionnements ne sont pas strictement identiques, et dans des conditions atmosphériques différentes.

Certaines hypothèses peuvent d'ores et déjà être émises. Il semblerait que les teneurs en silicium d'un biogaz donné soient relativement stables sur une période de quelques mois à un an. Si les déchets entrants des trois installations de stockage sont considérés comme homogènes en composition moyenne (OM + DIB*), il ne paraît pas anormal que la dégradation des silicones dans les alvéoles soit moyennée dans le temps.

A l'avenir, il conviendra bien sûr de confronter ces résultats à ceux d'autres biogaz d'ISDND pour conforter, ou non, l'hypothèse que de tels biogaz ont des teneurs en silicium de l'ordre de 90 à 100 mg Si/Nm³.

Enfin, cette campagne de prélèvements et d'analyses confirme également que le procédé mis au point pour l'analyse du silicium total d'un biogaz est parfaitement adapté dans le cas des biogaz d'ISDND.

* OM = Ordures Ménagères, DIB = Déchet Industriel Banal.

2.2. Biogaz de digestion de boues de STEP

Les qualités des biogaz de trois digesteurs de boues de STEP ont été suivies, afin de réaliser une étude comparative similaire à celle qui vient d’être décrite pour les ISDND.

2.2.1. STEP 1

La qualité du biogaz de la STEP 1 a été analysée douze fois sur une période de six mois. Les teneurs en Si des différents prélèvements sont synthétisées sur la figure suivante.

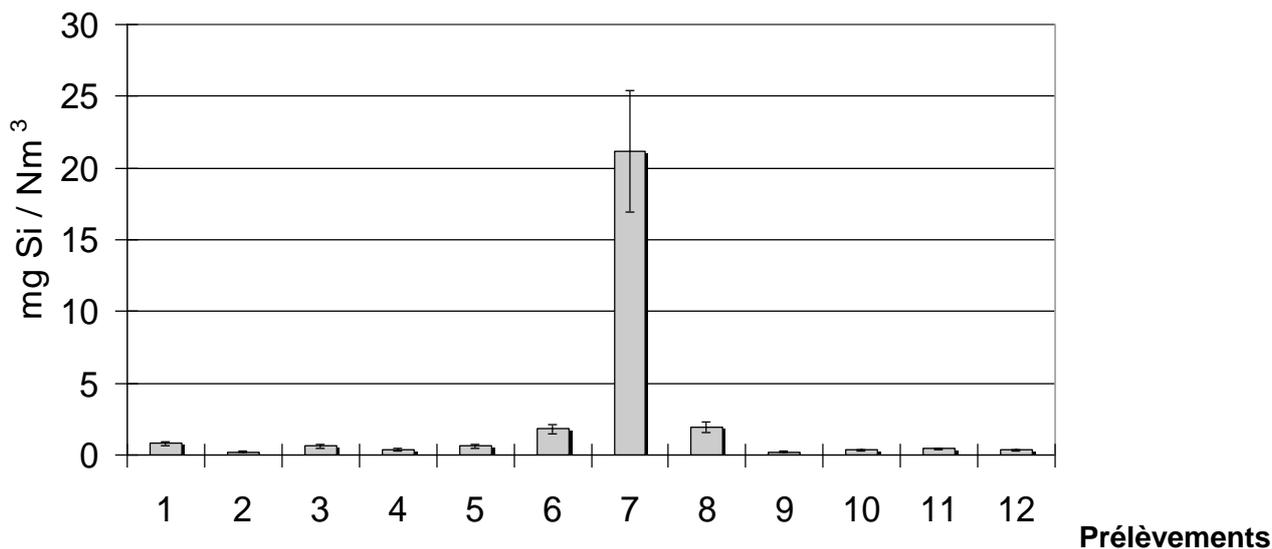


Figure 84 : Teneurs en Si (mg/Nm³) du biogaz de la STEP 1.

Les valeurs présentées sont extrêmement faibles, moins de 5 mg de Si/Nm³ de biogaz, en moyenne sauf dans le cas du prélèvement n°7.

Afin d’illustrer les résultats analytiques pour la STEP 1, le détail des concentrations en Si pour chacune des 4 solutions absorbantes successives est présenté ci-dessous pour le cas du prélèvement n° 6. .

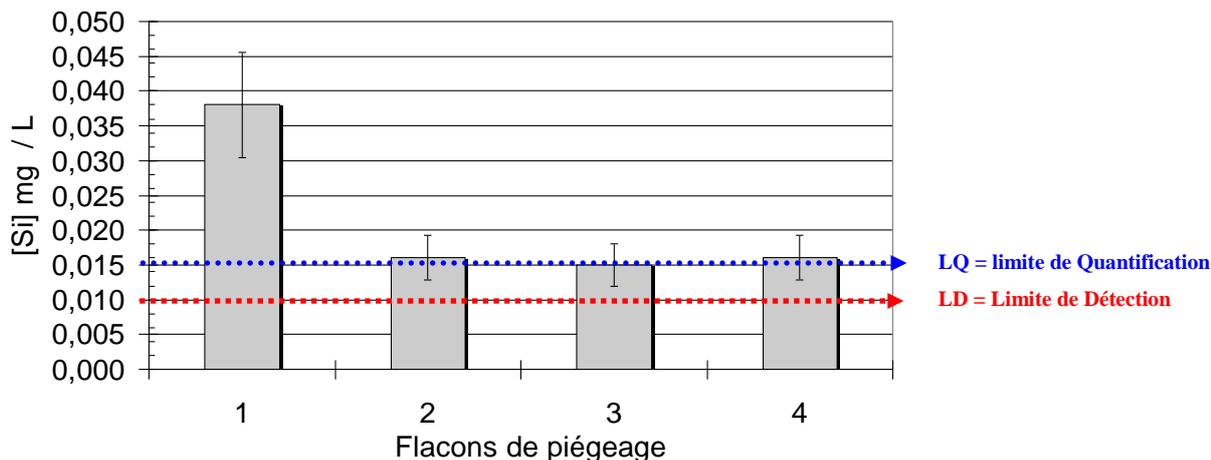


Figure 85 : Concentrations en Si (mg/L) dans les flacons de piégeage pour le prélèvement de biogaz n°6 (STEP 1).

Ces valeurs sont très faibles. Les concentrations en Si dans les trois derniers flacons sont très proches des Limites de Quantification ICP (LQ). Les incertitudes sur ces résultats sont donc très importantes.

Par rapport à l'ensemble des douze résultats obtenus, un prélèvement retient toute l'attention : le n°7. Il présente une teneur en Si très élevée par rapport aux autres, environ 20 mg de Si/Nm³ de biogaz.

Il est possible de formuler plusieurs hypothèses pour interpréter cette valeur élevée :

- Un fonctionnement anormal du digesteur lors du prélèvement (température, brassage des boues...).
- Un rejet anormal de détergents dans les effluents qui aurait conduit à un excès ponctuel de silicones dans les eaux usées puis en COVSi dans le biogaz. Un abattoir se situe à proximité de la STEP.
- Un défaut du fonctionnement du débitmètre massique du kit de prélèvement qui aurait minimisé le volume de biogaz prélevé.

Par ailleurs, parallèlement à cette concentration en Si élevée, une diminution de la teneur en H₂S est constatée alors que ces teneurs sont habituellement stables. La figure suivante souligne ces résultats.

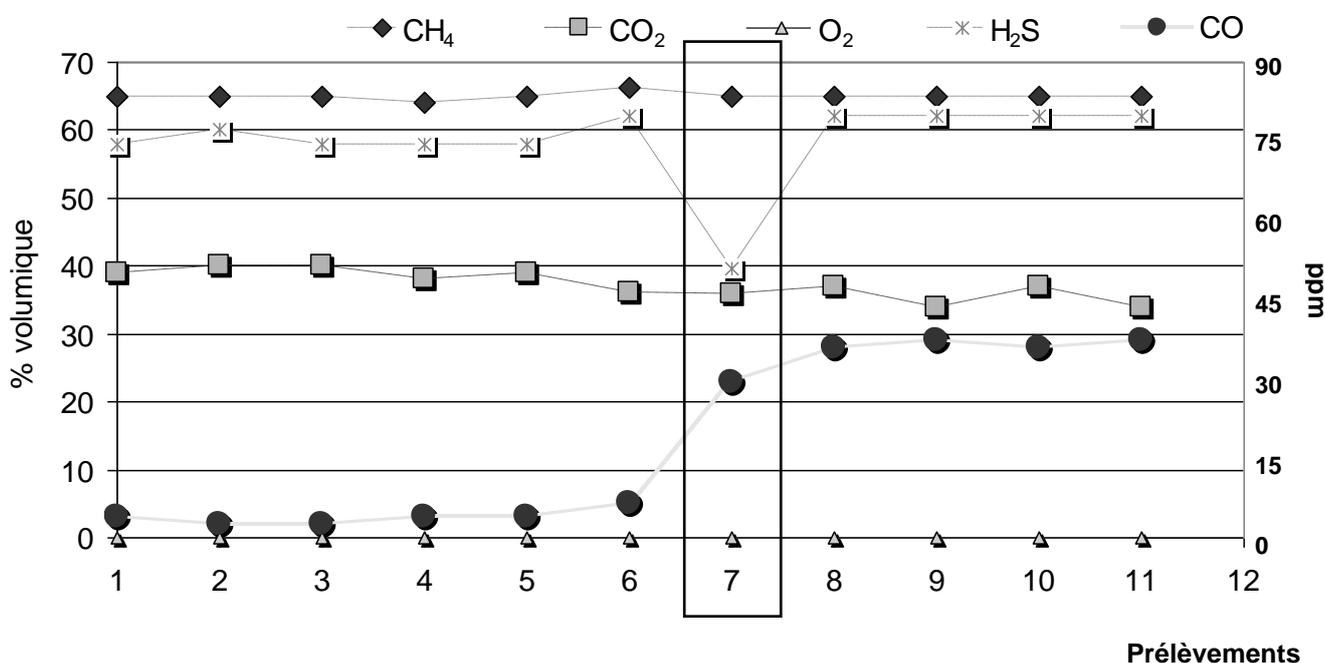


Figure 86 : Qualité du biogaz de la STEP 1 pour l'ensemble des analyses effectuées (CH₄, CO₂, O₂ et CO % volumiques et H₂S ppm).

La concentration d'H₂S dans le biogaz pour le prélèvement n°7 est moins importante que pour l'ensemble des autres jours, 40 ppm contre 60 ppm en moyenne. Ces deux phénomènes sont certainement couplés.

A priori, la teneur importante en COVSi serait le résultat d'un fonctionnement anormal du digesteur ou des systèmes de traitement en amont.

2.2.2. STEP 2

Les teneurs en Si mesurées, dans le biogaz de la STEP 2, sont résumées sur la Figure 87. 15 prélèvements ont été réalisés pour ce site.

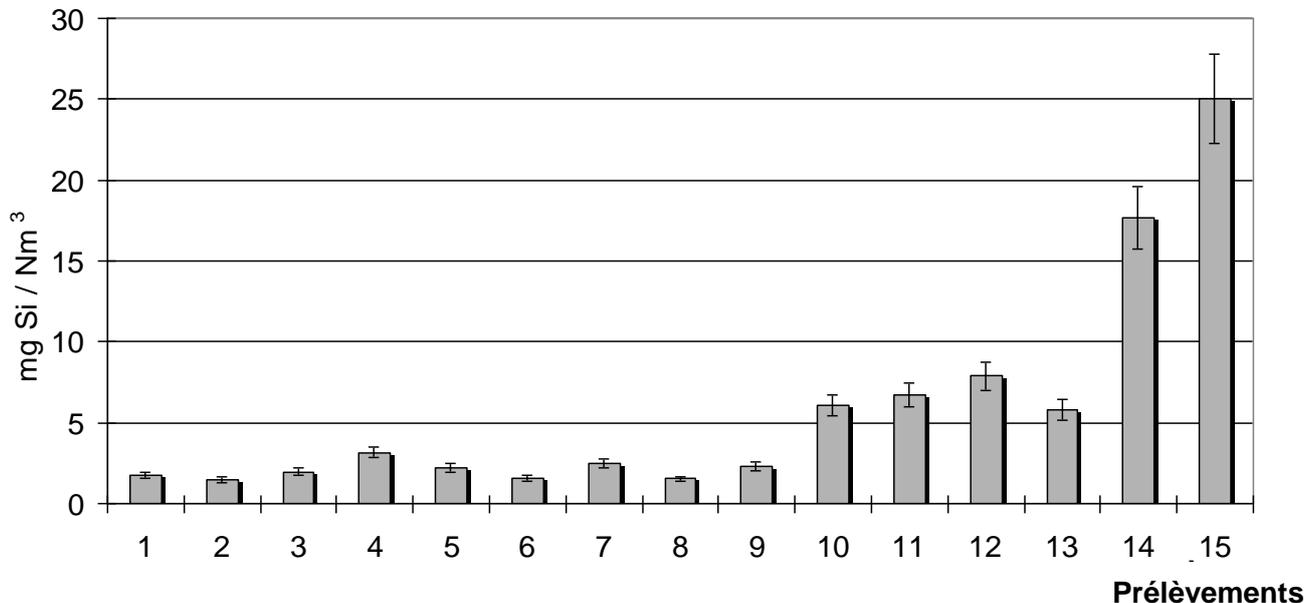


Figure 87 : Teneur en silicium (mg Si/Nm³) dans le biogaz de la STEP 2, sur une période de 6 mois.

Les résultats sont assez proches de ceux obtenus pour le biogaz de la STEP 1 avec des teneurs en Si souvent inférieures à 5 mg de Si/Nm³. De la même façon que pour la STEP 1, ces faibles valeurs sont entachées d’incertitudes importantes.

A partir du prélèvement n° 10, les échantillons de biogaz ont des teneurs en Si plus élevées, jusqu’à 17 et 25 mg Si/Nm³ pour les analyses 14 et 15 respectivement. En parallèle, l’analyse de la qualité globale du biogaz peut nous renseigner sur ce phénomène, comme le montre la figure suivante.

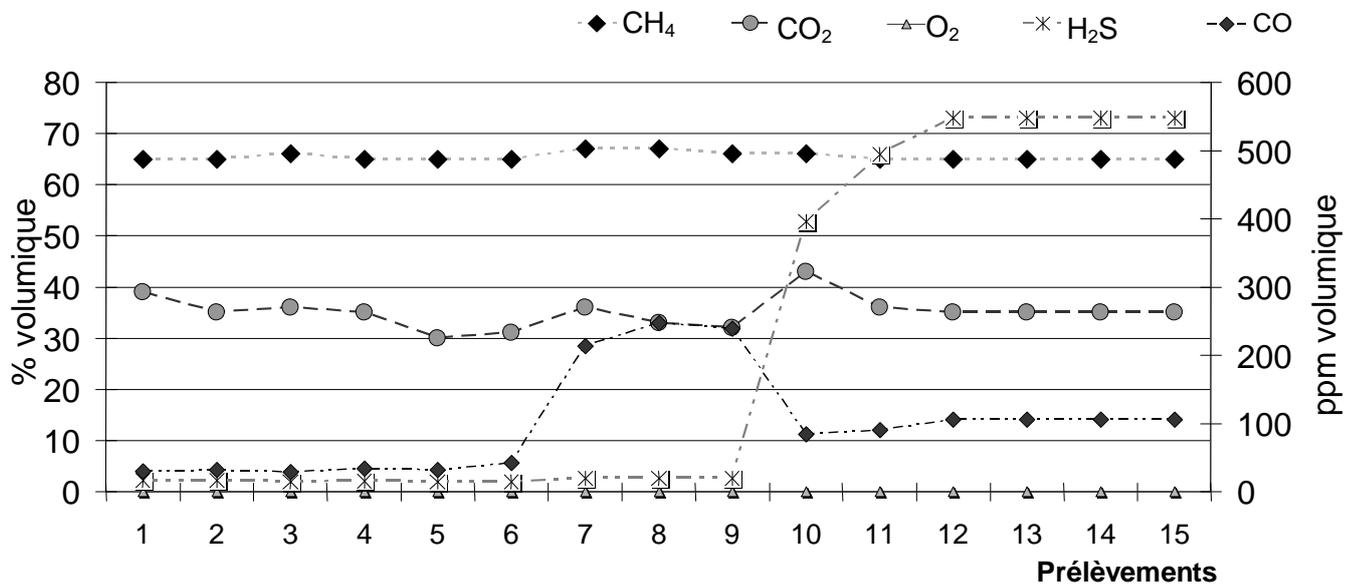


Figure 88 : Qualité du biogaz de la STEP 2 pour l’ensemble des analyses effectuées (CH₄, CO₂, O₂ et CO % volumique et H₂S ppm).

LES BIOGAZ DE STEP

L'augmentation des concentrations en Si dans les biogaz à partir du prélèvement n° 10 semble corrélée à celles des taux d'H₂S qui deviennent tout à fait différents. Ces résultats sont surprenants par rapport à ceux de la STEP 1 où le pic de Si était plutôt corrélé à une diminution du taux d'H₂S.

Le gestionnaire de la STEP 2 a rapporté d'importantes perturbations dans le système de traitement des eaux, pour la période (assez courte) correspondant aux prélèvements 10 à 15. *A priori*, ces perturbations ont eu des conséquences au niveau des teneurs en Si et en H₂S dans le biogaz.

Le fait de travailler dans un contexte où tous les paramètres ne sont pas maîtrisés ne permet pas de comprendre précisément ce qui a pu se passer. Il semblerait que ces pics de Si ne soient donc pas représentatifs de la qualité moyenne des biogaz. Nous considérerons donc que la teneur en Si est plutôt de l'ordre de **3 à 5 mg de Si/Nm³**, dans le biogaz de la STEP 2.

2.2.3. STEP 3

Les teneurs en Si dans le biogaz de la STEP 3 n'ont été évaluées que deux fois et sur une seule journée. Les résultats ont abouti à des teneurs en Si de **8 mg Si/Nm³**. Compte tenu des difficultés lors de prélèvements sur le terrain (débit de biogaz discontinu), le degré de confiance sur ces résultats est relativement faible. De ce fait, il sera considéré qu'il s'agit plutôt d'un ordre de grandeur.

2.2.4. Bilan comparatif entre les trois biogaz de STEP

Les biogaz de digestion des boues de STEP qui ont été analysés présentent des teneurs moyennes en Si de l'ordre de **5 ± 2 mg Si/Nm³** de biogaz.

Tout d'abord, les concentrations de Si dans les solutions absorbantes sont assez faibles par rapport aux résultats obtenus en ISDND. Dans ces conditions, les temps d'échantillonnage pourraient être augmentés afin d'améliorer les concentrations en Si pour l'analyse ICP-OES.

En revanche, le risque avec cette option, serait de volatiliser une partie des composés absorbés (par "stripping").

Les incertitudes sur les mesures en STEP sont plus importantes qu'en ISDND, nous les estimons de 30 à 50 % en relatif, en prenant en compte la variabilité évidente des teneurs en silicium liées au contexte du site.

Afin de connaître de façon très précise la qualité d'un biogaz de STEP en termes de COVSi, il serait intéressant de pouvoir analyser sa qualité toutes les heures pendant 24 heures, et ensuite sur des périodes plus longues afin de mettre en évidence des fluctuations périodiques.

Il semble évident que les perturbations liées à l'ensemble de la chaîne de traitement peuvent impacter sur les teneurs en COVSi des biogaz. C'est pourquoi, les travaux réalisés à l'avenir devront tenir compte de l'ensemble des paramètres opérationnels de la station d'épuration.

2.3. Comparaison entre méthodes d'analyses des biogaz

Dans l'objectif de développer une approche critique des méthodes de détermination des teneurs en COVSi dans les biogaz, une étude comparative a été entreprise. Les biogaz de l'ISDND 1 et des STEP 1 et 2 ont été analysés par une autre méthode : la GC-MS.

2.3.1. Biogaz de STEP

La quantification du Si, par ces deux méthodes, a été menée en parallèle le même jour. Le biogaz a été analysé par la *méthode brevetée au LGCIE* et échantillonné en sacs Tedlar® pour être envoyé en Cold Box® à un laboratoire agréé pour l'analyse des COVSi par GC-MS.

L'analyse par GC-MS de biogaz des STEP 1 et 2 (Figure 89/Figure 90) montre que les composés majoritaires sont le D4 et le D5 (composés cycliques apolaires). La présence de L3 et L4 est également constatée, mais de façon marginale comme pour le TMSOL (STEP 1).

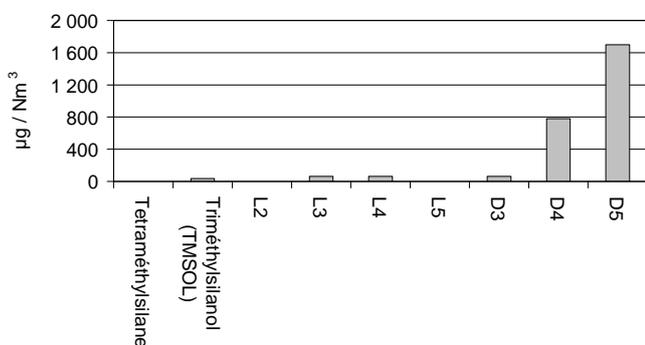


Figure 89 : STEP 1 : Concentrations (µg/Nm³) pour les 9 composés siliciés recherchés par GC-MS.

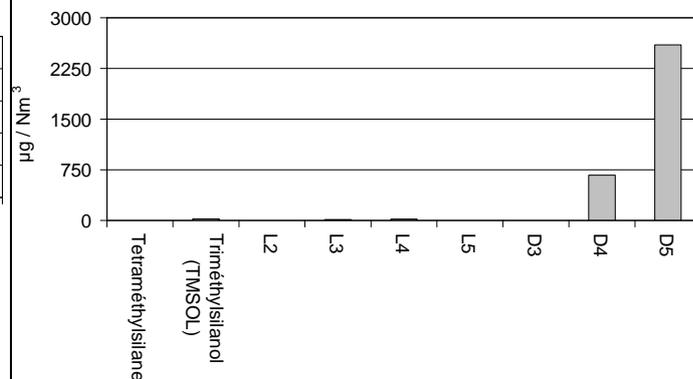


Figure 90 : STEP 2 : Concentrations (µg/Nm³) pour les 9 composés siliciés recherchés par GC-MS.

Ces résultats indiquent dans un premier temps que les composés présents dans les biogaz des deux STEP sont similaires en qualité. Sur l'aspect quantitatif, les teneurs en composés majoritaires sont relativement proches pour les deux biogaz, respectivement de l'ordre de 1,5 à 2,5 mg/Nm³ pour le D5 et de l'ordre de 0,8 mg/Nm³ pour le D4.

Les résultats obtenus en GC-MS ont été convertis en mg de Si/Nm³ de biogaz en tenant compte du pourcentage massique de Si dans chacun des composés analysés par GC-MS. Ces valeurs sont ensuite comparées à celles obtenues avec le kit développé au laboratoire (Figure 91/Figure 92).

COMPARAISON DES METHODES D'ANALYSES DES COVSi DANS LES BIOGAZ

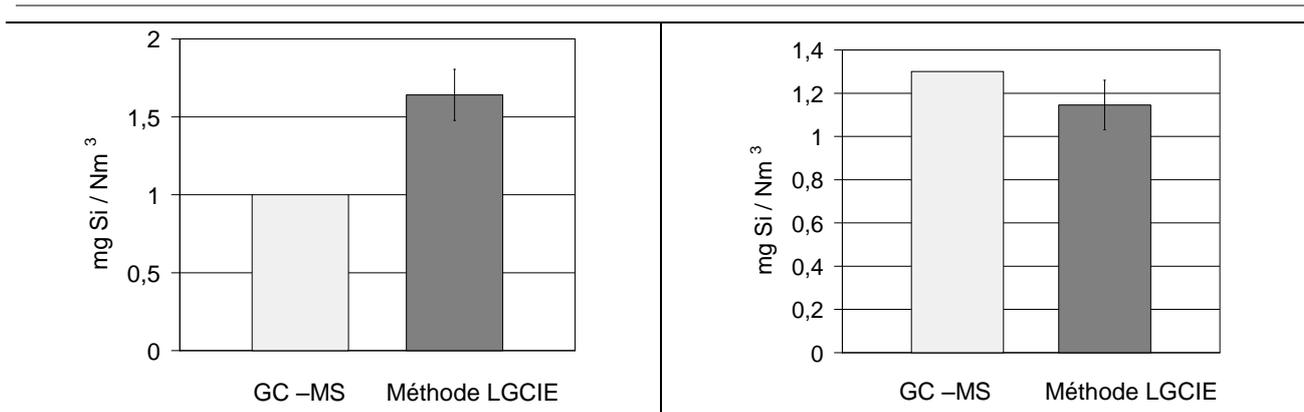


Figure 91 : STEP 1 : Comparaison des teneurs en Si (mg / Nm³) dans le biogaz par la méthode LGCIE et par GC-MS.

Figure 92 : STEP 2 : Comparaison des teneurs en Si (mg/Nm³) dans le biogaz par la méthode LGCIE et par GC-MS.

Les deux méthodes fournissent des résultats, exprimés en Si total, qui sont du même ordre de grandeur. Cependant, rien n'indique de façon absolue que les composés absorbés dans les solutions du kit soient les mêmes que ceux analysés directement en GC-MS.

Par ailleurs, il est à noter que le jour de ces prélèvements les teneurs en Si étaient particulièrement faibles.

2.3.2. Biogaz d'ISDND

La Figure 93 illustre les résultats de GC-MS pour l'analyse du biogaz de l'ISDND 1. Le triméthylsilanol (TMSOL) est le composé organique silicié majoritaire parmi les COVSi analysés. Des teneurs conséquentes en D4 et D5 sont également retrouvées. Quelques composés linéaires sont aussi détectés, parmi lesquels le L2 est le plus présent.

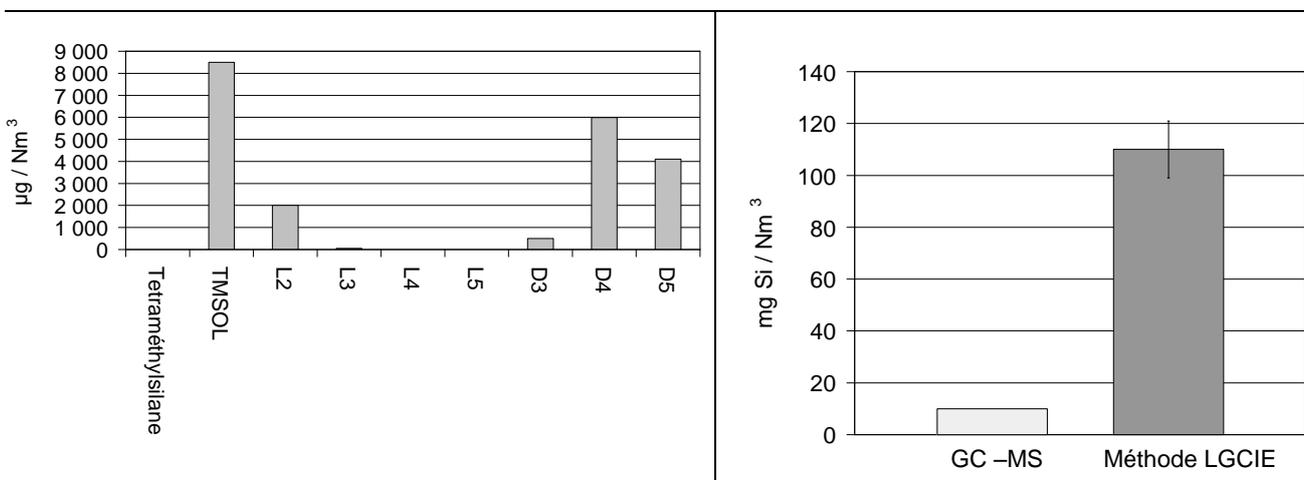


Figure 93 : Concentrations (µg/Nm³) pour les 9 composés siliciés recherchés par GC-MS pour le biogaz de l'ISDND 1.

Figure 94 : Comparaison des concentrations en Si (mg/Nm³) dans le biogaz de l'ISDND 1 par la méthode brevetée au LGCIE et par GC-MS.

Le résultat le plus important concerne la comparaison entre la méthode GC-MS et la notre : la quantification du Si total par la méthode LGCIE donne un résultat au moins 10 fois supérieur (Figure 94).

2.3.3. Bilan de l'étude comparative

Les deux méthodes d'analyse du Si dans les biogaz peuvent donner des résultats similaires (dans le cas des STEP) ou très différents (dans le cas des ISDND).

Il apparaît que dans les STEP, le biogaz est composé majoritairement de molécules cycliques apolaires alors que celui des ISDND contient en proportion beaucoup plus de molécules de type silanol. Si le biogaz d'ISDND contient essentiellement des silanols, comme les expériences de dégradation d'huiles de silicone en condition anaérobie, présentées dans le chapitre 2, le suggèrent, la méthode par GC-MS n'est pas appropriée au dosage du Si. En effet, la GC-MS ne dosant qu'un silanol (le TMSOL) parmi tous les silanols potentiels (Cf. annexe 3) pouvant exister, elle sous-estime par conséquent la quantité de silicium dans les biogaz d'ISDND. Pour exemple : le DMSD qui est le principal produit de la dégradation des PDMS [Lehmann *et al.* '98] n'est jamais recherché car il s'agit d'un composé instable et difficile à détecter par GC-MS.

Par ailleurs, la GC-MS est-elle un outil pertinent pour l'analyse des COVSi sur le terrain ? En effet, l'échantillonnage réalisé pour la GC-MS n'est que de 3 Litres. Ensuite les composés peuvent subir de nombreuses recombinaisons lors de leur transport. Enfin, il ne faut pas oublier que les colonnes de GC-MS sont constituées de PDMS et que les composés retrouvés peuvent être partiellement le fait de la dégradation de la colonne elle-même.

La méthode développée au laboratoire permet d'avoir une estimation de la quantité de silicium plus globale : la quantité de biogaz analysée est plus importante donc plus représentative du site étudié (en particulier s'il s'agit d'une ISDND), la méthode ne discrimine aucune molécule : tout le Si piégé dans les solutions est dosé de manière très fiable par ICP-OES. Mais il faudrait s'assurer, en travaillant avec des mélanges synthétiques de COVSi par exemple, que les solutions utilisées dans le kit développé au LGCIE piègent avec une excellente efficacité aussi bien les silanols que les molécules linéaires ou cycliques.

La nécessité d'un consensus au niveau des méthodes d'analyse a été mise en évidence. Il apparaît utopique de chercher 8 ou 9 COVSi par GC-MS alors qu'il en existe des centaines pouvant se former en ISDND. Par ailleurs, la présence de COV, fréons, ... peut induire des recombinaisons impossibles à prévoir.

Ces nombreux composés potentiels à faibles teneurs peuvent être présents dans le bruit de fond de l'analyse GC-MS et donc non quantifiés. Cela explique en partie les différences observées entre les méthodes analytiques comparées.

2.4. Bilan synthétique des analyses du Si des biogaz de STEP & ISDND

Ces expériences montrent sans ambiguïté que les **quantités** et la **nature des COVSi** présents dans les biogaz de **STEP** et d'**ISDND** sont **différentes** : les biogaz d'**ISDND** présentent des teneurs en Si environ 20 fois plus élevées que ceux de STEP (Figure 95).

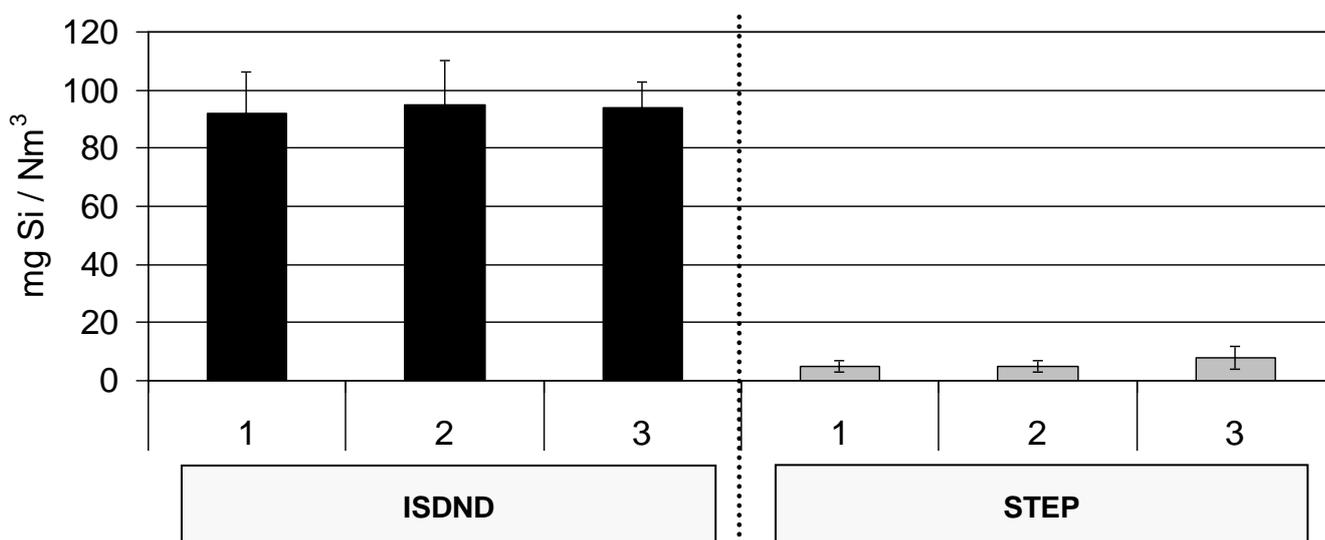


Figure 95 : Teneurs moyennes en silicium dans les biogaz des 3 ISDND et des 3 STEP, par la méthode du LGCIE.

La comparaison des deux méthodes d'analyse du Si dans les biogaz nous a permis d'affiner **notre connaissance sur la nature des COVSi** présents : petites molécules cycliques apolaires (D4, D5) dans les biogaz de STEP et plutôt des silanols pour les biogaz d'ISDND.

Cette comparaison nous a aussi permis de **valider la méthode d'analyse** développée dans notre laboratoire comme une méthode **adaptée à l'étude terrain**, donnant des résultats intéressants comparativement à la GC-MS. Ces résultats seront utilisés par la suite pour les bilans et estimations du Si dans les biogaz par filière.

Les résultats d'analyses montrent **que les teneurs en COVSi des trois biogaz d'ISDND sont très proches** d'une même **valeur moyenne voisine de 100 mg Si/Nm³** avec peu de fluctuations d'un prélèvement à l'autre et d'un site à l'autre. Ces résultats indiquent qu'en ISDND, **les déchets contenant des silicones seraient similaires et n'induiraient pas de variations notables dans les teneurs en COVSi des biogaz**. Les phénomènes conduisant à l'apparition de COVSi dans les biogaz seraient semblables et conduiraient à des teneurs en COVSi moyennées par les conditions de dégradation des déchets, en particulier la durée et le mode de collecte du biogaz (mélange de biogaz de toutes les alvéoles).

Concernant les STEP, les teneurs en COVSi sont beaucoup plus faibles pour l'ensemble des trois sites audités. Elles varient de **quelques mg à un maximum de 25 mg Si/Nm³ de biogaz**. La qualité des biogaz n'est pas stable sur un même site que ce soit pour les teneurs en Si, ou en H₂S.

BILAN SYNTHETIQUE DES ANALYSES DU SI DANS LES BIOGAZ DE STEP ET D'ISDND

La quantité et la nature des silicones entrant dans les deux types de filières dont l'ISDND et la STEP sont les étapes finales qui expliquent probablement ces différences. De manière relativement schématique, il y a plus de silicones dans les déchets solides que dans les eaux usées et donc plus de composés siliciés en ISDND qu'en STEP. Tous les silicones présents dans les déchets solides arrivent à l'ISDND alors qu'une partie des composés siliciés des eaux usées peut être perdue durant leur acheminement dans le réseau d'assainissement. Le réseau est complexe (plus ou moins long, en contact avec l'atmosphère, les débits d'eau sont variables, ...) et de plus, les molécules organiques siliciés transportées dans les eaux usées sont de faibles masses molaires et plus volatiles que celles présentes dans les déchets solides. Ces considérations seront longuement traitées dans les chapitres 4 et 5 (production, consommation et élimination des produits contenant des silicones et bilan par filière de production des biogaz : STEP et ISDND).

III. **DETERMINATION DU CONTENU EN COVSI DES BOUES DE STEP**

La teneur des biogaz en COVSi a été évaluée. Il nous est apparu intéressant de connaître la teneur en Si "Organique" des matériaux à l'origine de ces biogaz.

Travailler sur des déchets solides destinés à être enfouis en ISDND s'est avéré complexe voire impossible. C'est pourquoi, ces travaux se sont focalisés sur les boues de STEP, par une approche originale de désorption par entraînement gazeux classiquement dénommée "stripping".

Les méthodes d'extraction chimique des composés siliciés présents dans les boues se sont avérées très difficiles à interpréter. La distinction entre le Si "Organique" et minéral est complexe et nécessite encore de nombreuses recherches. C'est pourquoi, les résultats de ces expériences ne seront pas présentés.

1. Matériels et Méthodes

Le principe de la méthode de « Stripping des COVSi » va être exposé ainsi que l'optimisation dont elle a fait l'objet.

1.1. **Echantillonnage et caractérisation des boues**

L'échantillonnage des boues a été réalisé en amont et en aval des digesteurs des STEP 1 et 2, dont les caractéristiques ont été définies au début de ce chapitre.

Afin d'obtenir des échantillons de boues représentatifs, des précautions ont été adoptées. Les récipients destinés à leur stockage final sont inertes vis-à-vis des boues, résistants à l'humidité et étanches à l'eau et à la poussière. Comme pour tout le reste de l'étude, il s'agit de matériaux sans silicium, le verre est proscrit ainsi que les joints et les septums en silicone. Des seaux de 22 litres à fermeture étanche ont été utilisés.

Le plan d'échantillonnage consiste en deux phases qui vont être décrites ci-dessous.

1.1.1. *Echantillonnage primaire et secondaire des boues de STEP*

L'échantillonnage primaire est effectué par le personnel de la STEP. Le but est de réaliser un échantillon représentatif d'un cycle ou d'une période de temps suffisante pour constituer un lot représentatif de la production. Des prélèvements ont été réalisés sur une semaine à raison d'un seau par jour.

L'échantillonnage secondaire des boues est réalisé au laboratoire. Chaque seau est homogénéisé à l'aide d'un agitateur mécanique équipé d'une hélice. Ensuite, un même volume est prélevé dans chaque seau pour constituer un échantillon homogène et représentatif.

Une légère homogénéisation est réalisée avant chaque prélèvement pour pallier à la décantation des boues. Tous les échantillons sont gardés dans une chambre froide à 4°C.

1.1.2. Siccité

Environ 50 à 100 g de boues sont prélevés et pesés précisément (M1) dans une coupelle en aluminium. L'ensemble est placé à l'étuve pendant 24 heures à 105 °C. Après refroidissement dans un dessiccateur, la matière sèche obtenue est pesée (M2). La siccité correspond à :

$$\text{Siccité (\%)} = 100 X \frac{M2}{M1}$$

Avec : M1 : Masse de l'échantillon avant le passage à l'étuve, M2 : Masse de l'échantillon après étuvage.

1.1.3. Matières volatiles

Le taux de matière volatile est déterminé en pesant le résidu de boues suite à une calcination au four à 550 °C pendant trois heures. La matière sèche volatile est déterminée par la norme NF U446160. Elle est exprimée en pourcentage de poids frais. La relation suivante permet d'établir ce taux de matières volatiles :

$$\text{MSV} = 100 X \frac{M2 - M3}{M1}$$

Avec : M1 : Masse de l'échantillon avant le passage à l'étuve, M2 : Masse de l'échantillon après étuvage à 105°C, M3 : Masse de l'échantillon après calcination.

1.2. Analyse du Si par la méthode dite de " stripping "

1.2.1. Objectifs

Aucune méthode générale concernant l'analyse du Si "organique" dans les boues de STEP n'est décrite dans la littérature. Des analyses de Si dans les sols ont été décrites mais elles ne permettent pas de distinguer la part de composés siliciés organiques et minéraux.

La méthode qui a été développée a pour objectif de déterminer la part de composés siliciés volatils présents dans les boues de STEP de la façon la plus précise possible. Elle s'inspire en partie des travaux réalisés par Huppman *et al.* en 1996.

1.2.2. Principe

Il s'agit d'une méthode dite de "stripping". Les composés volatils présents dans la boue sont désorbés "mécaniquement". L'efficacité du stripping dépend de la température, du débit de gaz, des surfaces des interfaces gaz/liquide/solide et des énergies d'interaction adsorbant/adsorbés. Les composés extraits sont piégés dans des solutions en aval du système. Ces flacons sont réfrigérés afin d'optimiser l'absorption. La figure suivante (Figure 97) illustre le principe général de fonctionnement du pilote permettant les extractions et le piégeage des composés.

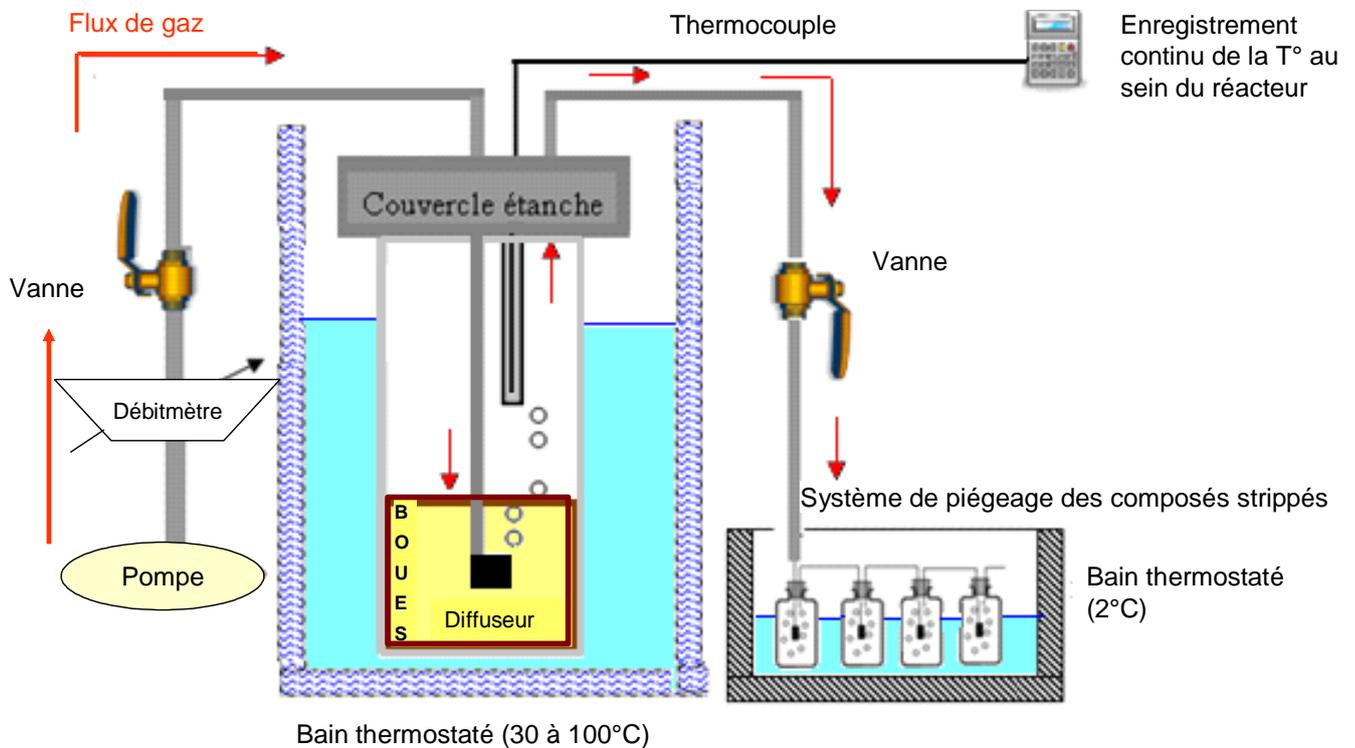


Figure 96 : Principe général du pilote d'extraction du Si « organique volatil » des boues de STEP.

1.2.3. Dispositif

Le réacteur a été réalisé en Inox par le CEREP* de l'INSA de Lyon. Sa hauteur est de 60 cm et son diamètre de 10 cm. Il peut contenir jusqu'à 2 kg de boues de STEP. La photographie qui suit (Figure 97) présente le réacteur fermé par son couvercle.

* CEREP : Centre d'Etudes et de Réalisation des Prototypes.

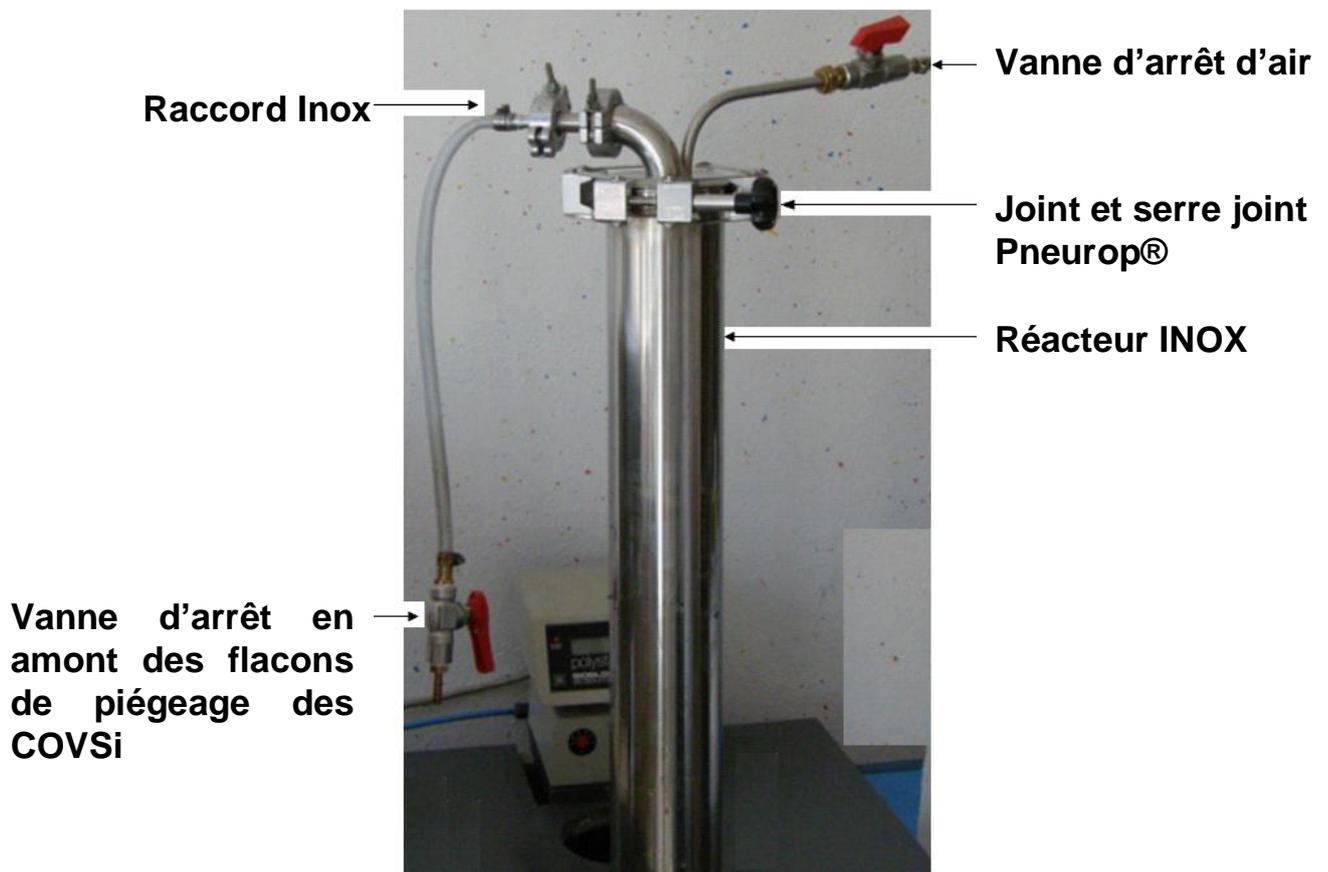


Figure 97: Photographie du réacteur en inox contenant les boues de STEP.

Le *couvercle* qui ferme l'ensemble du réacteur est muni d'une entrée raccordée à l'arrivée de gaz. Le débit de gaz est réglé par une vanne en amont et contrôlé par un débitmètre à bille.

L'embout qui plonge dans les boues de STEP est muni d'un diffuseur *fritté* (diamètre des pores 10 μm) qui permet au gaz de pénétrer au sein de l'échantillon en maximisant les surfaces d'échange.

Une canalisation en acier inoxydable assure l'acheminement du gaz chargé de COVSi au système de piégeage.

Un tube fermé plonge dans les boues et un *thermocouple* y est installé afin de contrôler la température de l'échantillon durant toute l'expérience.

Un enregistrement continu de la température est réalisé pour s'assurer de la reproductibilité des essais.

Les raccords qui ont été disposés sur le pilote peuvent résister à de fortes variations de pression (raccord Pneuop®).

La photographie suivante représente l'ensemble du dispositif expérimental :

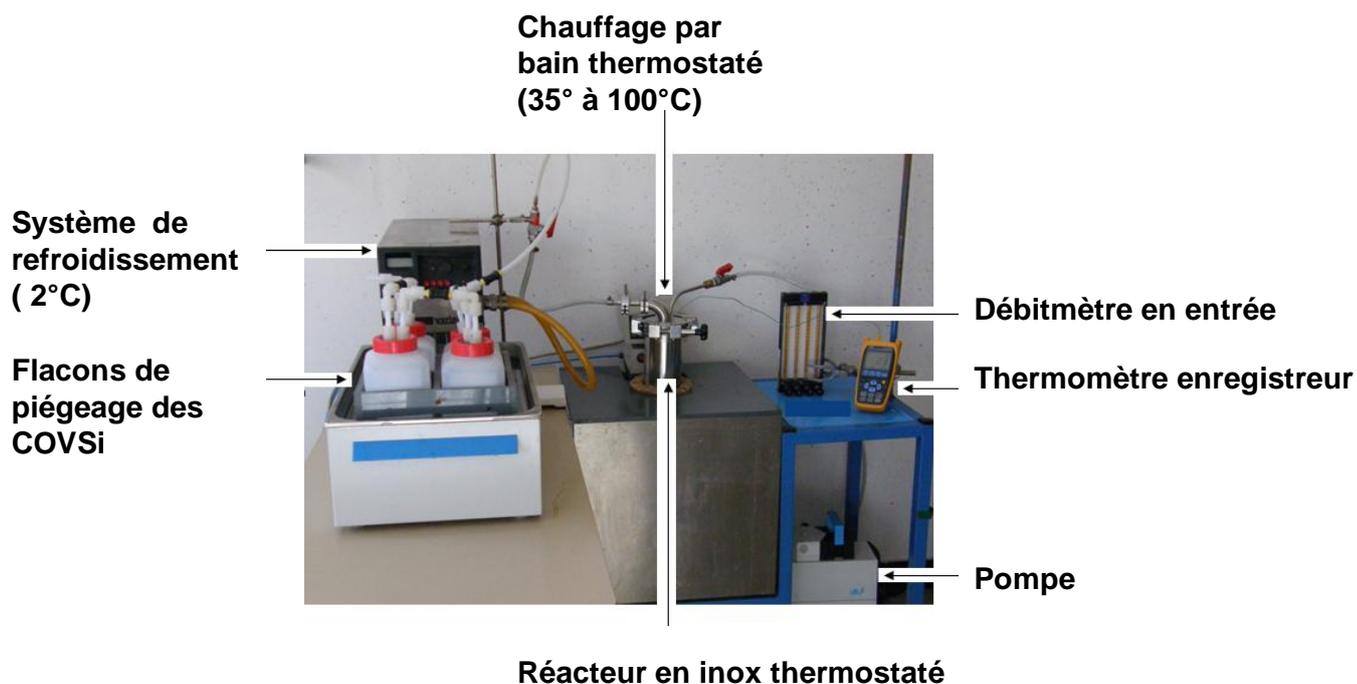


Figure 98: Photographie du dispositif expérimental pour l'extraction du Si «organique volatil» par stripping.

1.2.4. Optimisation du protocole d'extraction

La difficulté majeure de cette expérimentation est due à la forte volatilité des composés à piéger : les COVSi. Dans ces conditions, une optimisation rigoureuse de l'ensemble des paramètres de l'expérimentation a été nécessaire. Un temps d'expérimentation suffisant pour piéger un maximum de composés a été déterminé. Le choix du gaz et des solutions de piégeage ont également fait l'objet de nombreux essais. Seuls quelques uns de ces paramètres vont être présentés ci-après.

Le pilote de stripping et l'ensemble du matériel ont été testés afin de s'assurer qu'aucune contamination par du Si extérieur ne soit possible. Pour ce faire, le pilote a été testé avec de l'**eau déminéralisée** afin de s'assurer qu'à blanc aucune trace de Si n'était détectée. Ce test s'est avéré négatif. Ensuite, pour s'assurer qu'aucune contamination par d'éventuels composés minéraux ne soit possible, des **solutions de silice** ont été strippées. Les résultats ont démontré que pour des solutions concentrées de silice à 100 mg/L, seules des traces de Si proches des limites de quantification (LQ) sont retrouvées.

i Solutions de piégeage

Les COVSi extraits des boues sont soupçonnés d'être principalement des petits composés cycliques très volatils. De ce fait, une température la plus basse possible, compte-tenu de la nature des solutions absorbantes a été adoptée. Le système permet de maintenir les flacons de piégeage dans un bain à 2°C.

Ensuite, des quantités de solvant différentes ont été testées pour le piégeage des composés. Il s'est avéré qu'un litre de solvant ne permet pas d'avoir des résultats précis (concentrations en Si trop faibles). De ce fait, **100 à 150 mL de solvant** ont été employés.

Pour finir, les premières expériences ont démontré que 4 flacons ne sont pas suffisants pour piéger l'ensemble des COVSi des boues, c'est pourquoi **6 flacons de piégeage ont été disposés en série**.

Des essais avec différents solvants ont été réalisés. Deux types de solvants ont été comparés : un solvant polaire, **l'eau déminéralisée** et un solvant apolaire le toluène. L'eau s'est avéré être le solvant le plus efficace. La manipulation du toluène s'est révélée complexe. La température du gaz, malgré le refroidissement des flacons, conduit à une importante volatilisation du solvant organique.

ii *Gaz de stripping*

La nature du gaz vecteur a été sélectionnée après des essais menés avec trois gaz : l'air, l'hélium et l'azote. Les trois gaz ont démontré des qualités identiques pour le stripping des COVSi. De ce fait, **l'air** a été sélectionné pour des raisons de simplicité et de coût.

Une pompe (sans graisse, ni membrane silicone) est donc suffisante pour réaliser les manipulations.

Le débit du gaz a également été optimisé afin de permettre la désorption des COVSi des boues mais aussi leur absorption non réversible dans les solutions de piégeage.

Afin d'évaluer ce paramètre, des essais ont été réalisés avec différents débits de gaz de stripping tout en conservant un volume total identique. Suite à ces essais, un débit de **3 L/min** a été adopté.

iii *Optimisation de la durée de stripping*

Le temps de mise en contact a également été déterminé de façon empirique à partir des premières expériences qui ont été conduites.

Des tests ont été conduits sur une durée totale de **10 heures** avec 2 L de boues à 35°C dans le réacteur et un débit de gaz fixé à 3 L/min. Plusieurs prélèvements pour analyses ont été effectués à intervalles de temps réguliers dans les flacons de piégeage.

L'objectif était de suivre l'évolution de la concentration en Si dans chacun des flacons, mais surtout de suivre l'évolution de la quantité totale de Si volatil extrait des boues en fonction de la durée de stripping.

La Figure 99 présente les concentrations en Si des 5 premières solutions de piégeage successives en fonction du temps de contact.

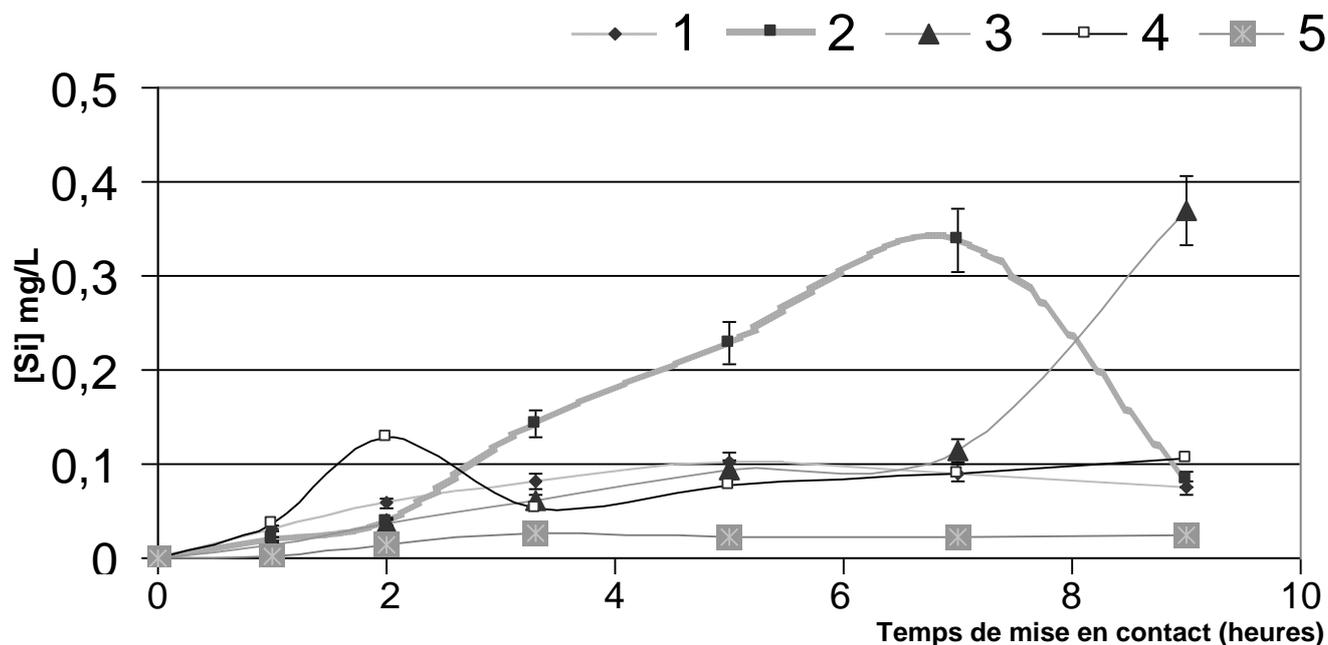


Figure 99 : Concentrations en Si (mg/L) dans les 5 flacons, en fonction du temps de contact.

L'interprétation fine de ces courbes se révèle délicate. En effet, il semblerait qu'en fonction de la durée de circulation du gaz dans les solutions, il y ait un déplacement des COVSi absorbés d'un flacon donné vers le suivant. Une des hypothèses retenues pour expliquer partiellement ce phénomène concerne la forte volatilité des COVSi piégés dans les solutions aqueuses. Les composés semblent avoir peu d'interactions avec les solutions, c'est pourquoi il se déplace facilement d'un flacon à l'autre. Cela laisserait à penser qu'il s'agit donc plutôt de molécules apolaires. Par ailleurs, les conditions de débit du gaz ne permettent pas de stabiliser totalement leur absorption.

Il est à noter que ce phénomène n'est pas ponctuel, des triplicats ont été réalisés et ont donné des résultats similaires.

La Figure 100 présente la quantité de Si piégé, cumulée sur l'ensemble des flacons en fonction du temps. Elle a été ramenée en mg Si/kg MS pour que les résultats soient indépendants de la siccité initiale de la boue. L'incertitude totale sur ces valeurs a été estimée à 10 %.

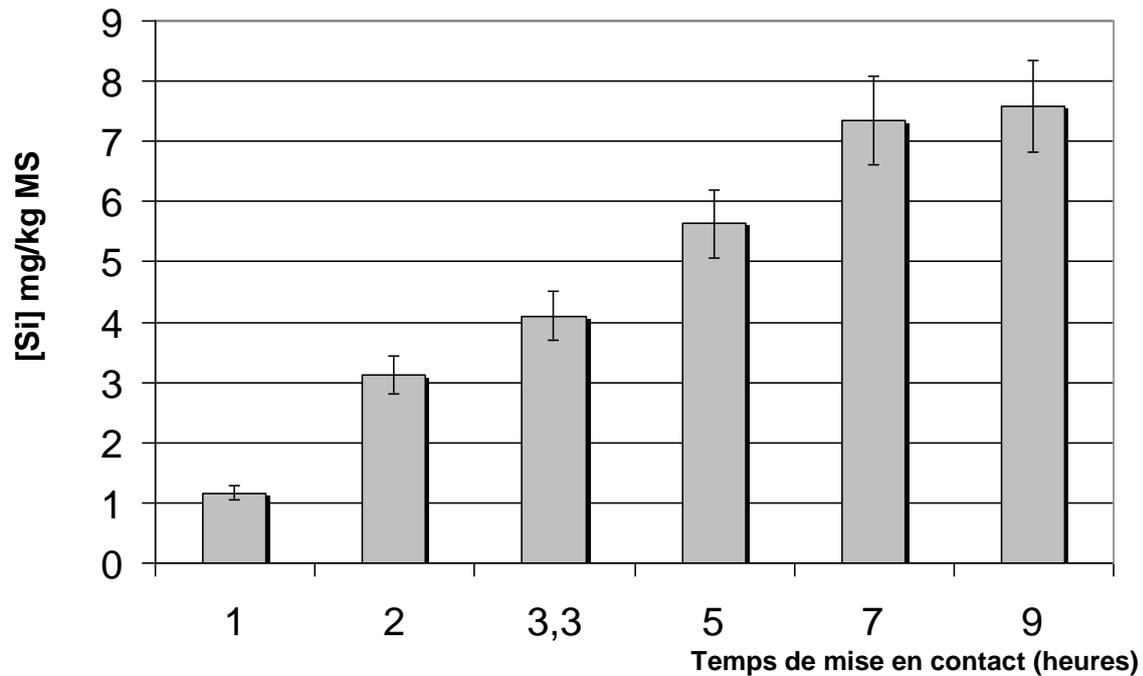


Figure 100 : Concentrations de Si extraites (mg) par kg de boues sèches, en fonction du temps de contact.

L'évolution de la quantité totale de COVSi extraite des boues est plus facile à interpréter. Elle est pratiquement maximale à partir de 7 heures de stripping dans nos conditions expérimentales.

L'ensemble de ces résultats apporte plusieurs informations ;

- Les COVSi extraits des boues semblent plutôt de nature apolaire.
- Dans nos conditions expérimentales, la quantification du Si "organique" extrait des boues doit être considérée comme une valeur par défaut.
- Une durée de stripping de 8 h (dans les conditions décrites) paraît correcte.

1.2.5. Protocole optimisé

Le protocole qui a été adopté est donc le suivant :

- 8 heures de mise en contact.
- Gaz de stripping : air à raison d'un débit à 3L/min.
- 6 flacons de piégeage (eau déminéralisée) réfrigérés à 2°C.
- Le réacteur peut être thermostaté de 20°C à 60°C.

Les expériences de désorption des COVSi ont été effectuées à 35°C et 55°C. Ces deux températures ont été choisies en référence aux 2 grands types de fonctionnement de digesteurs : mésophiles (35°C) et thermophiles (55°C).

2. Résultats – Discussion

2.1. Détermination des teneurs en COVSi des boues des STEP 1 et 2

Les expérimentations décrites ci-dessous doivent permettre de caractériser le contenu en Si des boues des STEP 1 et 2 avant digestion en fonction des températures d'extraction.

2.1.1. Influence de la température

Les boues des STEP 1 et 2 (prélevées en amont des digesteurs) ont été analysées à deux températures : 35°C et 55°C.

Il est à noter que les deux STEP étudiées fonctionnent selon des modes mésophiles.

Les données présentées ci-dessous sont le résultat de trois réplicats à 35°C et de duplicats à 55°C. Les incertitudes reportées sur la figure concernent les incertitudes relatives à l'ensemble de l'expérimentation.

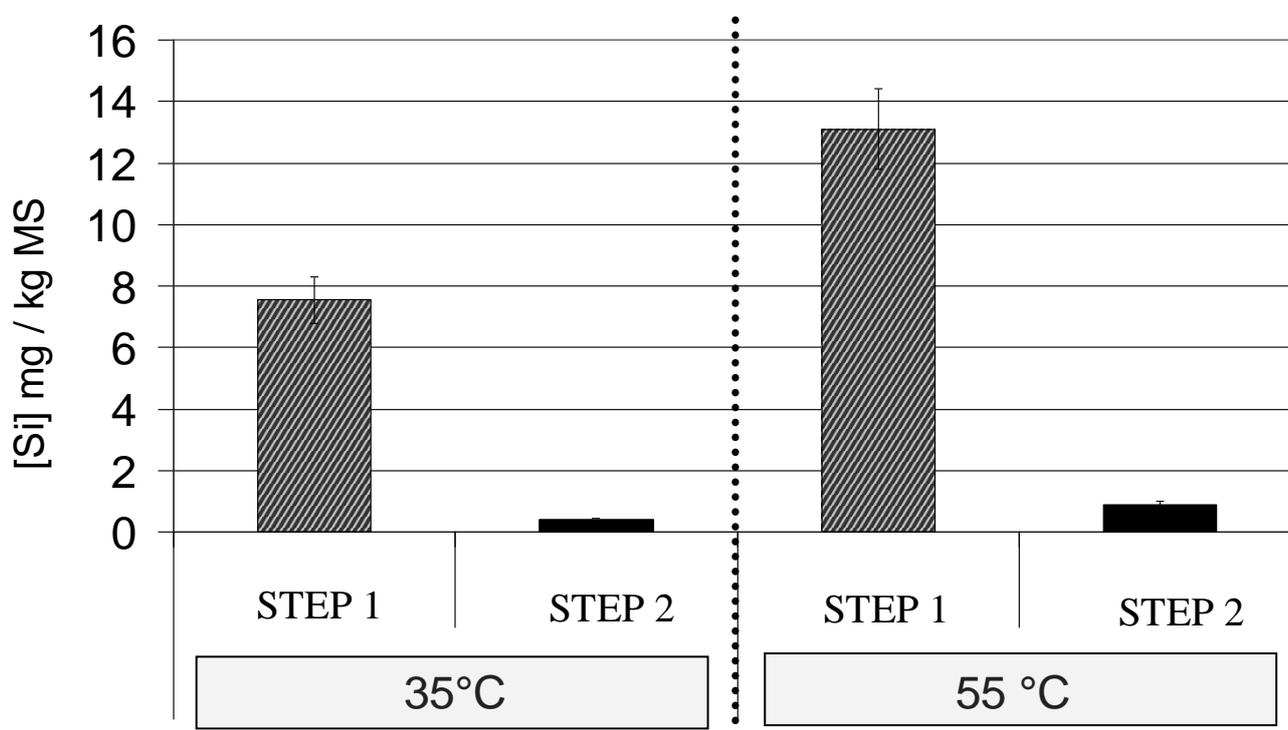


Figure 101 : Teneurs en Si (mg/kg MS) pour les boues des STEP 1 et 2, à 35°C et 55°C.

Les teneurs en Si des boues des STEP 1 et 2 sont très différentes. La charge de Si volatil dans les boues de la STEP 1 est 7 fois plus importante que pour la STEP 2 à 35°C et 11 fois plus importante à 55°C.

Les cinétiques d'extraction du Si pour la STEP 1 sont présentées en annexe 5. Elles permettent de constater que les COVSi sont relativement peu stables dans les solutions absorbantes. Ils sont facilement

extraits d'un flacon pour passer dans le suivant, d'où la nécessité d'adaptation du protocole expérimental décrit précédemment. .

Une remarque importante est alors à soulever : si les composés présents dans les biogaz de STEP sont principalement du D4 et du D5 comme cela est pressenti, et comme le suggèrent aussi les analyses par GC-MS des biogaz de STEP, ils ne devraient pas être très solubles* dans de l'eau. Pourtant des concentrations en Si supérieures aux solubilités du D4 et du D5 ont été détectées dans les solutions de piégeage (souvent > à 1 mg/L). Il est logique de penser qu'ils puissent être en partie hydrolysés sous la forme de silanols. L'hypothèse d'un équilibre instable est alors confortée, avec formation de silanols et recombinaisons partielles de ceux-ci.

A l'avenir, il serait intéressant de déterminer la nature des composés piégés et les formes moléculaires sous lesquelles ils sont absorbés dans les solutions.

En outre, il ressort que la température présente « logiquement » une très forte influence sur la volatilisation des COVSi. Dans ces conditions, il est d'ores et déjà aisé d'émettre quelques recommandations pour les gestionnaires de STEP qui veulent valoriser leur biogaz en électricité.

Pour un gestionnaire de STEP, lors de la mise en place d'un procédé de digestion, il faudrait tenir compte de l'influence de la température sur le rendement de la biodégradation mais également sur l'augmentation des teneurs en COVSi, si une valorisation du biogaz doit être engagée.

Ce constat est extrêmement important lors de la mise en place de la valorisation des biogaz en STEP. Un équilibre doit être trouvé entre un rendement de digestion amélioré en conditions thermophiles et une augmentation consécutive des teneurs en COVSi des biogaz.

2.1.2. Bilan comparatif des teneurs en Si des boues des STEP 1 et 2 en amont des digesteurs

Un bilan peut être dressé concernant la qualité des boues en amont des digesteurs des STEP 1 et 2. Pour cela nous allons relier :

- La production théorique de biogaz (calculée sur la base suivante : un kg de MV détruite produit 0,65 m³ de biogaz[†]) ;
- les teneurs moyennes de Si des boues par la méthode de stripping à 55°C et 35°C ;
- les teneurs moyennes en COVSi des biogaz de ces STEP mesurées sur le terrain.

Le tableau suivant résume l'ensemble de ces données :

* Solubilité du D4 d'après Hobson (1995) et Hobson et Silberhorn (1995), moins de 0,033 mg / L pour des eaux salées.

Pour D5 la solubilité est de 0,017 mg / L d'après Varprath *et al.* (1996).

† Ces données ont été fournies par les gestionnaires des STEP.

Tableau 41 : Production de biogaz théorique des boues des STEP 1 et 2 et corrélation avec les teneurs en COVSi mesurées par stripping en laboratoire.

	<i>STEP 1</i>	<i>STEP 2</i>
Teneurs en MV avant et après digestion (g/L)	50/15 g/L	35/25 g/L
Rendement de digestion	60 % MV éliminées	30 % MV éliminées
Production de biogaz théorique	0,02 m ³ biogaz/L de boues brutes (siccité = 10 %)	0,0065 m ³ biogaz/L de boues brutes (siccité = 10 %)
<i>Teneurs en COVSi moyenne mesurée dans le biogaz</i>	<i>< 5mg Si/Nm³</i>	
<i>Teneurs en Si organique dans les boues par stripping</i>	<i>8 mg Si/kg MS (35°C)</i> <i>13 mg Si/kg MS (55°C)</i>	<i><0,5 mg S/kg MS (35°C)</i> <i><1 mg S/kg MS (55°C)</i>
<i>Teneurs en COVSi si l'ensemble du Si adsorbé dans les boues étaient entraînés avec le biogaz</i>	<i>40 à 65 mg Si/Nm³</i>	<i>< 13 mg Si/Nm³</i>

Si l'ensemble du Si adsorbé sur les boues était entraîné avec les biogaz théoriquement produits par celles-ci, il ressort clairement que **les teneurs en COVSi des biogaz seraient largement supérieures à celles mesurées sur le terrain :**

- 2 à 3 fois plus élevées dans le biogaz de la STEP 2.
- Environ 10 fois supérieures dans le biogaz de la STEP 1.

Ces estimations comparatives confirment les précédents résultats sur les teneurs en COVSi dans les biogaz. C'est à nouveau la STEP 1 dont les boues sont les plus chargées en composés « extractibles » du Si. Il faut tout de même rappeler que l'ensemble des résultats et estimations sont des valeurs par défaut compte-tenu de leur mode d'obtention.

Néanmoins, ces résultats comparatifs autorisent quelques commentaires :

- De façon logique, l'origine des eaux usées entrantes (donc des silicones contenus...) est un facteur d'influence sur la qualité et la quantité des COVSi présents dans les biogaz et les boues.
- De même, les modes de traitements mis en œuvre à la STEP conditionnent la quantité de COVSi qui entrent effectivement dans le digesteur, mais aussi la nature bio-physico-chimique des boues. Ce dernier point est directement lié à la capacité d'absorption des boues vis-à-vis des COVSi.

D'un point de vue plus global, c'est encore l'analyse des composés organiques du silicium qui est le facteur limitant.

Pour permettre de mieux comprendre l'influence réelle des différents paramètres cités, une étude beaucoup plus large et ciblée devra nécessairement être mise en œuvre sur un nombre de STEP et de réseaux d'assainissement conséquents.

2.1.3. Teneurs en COVSi des Boues de la STEP 1 avant et après digestion

Les boues de la STEP 1 présentent des teneurs en Si « volatil » plus importantes que celles de la STEP 2, de ce fait il a été décidé de comparer les teneurs en COVSi avant et après digestion des boues de la STEP 1.

La figure suivante illustre ces résultats.

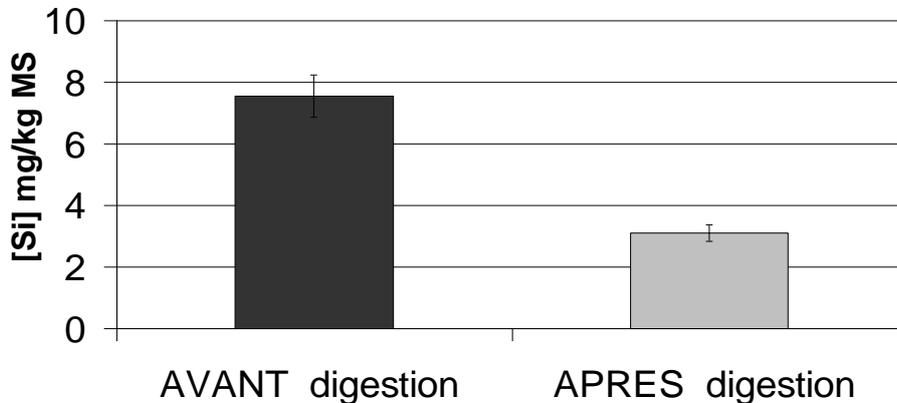


Figure 102 : Teneurs en Si (mg/kg MS) pour les boues de STEP 1 avant et après digestion, à 35°C.

Avant et après digestion, les quantités de Si dans les boues sont différentes. Ces résultats peuvent sembler logiques. Durant la digestion, les COVSi se sont volatilisés avec le biogaz. Toutefois, le bilan matière relatif aux COVSi n'est pas très satisfaisant, surtout si la perte de matière due à la méthanisation est considérée.

Par rapport aux boues entrantes, les boues digérées ont subi certaines évolutions : diminution de la matière organique, réduction des teneurs en matières volatiles, colloïdales et hydrophiles... Ces changements physico-chimiques ainsi que les évolutions biologiques qui se sont opérés lors de la digestion pourraient expliquer que les COVSi soient beaucoup plus difficiles à désorber dans ces conditions et donc que leur teneur soit sous-estimée dans les boues digérées.

Ce type d'expérimentation s'avère prometteur. Il pourra être approfondi, mais il doit être accompagné d'une méthodologie rigoureuse, depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse au laboratoire.

2.2. Bilan synthétique des analyses du Si dans les boues de STEP

La méthode d'extraction et d'analyse des COVSi dans les boues développée au laboratoire présente nombre d'avantages :

- Elle est facile à mettre en œuvre et à reproduire.
- Elle assure une extraction, par stripping, seulement des composés volatils du Si.
- Les mesures ICP permettent d'avoir des teneurs en Si globales, fiables et reproductibles.

Comparativement, la méthode développée par Dewil *et al.* (2007) est plus coûteuse et semble moins représentative du contenu réel en COVSi des boues. En effet, les méthodes basées sur la détection des composés siliciés par CPG-FID sont sélectives alors que la méthode qui vient d'être présentée offre une teneur globale en "Si" volatil.

Ensuite, comme pour l'analyse des biogaz de STEP, celle des boues mériterait de nombreux réplicats sur des lots différents afin de constituer une base de données plus complète. Il semblerait également opportun de mettre au point une méthodologie pour s'assurer de l'homogénéité des boues. Il est ressorti de ce premier travail que les analyses doivent être réalisées sur des boues "fraîches", car les composés siliciés ne sont sans doute pas stables. Une attention particulière devrait donc être apportée aux conditions de stockage de ces échantillons lors de futurs essais.

Pour finir, les résultats qui viennent d'être décrits indiquent que la qualité des boues est très différente d'une STEP à l'autre en termes de teneurs en composés siliciés. Ces différences sont le fait, entre autres, des traitements mis en place à la STEP et de la nature des eaux usées traitées. Enfin, la longueur et la géométrie du réseau d'acheminement des eaux usées a sans doute une importance dans la volatilisation et/ou l'adsorption des composés siliciés avant l'arrivée à la STEP.

Ces premiers résultats sont les prémisses de futures études de plus grande envergure pour interpréter les différences *intra* et *inter* STEP en considérant au minimum les paramètres suivants : types de réseau d'assainissement, nature des eaux entrantes, modes de traitement des eaux et mode de fonctionnement des digesteurs (température, brassage...).

IV. BILAN...

L'analyse des COVSi que ce soit dans les biogaz ou dans des boues de STEP s'est avérée complexe. Tout d'abord, il ressort clairement que la recherche discriminante de composés volatils du Si est utopique. Elle conduit à une sous-estimation de la teneur globale en silicium, tout particulièrement dans les biogaz d'ISDND. La GC-MS qui est la méthode actuellement utilisée n'est pas adaptée pour une analyse complète de ces biogaz. Par contre, elle permet de quantifier les teneurs des neuf composés recherchés, ce qui apporte tout de même des informations intéressantes et complémentaires.

L'analyse élémentaire du Si total est beaucoup plus intéressante. Elle permet au gestionnaire de connaître de façon simple et peu coûteuse la qualité de son biogaz en termes de silicium total.

D'un point de vue pratique, cette méthode permet un échantillonnage plus représentatif et simple à mettre en œuvre sur le terrain. Elle peut être facilement réalisée sur site par des techniciens préalablement formés. La manipulation des échantillons liquides est plus simple que dans le cas de la GC-MS où des poches de biogaz doivent être transportées. Le niveau d'optimisation du kit permet à ce jour d'envisager des analyses de COVSi en routine par cette méthode en ISDND. Pour les biogaz de STEP, une optimisation de la nature des solutions absorbantes ou des temps de contact pourra être envisagée.

Pour conclure, la figure suivante résume l'ensemble des analyses réalisées par GC-MS (méthode classique) et par la méthode LGCIE. Elle met en relief les recommandations des motoristes* vis-à-vis de la présence de Si dans les biogaz.

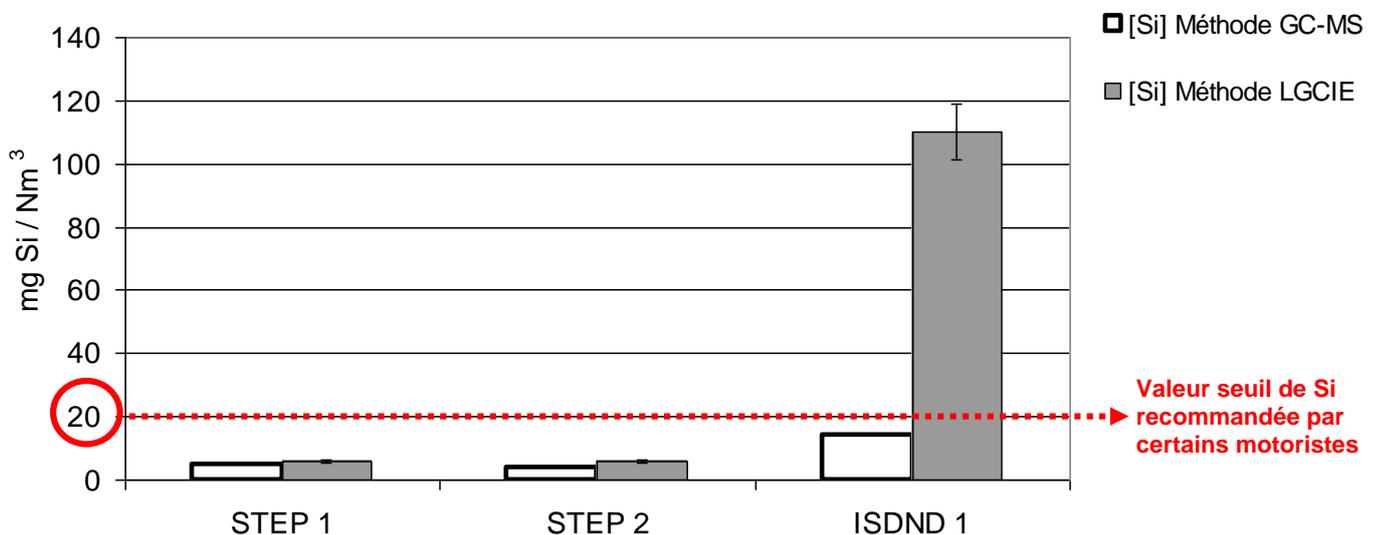


Figure 103 : Teneurs en COVSi (mg Si/Nm³) dans les biogaz des STEP 1, 2 et de l'ISDND 1 par les méthodes GC-MS et LGCIE comparées à la valeur seuil moyenne de Si recommandée par certains motoristes.

* 20 mg de Si / Nm³ ont été choisis arbitrairement. En effet, les recommandations des motoristes sont très diversifiées et peu claires (Cf. Synthèse bibliographie). La valeur seuil de Si représentée sur le schéma est le résultat d'une moyenne de l'ensemble des données de plusieurs motoristes

En ISDND, les teneurs en COVSi des biogaz imposent un traitement performant pour que la mise en place de la valorisation du biogaz soit techniquement et économiquement durable. Le croisement des résultats obtenus permet de considérer les silanols comme les composés majoritaires des biogaz d'ISDND.

Par contre, les résultats en STEP soulèvent de nombreux questionnements. Les teneurs en COVSi dans les biogaz sont très faibles par rapport aux biogaz d'ISDND. Elles laissent supposer qu'il n'y a aucun problème associé à la présence de COVSi lors de la valorisation des biogaz de digesteurs de boues de STEP. Pourtant, des problèmes en STEP ont souvent été rapportés. D'ailleurs des analyses de dépôts dans les chaudières de la STEP 1 ont confirmé la présence de silicium. A l'avenir les seuils instaurés par les motoristes devraient être reconsidérés. Les moyens analytiques qui viennent d'être décrits pourraient être une précieuse aide à ce sujet, après de nouveaux essais d'optimisation.

De plus en STEP, les quantités de Si extraites des boues démontrent qu'une grande partie des Composés Organiques Volatils du Si est fortement adsorbée sur celles-ci. Il semble que ces composés soient difficilement entraînés avec le biogaz dans les conditions mésophiles de gestion des digesteurs. Il peut tout à fait être envisagé que des modifications dans la gestion des boues thermophiles entraînent une plus forte mobilisation de ces composés et donc que les biogaz résultant en subissent les conséquences.

Les traitements épuratoires ne sont actuellement pas optimisés dans la mesure où les moyens analytiques ne permettent pas d'évaluer correctement leur efficacité. La méthode brevetée au LGCIE peut permettre de franchir une étape importante vers la mise au point de ces méthodes de traitements des COVSi dans les biogaz.

Les silicones dans les produits de consommation et dans les procédés industriels sont à l'origine des COVSi dans le biogaz. C'est pourquoi, nous allons à présent nous intéresser à la façon dont ils sont consommés pour mieux appréhender leur fin de vie, en particulier sous forme de COVSi dans les biogaz.

Chapitre 4 :
Production,
Consommation
&
Fin de vie des silicones

«Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas.»

[Léonard de Vinci] - Extrait des Carnets

CHAPITRE 4 : PRODUCTION, CONSOMMATION ET FIN DE VIE DES SILICONES

Sommaire



I.	Préambule	- 175 -
II.	Les silicones : la base de l'enquête	- 176 -
	1. Présentation	- 176 -
	2. Les silicones de base	- 178 -
	2.1. Les silicones fluides	- 178 -
	2.2. Les résines de silicone	- 179 -
	2.3. Les élastomères de silicone	- 180 -
III.	Le marché des silicones : une vision globale	- 182 -
	1. Les regroupements d'industriels	- 182 -
	2. Les producteurs de silicone	- 182 -
	2.1. Dow Corning : leader incontesté...	- 182 -
	2.2. Momentive Performance Materials	- 183 -
	2.3. BlueStar Silicones	- 183 -
	2.4. Shin-Etsu	- 183 -
	3. La production : quelques chiffres...	- 184 -
	3.1. Echelle mondiale	- 184 -
	3.2. Echelle Européenne	- 185 -
IV.	Etat des lieux de la consommation des silicones de base	- 186 -
	1. Généralités	- 186 -
	1.1. Une croissance constante	- 186 -
	1.2. Répartition de la consommation	- 187 -
	2. Estimation de la répartition des silicones par secteur d'utilisation et de consommation	- 190 -
	2.1. Construction/bâtiment	- 191 -
	2.2. Automobile	- 192 -
	2.3. Applications textiles	- 193 -
	2.4. Les revêtements papiers	- 193 -

2.5.	Cosmétiques : Soin et hygiène du corps	- 193 -
2.6.	Applications médicales	- 194 -
2.7.	Electricité / Electronique	- 195 -
2.8.	Les détergents et les produits ménagers	- 195 -
2.9.	Fluides lubrifiants	- 195 -
3.	Détails de la consommation des silicones	- 196 -
4.	Le cas particulier des siloxanes cycliques volatils	- 199 -
IV	Fin de vie des silicones	- 200 -
1.	Démarche	- 200 -
2.	Résultats de l'étude	- 203 -
3.	Etude comparative	- 205 -
3.1.	Données américaines	- 205 -
3.2.	Réflexions / comparaison	- 206 -
VI	Bilan et Perspectives	- 207 -

I. **PREAMBULE**

Ce chapitre pourrait sembler incongru dans le cadre d'une étude scientifique. Cependant, il s'est rapidement imposé comme une nécessité au fil de ces travaux, dans un souci de compréhension et de précision sur la consommation de silicones.

Les investigations menées, doivent nous permettre de disposer d'une vision globale du marché actuel des silicones et de celui qui se dessine dans les années à venir. *In fine*, cela devrait conduire à une estimation, « la plus pertinente possible », de la présence des composés organiques siliciés* dans nos déchets.

Dans un premier temps, nous avons répertorié l'ensemble des acteurs du marché des silicones dans le monde. Quelques entreprises régissent ce secteur économique. Leurs intérêts sont coordonnés par quatre syndicats. Ces premiers éléments permettent ainsi de resituer le contexte dans lequel s'inscrit cette étude, ainsi que les enjeux afférents au marché des silicones, qui pèse près de 10 milliards de dollars.

Les silicones ont été séparés en trois catégories, qui sont principalement fonction de leurs caractéristiques et propriétés physico-chimiques. Cette étape est un préalable nécessaire pour déterminer la façon dont les silicones sont consommés. Parallèlement, afin d'estimer les flux de déchets contenant des silicones par filières de traitement, des données chiffrées ont été recueillies. Dès à présent, il est nécessaire de préciser qu'il s'agit de données difficiles à réunir. De ce fait, les choix et les estimations qui ont été réalisés seront notifiés tout au long de ce travail. Les données proviennent principalement, du Comité Européen des Silicones (CES) et de rapports d'études provenant de deux pays nordiques, la Suède et le Danemark.

Ainsi, bien que les chiffres présentés ne soient pas toujours cohérents entre eux (selon l'origine, l'année...), l'étude a permis d'estimer la façon dont les silicones se répartissent dans les différentes filières d'élimination des déchets (liquides et solides) et leurs impacts futurs sur la filière de valorisation des biogaz.

Il est également important de noter que ces travaux ne sont pas une revue bibliographique des composés existants mais bien une " enquête " visant à prédire la fin de vie des déchets contenant des silicones. Ce travail concerne principalement la consommation française.

Il ne s'agit que des prémisses d'études beaucoup plus larges, qui pourraient être réalisées en collaboration avec les principaux producteurs de silicones.

* silicium qui provient uniquement de la présence des polymères de silicones dans les produits de consommation courante et industrielle.

II. LES SILICONES : LA BASE DE L'ENQUETE

1. Présentation

Nous ne pouvons pas, dans le cadre de cette enquête, nous appuyer sur la classification basée sur les caractéristiques chimiques des siloxanes, mise en avant lors de la synthèse bibliographique. En effet, il semble présomptueux de vouloir par la suite déterminer, pour chaque composé chimique (linéaire, cyclique, hydroxylé, *etc.*), son devenir dans nos déchets. Pour cette enquête, nous avons décidé de privilégier les formes de base des silicones.

Avant de commencer, il est impératif de détenir quelques informations « macroscopiques » pour mieux comprendre le travail qui a été engagé.

La Figure 104 résume de façon simplifiée le cheminement qui conduit du *silicium* aux *silicones de base* puis aux *produits finis* contenant des silicones qui sont consommés puis éliminés.

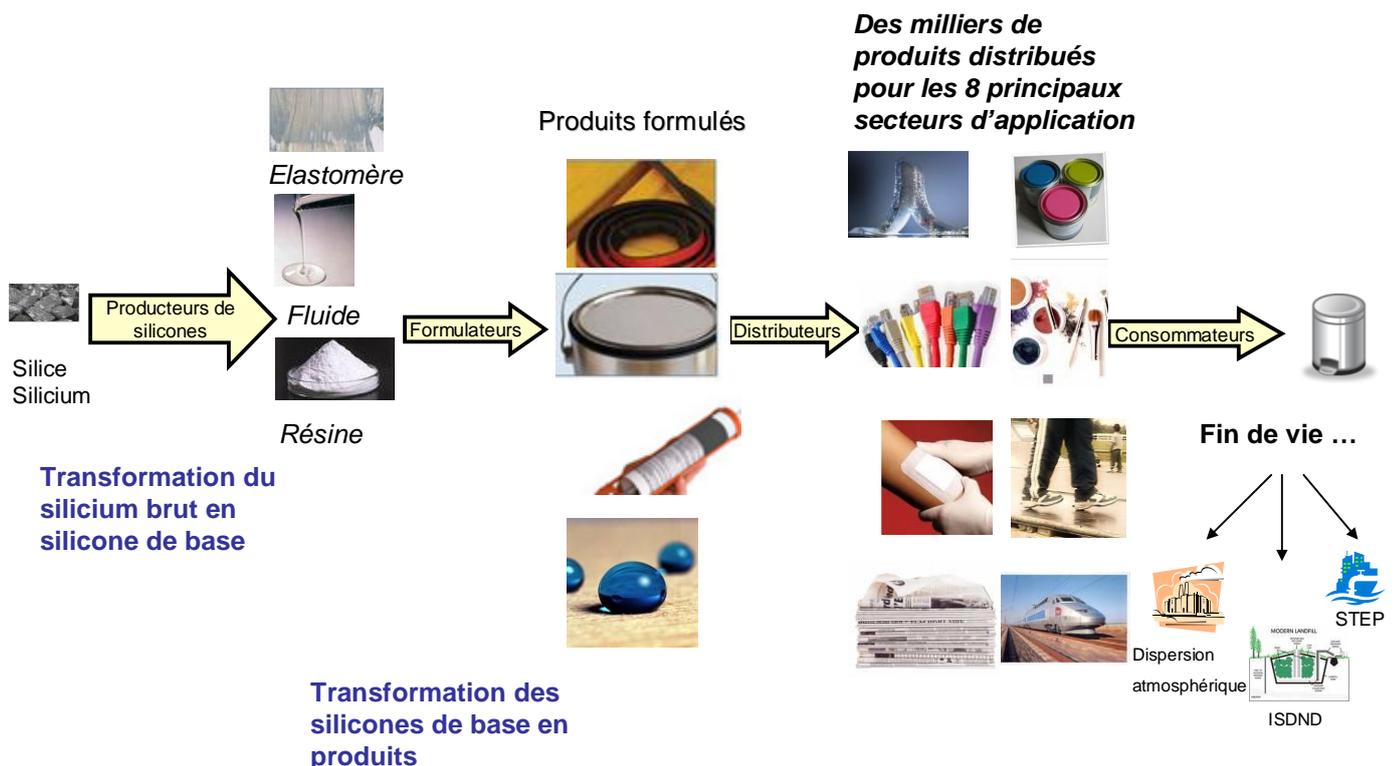


Figure 104 : « Cycle de vie des silicones » : du silicium aux silicones de base, aux produits finis et à leur élimination.

Ces silicones de base entrent dans la production d'un grand nombre de produits "finis" utilisés dans des secteurs d'utilisation très variés que nous nous attacherons à décrire par la suite. Il nous sera nécessaire de

bien comprendre vers quels secteurs se dirigent chaque type de silicones afin d'identifier par la suite la façon dont il sera éliminé.

Afin d'illustrer ce propos, la répartition des industries engagées dans l'industrie des silicones est instructive. Au niveau mondial, d'après le **CES**, il existe principalement quatre producteurs de silicones de base : **Dow Corning**, **BlueStar Silicones**, **Momentive Performance Materials** et **Shin Etsu**. Ensuite, il existe plus de **12 300 formulseurs** et **distributeurs** de produits finis. **85 200 entreprises commercialisent** des produits contenant des silicones. Enfin, plus de **145 800 entreprises** participent **indirectement** à ce domaine économique.

A présent, nous allons nous attacher à décrire ce que ce sont **les silicones de base** qui constituent le cœur de cette étude. Cette partie a été réalisée méthodiquement avec toutes les ressources disponibles, principalement celles fournies par le **CES**. Les silicones de base qui vont être considérés* sont :

- ☞ **les fluides ;**
- ☞ **les résines ;**
- ☞ **les élastomères.**

* Ces trois catégories de matériaux sont obtenues en fonction de la longueur du squelette Si-O, du nombre et de la nature des groupements organiques attachés à l'atome de silicium et au degré de maillage du polymère.

2. Les silicones de base

2.1. Les silicones fluides

Les silicones fluides sont majoritairement composés de PDMS linéaires. Leur viscosité dépend principalement de la longueur de leurs chaînes. Les fluides de silicone ont généralement un $n > 4000^*$ [Ullmann '03]. Ils sont plus performants que les fluides organiques communément rencontrés. En effet, ils ont des propriétés diélectriques plus intéressantes, une très forte résistance aux UVs, une inertie physiologique, des performances à basse température et une stabilité thermique aux hautes températures, leur viscosité reste constante dans de très larges plages de températures.

Par rapport aux autres huiles, leurs qualités sont indéniables. Leurs caractéristiques sont facilement modifiées en changeant les groupements réactifs qui les composent. D'autre part, ces huiles sont reconnues pour leurs pouvoirs d'étalement, leurs propriétés anti-moussantes, *etc.*

Pour toutes ces caractéristiques, ils sont largement commercialisés et par conséquent, ils se retrouvent dans un grand nombre de produits de consommation. Ils sont principalement commercialisés sous trois formes : émulsions, graisses et composés semi-solides.

Les données fournies par le CES permettent d'avoir une idée de la répartition des fluides de silicone en fonction des principaux secteurs d'application dans lesquels ils s'illustrent (Figure 105).

* Pour rappel n correspond au nombre d'unités siloxanes qui composent les PDMS.

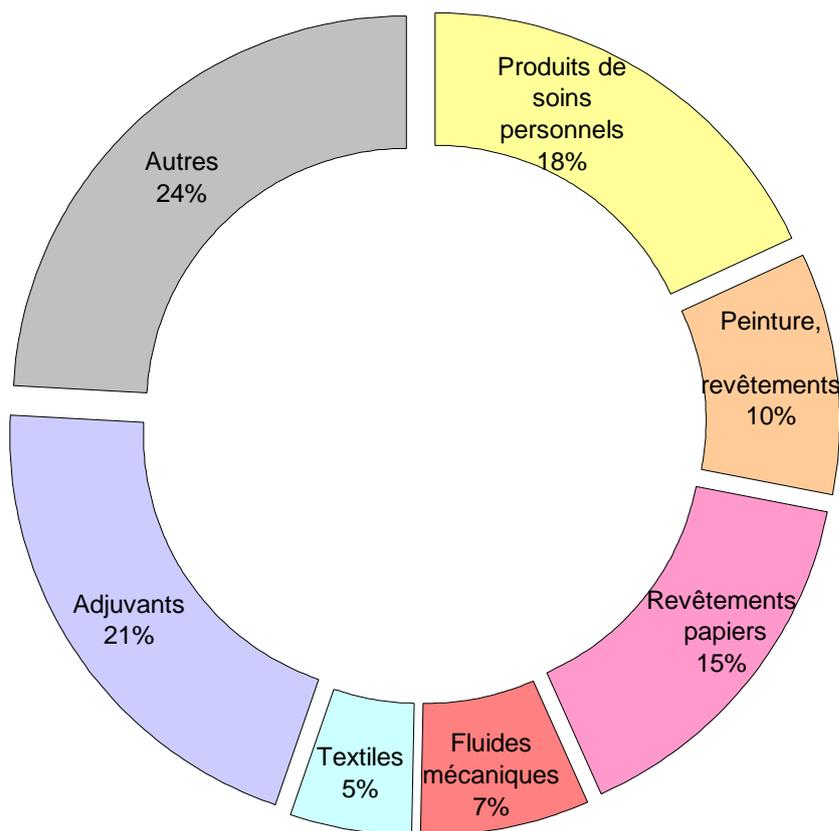


Figure 105 : Répartition des fluides de silicone en Europe par secteurs d'utilisation [d'après le CES].

Ils sont principalement utilisés dans les adjuvants de process et dans les fluides cosmétiques. Les revêtements papiers font également appel à ce type de polymères. Les autres catégories faisant usage des silicones fluides sont les peintures, les fluides mécaniques et les textiles.

Afin de relier cette partie à la description établie lors de la synthèse bibliographique, il peut être noté que les polymères linéaires ou faiblement ramifiés sont les principaux représentants de cette famille de matériaux.

2.2. Les résines de silicone

Les résines sont caractérisées par un haut degré de branchement et de réticulation. Il s'agit de polymères très diversifiés dont les formes sont qualifiées de polydispersées. Différentes formes de résines existent dont les résines T qui sont composées de silsesquioxanes*. Le marché des résines est moins étendu que celui des fluides et des élastomères. Ces produits sont principalement présents dans les formulations des peintures et des revêtements dans le bâtiment.

* Cf Partie 2 §2 de la synthèse bibliographique.

2.3. Les élastomères de silicone

Les élastomères sont le résultat de la création de nœuds de réticulation au sein des silicones fluides. Des adjuvants de réticulation de différentes natures permettent d'aboutir à ce résultat. Les siloxanes utilisés pour la synthèse des élastomères sont la plupart du temps des composés linéaires de masses molaires élevées. Par conséquent, ils sont très peu volatils. Les chaînes sont souvent fonctionnalisées par des groupements vinyloxy ou hydroxyloxy.

Ces élastomères ne comprennent pas que du silicium ou des groupements alkyles. Les autres additifs pouvant rentrer dans leur composition sont principalement :

- Des agents de réticulation*.
- Des renforts pour améliorer la faible résistance à la traction des silicones†.
- Des additifs améliorant la résistance au feu‡.
- Des additifs améliorant la conductivité électrique et thermique§.
- Des pigments...

Dans le domaine des élastomères de silicones, les principales méthodes de préparation employées sont : la vulcanisation à température ambiante (RTV1** et RTV2), la vulcanisation à haute température (EVC†† et LSR‡‡). Les caractéristiques de ces élastomères sont nettement supérieures à celles des élastomères non siliconés. Ils sont de très bons isolants électriques ; ils résistent aux agressions extérieures comme l'humidité, les UV, l'ozone ; ils sont inertes et faiblement toxiques [Schorsch '93].

Bien qu'ils soient particulièrement connus pour leurs utilisations en tant que joints dans le bâtiment, ils sont également employés dans les domaines du textile, des peintures et des revêtements.

La Figure 106 provient de données collectées par le CES. Elle fait ressortir la diversité d'utilisation des élastomères de silicone dans les dix principaux secteurs de leur utilisation.

* Les peroxydes notamment le peroxyde de benzoyle, peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyloxy, t-butyl perbenzoate.

† Ajout de silices.

‡ Tri hydrate d'aluminium, composés zinciques.

§ Noir de carbone, oxyde ferrique.

** RTV : Room Temperature Vulcanisation = Vulcanisation à température ambiante.

†† EVC : Elastomères Vulcanisables à Chaud.

‡‡ LSR : Liquid Silicone Rubber = Joints silicones liquides.

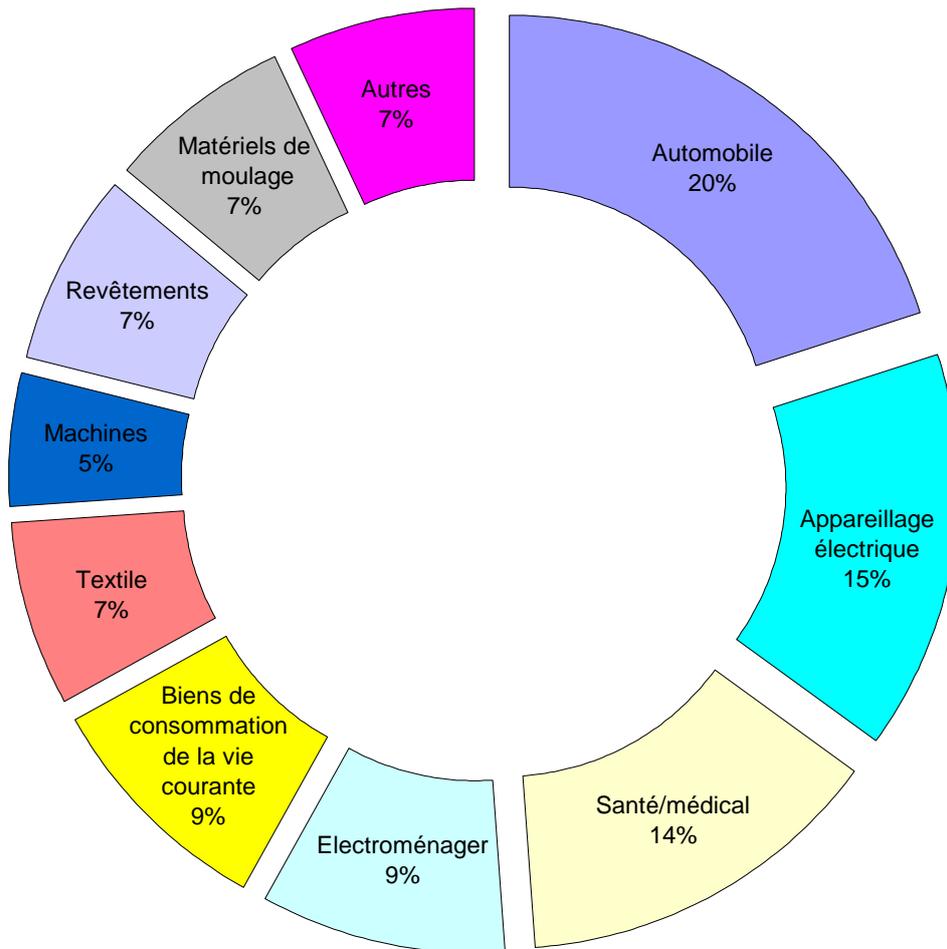


Figure 106: Répartition de la consommation des élastomères de silicone par secteur d'activité en Europe [d'après le CES].

Le secteur automobile est, *a priori*, le plus gros consommateur d'élastomères de silicone. Ensuite, par ordre décroissant d'utilisation nous avons les appareillages électriques, le domaine médical, l'électroménager et les biens de consommation courante. Enfin le textile, les revêtements en tout genre, les matériels de moulage et les procédés industriels utilisent à des degrés divers des élastomères de silicone.

Ce point sur les silicones de base servira de référence pour la suite de ces travaux. L'élaboration des scénarii, concernant la dégradation des produits siliconés et leurs présences dans les différentes filières d'élimination des déchets, s'appuiera sur ce découpage.

III. LE MARCHÉ DES SILICONES : UNE VISION GLOBALE

Cette partie est dédiée à une brève description du contexte économique global dans lequel s'inscrivent ces investigations. Les principaux acteurs impliqués dans l'industrie des silicones ont été recensés.

Les acteurs engagés dans le domaine sont nombreux : les syndicats qui administrent cette industrie, les producteurs de silicones, les formulateurs de produits finis* et *in fine* les consommateurs.

1. Les regroupements d'industriels

Il existe trois regroupements[†] d'industriels du silicone. L'importance de ce secteur industriel a motivé leur création. En Europe, l'industrie des silicones est représentée par le **CES**[‡] (Centre Européen des Silicones). Aux USA, le **SEHSC** (The Silicones Environmental, Health and Safety Council of North America) est le syndicat des producteurs de silicones. Enfin, le **SIAJ** (Silicone Industry Association of Japan) est le regroupement japonais.

Les échanges entre eux sont permanents. Les activités globales de chacune de ces associations sont coordonnées par le **GSC** (Global Silicones Council). Il s'agit d'une organisation internationale qui a été créée en 1993. Elle s'assure de la sécurité des produits contenant des silicones. Cette association permet l'organisation de nombreux événements dans le monde.

2. Les producteurs de silicone

Quatre compagnies représentent à elles seules plus de 80 % du marché mondial des silicones. Il s'agit de Dow Corning, Momentive Performance Materials[§], BluStar et Shin-Etsu.

Ce nombre restreint d'industriels est le résultat de nombreuses opérations de fusion entre firmes dans le domaine.

2.1. Dow Corning : leader incontesté...

Dow Corning est une entreprise multinationale, leader mondial incontesté des producteurs de silicones dans le monde. Elle a été fondée en 1943 sous la forme d'une joint-venture entre Corning Glass Works et Dow Chemical Company. La nouvelle entreprise fut formée dans l'optique d'exploiter les propriétés des

* Leur rôle est très important, cependant ils sont trop nombreux pour être recensés et de ce fait ils n'ont pas pu être contactés.

† En quelque sorte des « syndicats ».

‡ Le CES est une branche du CEFIC, le comité européen des industries chimiques.

§ Auparavant, General Electric's Advanced Materials business.

composés du silicium organique. Les premiers produits développés furent des lubrifiants simples à base de silicone pour l'industrie aéronautique et électrique.

Le siège du groupe se trouve à Midland dans le Michigan et emploie environ 8 000 personnes dans le monde. L'entreprise fournit à 25 000 clients, répartis sur tout le globe, plus de 7 000 produits à base de silicone. Plus de la moitié du chiffre d'affaire annuel de Dow Corning est réalisé en dehors des Etats-Unis. Ses clients sont actifs dans des secteurs très variés allant des cosmétiques aux produits d'entretien, en passant par l'électronique, le textile, le secteur automobile, la construction et le papier.

En 2003, Wacker* Silicone s'est associé à Dow Corning, renforçant ainsi leur suprématie mondiale au niveau de la production des silicones.

2.2. Momentive Performance Materials

Momentive Performance Materials Inc. est une société offrant des solutions de haute technologie aux marchés des silicones, du quartz et de la céramique. Elle est présente à l'échelle internationale. Elle possède une large gamme de produits, ainsi que des capacités de recherche et de développement à la pointe de l'industrie. La société est le résultat d'une fusion entre de nombreuses firmes. En Décembre 2000, Momentive Performance Materials est née de la vente de GE Advanced Materials au fond américain Apollo Management (New-York). Dans les faits, il s'agit du deuxième plus gros producteur de silicones et de dérivés siliconés au monde.

2.3. BlueStar Silicones

En 2007, Bluestar® a repris l'activité silicone de Rhodia. La nouvelle entité créée s'appelle Bluestar Silicones®. Le siège social est basé à Hong-Kong alors que le siège opérationnel est à Lyon. En France, 1 200 personnes travaillent sur trois sites de production : Saint-Fons (Rhône), Roussillon (Isère), Roches-de-Condrieu (Isère) et dans le centre de recherche basé à Lyon. Pour l'instant, peu de données concernant Bluestar Silicones sont accessibles.

2.4. Shin-Etsu

La firme Shin-Etsu assure la plus importante production de silicone au Japon, depuis 1953. Shin-Etsu commercialise plus de 4 000 produits siliconés différents. Le chiffre d'affaire de la section silicone de cette entreprise a eu tendance à augmenter lors de ces dernières années.

* A l'origine, le Consortium elektrochemische Industrie (GmbH) a été fondé en 1903 mais la branche silicone de Wacker n'a démarré qu'après la seconde guerre mondiale, en 1947. La Wacker Silicones Corporation, Adrian/Michigan, aux USA a par la suite été développée. En 1998 l'activité de Hüls Group à Nünchritz, Saxony a été rachetée. En 1999, la Wacker Asahikasei Silicone débute, elle est le résultat d'une joint-venture avec Asahi Chemical Industry (Japon).

3. La production : quelques chiffres...

La production des silicones de base va, à présent, être examinée au travers des données disponibles.

Il est nécessaire d'être conscient que ces chiffres bruts sont extrêmement complexes à exploiter. La production d'un pays ou d'un continent ne reflète pas précisément sa consommation à proprement parlé, ni *in fine* les quantités de silicones drainées vers chaque type de filière d'élimination de déchets.

3.1. Echelle mondiale

En 2005, d'après un rapport de *SRI consulting** le marché global des silicones a été évalué à près de 9 milliards de dollars. Une augmentation significative a été notée par rapport à l'année 2002 ; le marché était alors estimé à 7,3 milliards de dollars.

En 2002, la production mondiale des silicones de base se répartissaient de la façon suivante : 33 % en Europe de l'Ouest, 34 % en Amérique du Nord et 28 % en Asie (Figure 107).

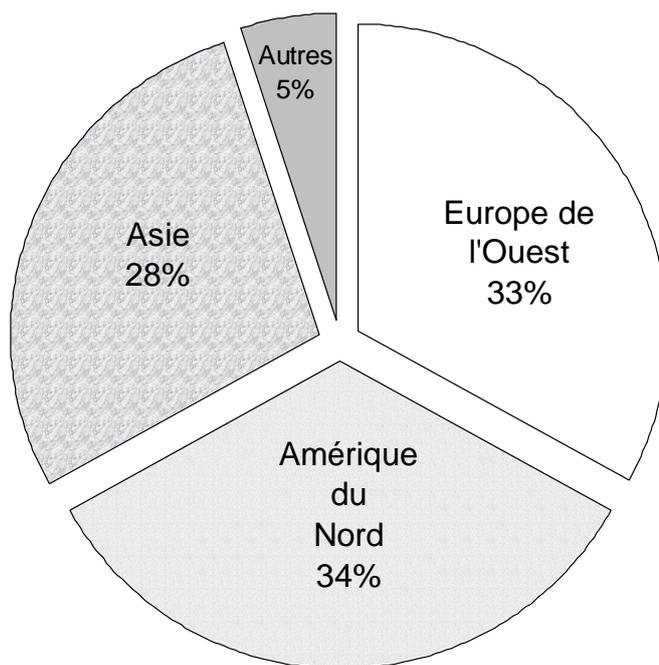


Figure 107: Répartition de la production globale de silicones par continent en 2002 (données CES).

A priori la répartition de la production semble équitable entre les continents asiatiques, européens et américains. En termes de consommation, nous verrons dans le paragraphe IV.1.2 qu'elle est beaucoup plus déséquilibrée. La majeure partie de la production serait consommée en Europe et en Amérique du Nord. Dans les années à venir il est envisageable que cette tendance s'inverse...

* Ce rapport est disponible sur internet (<http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/583.0100/>) au prix de 2000 \$. Le résumé et quelques figures dont nous nous sommes servis sont disponibles gratuitement.

3.2. Echelle Européenne

Afin d'avoir une vue générale au niveau européen, des données ont été recherchées pays par pays. Nous nous sommes basés sur les données de l'organisme Eurostat, disponibles sur son site internet*. Eurostat répertorie l'évolution de la production de certaines matières premières. Les données disponibles sur les silicones ne sont pas nombreuses†, elles concernent principalement les produits manufacturés à base de silicone des années 1997 à 2006. Ces quelques données permettent de mettre en avant l'augmentation constante de la production de silicones en Europe.

L'insuffisance de chiffres exclut la possibilité de réaliser un état des lieux précis. Cela dit, ces données macroscopiques ne sont pas fondamentales pour satisfaire l'objectif que nous nous sommes fixés de répartition des déchets siliconés.

Certaines informations chiffrées provenant du CES permettent d'avoir une idée globale du marché des silicones en Europe. En 2007, ce secteur draine plus de 7 500 emplois directs chez les quatre principaux producteurs de silicones en Europe, plus de 139 000 emplois pour les compagnies en aval et plus d'un million pour l'ensemble.

La production européenne de silicone s'est élevée à environ **500 000 tonnes** en 2007. En termes financiers, les produits de base représentent environ 2 milliards d'euros et les produits finis (contenant ces silicones) plus de 60 milliards d'euros.

Ces premières informations nous ont permis de faire un état des lieux des acteurs du marché des silicones. Le marché mondial des silicones est dominé par un leader incontesté, suivi de quelques challengers.

Globalement, il ressort que les productions mondiale et européenne génèrent des milliards de dollars, ce qui en fait une industrie de poids.

Les développements qui suivent vont traiter de la consommation des silicones à proprement parlé. Devant le manque d'informations chiffrées fiables et l'impossibilité d'accéder à certaines bases de données, la suite de ce travail sera principalement développée à partir de trois documents de synthèse‡.

* Eurostat est l'office statistique des communautés européennes, basé au Luxembourg. Il est chargé de fournir des données statistiques fiables au niveau communautaire, de donner aux institutions les indications pour évaluer la situation et prendre des décisions nécessaires au fonctionnement de l'Union Européenne. Un ensemble de données est disponible sur le site internet Eurostat : ec.europa.eu/eurostat.

† En effet, une grande partie des données sont confidentielles.

‡ Les rapports : 1) socio économique du CES, 2) Danois, 3) Suédois.

IV. ETAT DES LIEUX DE LA CONSOMMATION DES SILICONES DE BASE

Les données acquises précédemment ont permis d'avoir une meilleure connaissance et une vision globale du marché des silicones. Désormais, l'objectif est de préparer la mise en place des scénarii de fin de vie des déchets contenant des silicones à l'échelle Française. Il s'agit d'obtenir une estimation des quantités de silicones consommées par secteur d'activité afin d'envisager par la suite leurs destinations dans les différentes filières d'élimination des déchets.

Le marché des silicones comprend plusieurs milliers de micromarchés, qui dépendent de l'application spécifique des silicones utilisés dans ces domaines. Il n'est donc pas possible d'être exhaustif, seuls les principaux secteurs seront analysés*.

Comme il a été indiqué, nous ne nous intéresserons qu'aux silicones de bases car *in fine*, il n'est pas possible de considérer directement les produits finis lors de notre enquête. En effet, la proportion de silicones dans chaque produit fini varie énormément. Par ailleurs, notre but premier est de pouvoir relier ces données au silicium présent dans les biogaz issus de la dégradation de ces produits en fin de vie.

Dans cette partie, nous développerons également le cas particulier des siloxanes cycliques volatils dont la part commerciale est conséquente et en forte croissance.

1. Généralités

1.1. Une croissance régulière

Entre 1995 et 1998, la consommation de silicones a augmenté d'environ 6 % chaque année (CES rapport socio économique). Depuis, ce taux de croissance n'a pas fléchi. Cette augmentation peut en partie être attribuée au développement des pays asiatiques.

Les avancées technologiques ont également conduit à augmenter plus fortement la demande en silicone dans certains domaines. C'est particulièrement le cas dans le secteur des revêtements « spécifiques » ainsi que dans celui des cosmétiques.

* Les données que nous avons pu obtenir sont assez restreintes et proviennent de différentes sources. Nous nous sommes employés à décrire des données quantitatives, mais il est important de garder à l'esprit qu'il ne s'agit pas de données précises mais souvent d'estimations.

1.2. Répartition de la consommation

1.2.1. Niveau mondial

D'après un rapport Danois, la consommation mondiale de « silicone de base* » s'élevait à environ 0,85 millions de tonnes en 2003 [Will *et al.* '03].

La répartition de la consommation mondiale des silicones en 2006 entre les principales régions du monde est illustrée par la Figure 108.

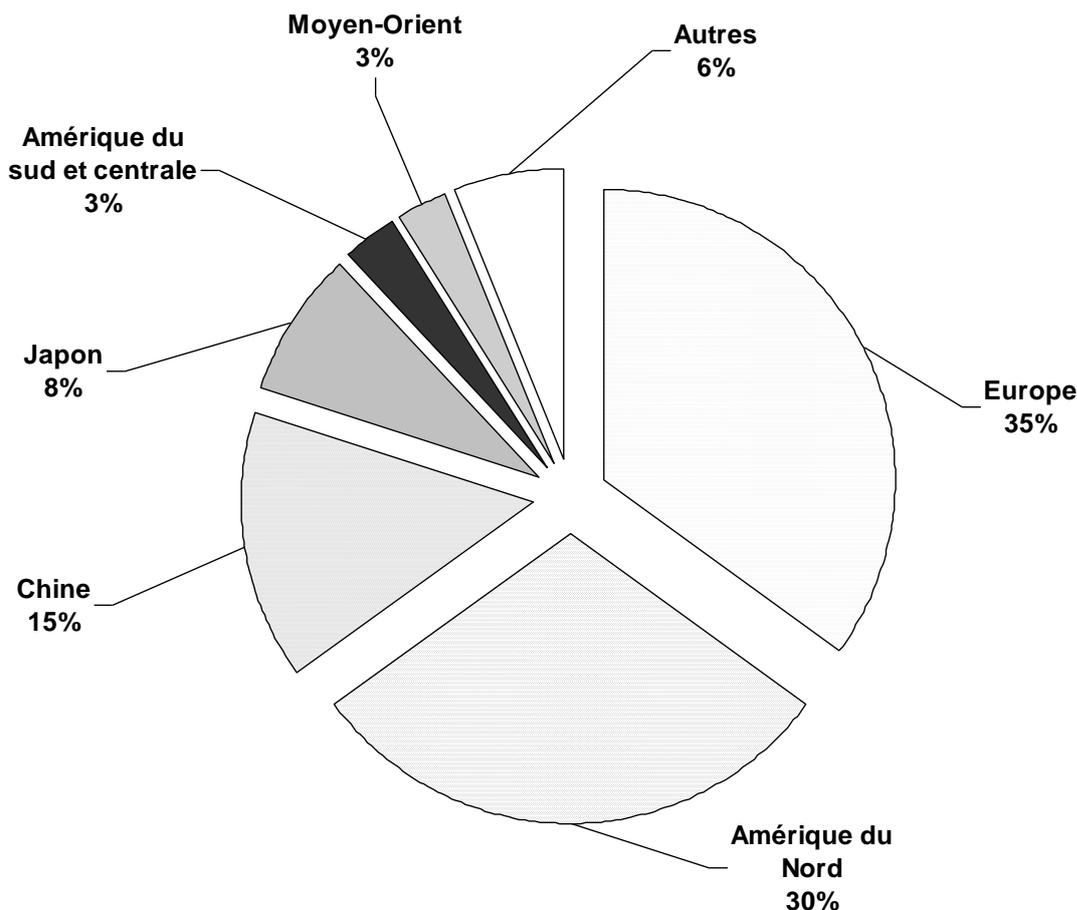


Figure 108: Répartition de la consommation des silicones dans le monde en 2006 (d'après <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/583.0100/silicones>)

L'Europe est le plus grand consommateur de silicones. Les américains du Nord se positionnent en seconde place. Les chinois arrivent en troisième position, puis les japonais, l'Amérique Centrale et le Moyen-Orient.

Il semble tout à fait clair que les pays en voie de développement ne consomment pas les silicones de la même façon que les Européens et les Américains. Par contre, il est intéressant de noter que dans les années à

* Il est impératif d'être vigilant sur la différence entre les silicones de base et les produits contenant ces derniers en des proportions variables.

venir, les pays émergents comme la Chine et l'Inde, tendront sans doute vers une consommation proche de celle des pays développés.

La consommation annuelle de silicones par habitant a été estimée en fonction des données précédentes. Le Tableau 42 résume l'ensemble de ces données.

Tableau 42: Consommation en kg de silicones par an et par habitant (estimation pour l'année 2006):.

	Japon	Amérique du nord	Europe	Chine	Amérique du sud et centrale	Moyen-Orient
Silicones kg / habitant / an	<i>1,2</i>	<i>1,1</i>	<i>0,9</i>	<i>0,2</i>	<i>0,15</i>	<i>0,14</i>

Les silicones sont consommés de façon très différente dans le monde. Le Japon, l'Amérique du nord et l'Europe consomment près d'un kg de silicone par an et par habitant.

Dans le reste du monde cette consommation ne dépasse pas les 0,2 kg de silicone.

Il est désormais avéré que l'industrie asiatique a un poids de plus en plus important sur le marché des silicones. Le rachat de Rhodia par la China National BlueStar* est un exemple remarquable de l'influence chinoise. La part de marché européenne du groupe est d'environ 15 % pour une croissance annuelle de 5 %, alors qu'en Chine la croissance est de 25 %, ce qui laisse présager une part de marché de 30 % à l'avenir.

Cette parenthèse chinoise permet d'établir deux hypothèses. *Primo*, connaissant les capacités de l'industrie chinoise à exporter leur produit, de plus en plus de silicones devraient se retrouver dans nos produits de consommation en provenance d'Asie. *Secondo*, il semble qu'à l'avenir la valorisation des biogaz en Chine soit de plus en plus touchée par le problème de la présence de silicium d'origine « organique » (COVSi).

1.2.2. Niveau Européen

En termes de quantités, la consommation totale de silicone en Europe de l'ouest est estimée à environ **296 000 tonnes**[†] en 2002 [Will *et al.* '03]. Si nous tenons compte des 6% d'augmentation de la consommation de silicones par an depuis 1998, en 2007 cette consommation devrait s'élever en Europe à **397 000 tonnes**. Nous nous appuyons sur ce chiffre lors du découpage des quantités consommées par secteur d'activité en Europe et par extrapolation en France.

* La China National BlueStar emploie plus de 150 000 salariés. Il s'agit d'un groupe public aux activités nombreuses. En 2006 son chiffre d'affaires s'élevait à plus de 10 milliards de dollars. Dès sa création, China National BlueStar a amorcé une stratégie de croissance externe au niveau international pour acquérir des compétences et du savoir-faire.

† Si nous comparons ces chiffres à la production de silicone en Europe il est normal qu'il soit inférieur étant donné que tout le silicone produit en Europe n'est pas consommé *in situ* et que par ailleurs précédemment nous considérions l'Europe de façon large c'est-à-dire Europe de l'ouest et de l'est et que dans le cas présent les chiffres récoltés concernent l'Europe de l'Ouest uniquement.

La Figure 109 permet d'établir la répartition de l'utilisation des silicones en Europe pour les principaux secteurs concernés, définis par le CES en 2007 [CES '08].

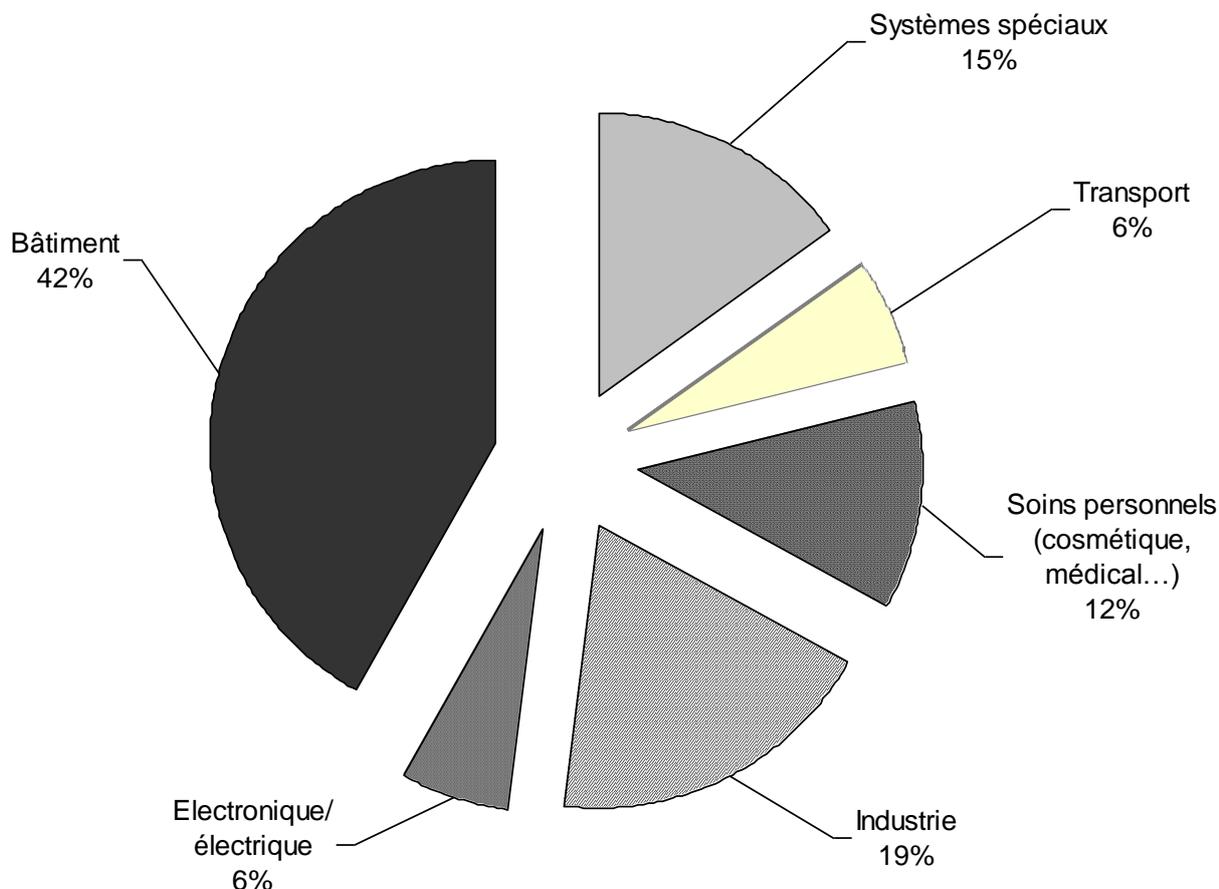


Figure 109: Répartition globale de l'utilisation des silicones par secteur en Europe (Source CES, rapport socio économique 2007, tous les silicones de base confondus).

Les six secteurs décrits par le CES sont dans leur ordre d'importance : le **bâtiment** (conservation, protection, joints...), l'**industrie** (équipements, adjuvants de procédés, plastiques, moules, produits chimiques...), les **systèmes spéciaux** (adhésifs, revêtements, papiers, textiles, cuir...), les **soins personnels** (santé, beauté, nettoyants ménagers...), le **transport** en général et les applications **électriques** et **électroniques**.

Ces données sont très générales. Le manque de précision concernant certaines sous-catégories dans lesquelles les silicones sont utilisés ne nous permettront pas de prédire avec certitude la façon dont ils seront éliminés.

Ce schéma permet de visualiser la façon dont les silicones consommés se répartissent en fin de vie. Il est important de noter que la filière de recyclage des silicones n'est pas développée actuellement. Le détail du transport ainsi que les modes de dégradation des différentes sortes de siloxane seront décrits de façon exhaustive dans le chapitre 5 de synthèse.

Les informations qui suivent permettent de se rendre compte de l'omniprésence du silicone dans la vie quotidienne et *in fine* dans les déchets. Les données retranscrites **en italique** correspondent à l'hypothèse de fin de vie des produits contenant du silicone. Les données **soulignées** correspondent aux principaux types de siloxanes et de silicones de base qui composent les matériaux considérés. Il ne s'agit pas dans ce cas de connaître la composition en PDMS pour pouvoir prédire leurs comportements lors de leur dégradation, dans un massif de déchets par exemple, mais uniquement de déterminer la spécificité moléculaire des composés utilisés pour estimer leur comportement en fin de vie.

2.1. Construction/bâtiment

L'utilisation des silicones dans le secteur du bâtiment est conséquente. Ils sont utilisés principalement pour la réalisation des joints d'étanchéité et dans les revêtements de finition des bâtiments.

2.1.1. Joints silicones

Il s'agit principalement d'**élastomères** de silicones utilisés pour les joints ou les colles dans ce secteur. L'élaboration de ces joints silicone n'est pas uniquement réalisée à partir de polymères de silicone purs, elle nécessite la présence de nombreux adjuvants*. La majeure partie des composés à la base de ces joints silicones sont formés par réaction de polyaddition radicalaire ou de polycondensation.

Les joints utilisés dans le secteur du bâtiment en Europe de l'Ouest sont composés à 75-80 % de silicones [Will *et al.* '03].

En fin de vie, les joints de silicones des bâtiments sont principalement **stockés en décharge de classe II**. Le reste est **incinéré**. Une partie de ces joints peut relarguer des **composés volatils dans l'atmosphère** et une très faible part dans les **eaux usées**.

2.1.2. Peintures et revêtement silicones

Afin de protéger les immeubles contre les agressions atmosphériques, les silicones sont souvent employés. Les silicones dans les peintures et les revêtements confèrent d'excellentes performances contre les agressions extérieures et une longue durée de vie, par exemple la préservation des phares marins avec des

* Les joints silicone de type RTV1 sont typiquement constitués des ingrédients suivants (d'après Krogh '99) :

60-80 % siloxanes.
5-7 % agent de liaisons.
20-30 % CaCO₃.
1-6 % silice.
5-20 % agent secs.
0,05-0,1 % catalyseur organostanneux.

Ces joints sont très utilisés étant donné qu'ils peuvent se polymériser à température ambiante.

revêtements siliconés qui respirent et qui protègent des agressions, ils sont étanches (« waterproof ») à l'extérieur et laissent passer l'humidité.

Les principaux siloxanes employés pour ce type de produits sont des additifs du type **silsesquioxane**. Dans ce secteur, les fluides de silicone utilisés dans les peintures et revêtements sont moins importants que la part des résines. Cette consommation augmenterait de 1,5 % par an en Europe de l'Ouest.

En fin de vie, les revêtements siliconés destinés au bâtiment sont ***incinérés ou stockés en décharge de classes I et II***. Une faible partie est volatilisée dans ***l'atmosphère***. Une petite partie peut également être rejetée dans ***les eaux usées***.

2.2. Automobile

Les propriétés des silicones permettent de réaliser de nombreuses innovations dans le domaine automobile. De ce fait, la production des silicones pour l'automobile a subi une augmentation conséquente ces dernières années. Les principales applications des silicones dans l'industrie automobile concernent : les joints d'étanchéité, les lubrifiants, les revêtements de protection, les graisses, les revêtements d'airbag, les polishes pour voiture, les protections, les peintures, les joints de carter, les coiffes de bougies et une partie du câblage électrique.

Les principaux composés dans ce secteur sont des silicones de type **résines** et **élastomères**. La part des **fluides** est plus restreinte.

Le recyclage des déchets automobiles est en train de se mettre en place. Cependant, une partie des déchets automobiles est encore destinée à être stockée ***en ISDND***. Par conséquent, les silicones présents dans ces déchets se retrouvent en partie en ***ISDND de classes I et II***.

2.3. Applications textiles

Les silicones sont souvent utilisés en tant qu'adoucissant de certains textiles, dans le nettoyage à sec de certains vêtements en tant qu'agents hydrophobes ou dans la composition des semelles de chaussures. Ils peuvent également rentrer dans la composition des teintures ...

Les types de silicone mis à profit sont des **élastomères** ainsi que des **siloxanes cycliques*** dans le cas du nettoyage à sec de vêtements [US-EPA '03 a].

Les siloxanes qui sont utilisés dans le cadre de l'industrie du nettoyage textile en tant qu'agent adoucissant et nettoyant sont *a priori* rejetés avec les ***eaux usées***. Une partie est retraitée et ***recyclée***. Enfin, une petite partie est ***stockée en décharge et/ ou incinéré***.

* Le D5 peut être utilisé à la place du perchloroéthylène lors du nettoyage à sec aux USA, Canada et en Grande-Bretagne.

2.4. Les revêtements papiers

Il s'agit d'un secteur d'importance car la plupart des emballages et des papiers utilisés quotidiennement sont imprégnés de fines couches de siloxanes. Les papiers collants sont également recouverts de silicones (par exemple les Post-It®). Les colles qui sont utilisées dans le domaine de la papeterie contiennent également des silicones.

Les siloxanes utilisés sont des **huiles fonctionnalisées** et des **résines**. Ces résines sont partiellement réticulées et sont formulées selon les applications recherchées, c'est dire adhésion vers une surface ou éloignement d'une autre surface. *A priori*, ils sont en grande partie **stockés en décharge ou incinérés**.

2.5. Cosmétiques : Soin et hygiène du corps

Les silicones sont un des ingrédients phares des produits cosmétiques et de soins personnels. Plus de 50 % des produits mis sur le marché dans le domaine des cosmétiques contiennent des silicones. Par ailleurs, le marché américain des cosmétiques utiliserait plus de 60 % de silicone pour la formulation de ces produits*.

Les besoins des consommateurs, qui apprécient la sensation[†] procurée par les silicones renforcent l'intérêt qui leur est porté.

Outre ces considérations esthétiques et de confort, les silicones sont également très utilisés car ils protègent la peau, permettent un meilleur nettoyage superficiel. Ils permettent également une meilleure conservation des propriétés des produits. Enfin ils sont disponibles sous forme de fluides, résines, cires. Cette diversité permet de nombreuses utilisations...

Les principales applications des silicones dans les cosmétiques sont les suivantes : les soins capillaires (shampooing, couleur, gels...), les déodorants, les soins du visage et du corps, les lotions pour le rasage, le maquillage, les savons liquides et les gels de douche...

Outre les produits cosmétiques classiques, les lingettes cosmétiques contiennent également beaucoup de silicones. Les lingettes ont d'abord été surtout utilisées sur le marché du soin des bébés et par la suite se sont imposées dans de nombreuses applications de soins corporels et cosmétiques « tout public ». En cosmétique, les siloxanes volatils sont les composés les plus utilisés. Les principaux siloxanes volatils : D4 et D5 sont dénommés **cyclométhicones** lorsqu'ils sont utilisés en cosmétiques. *A priori* le **D5** serait désormais plus utilisé que le **D4** pour ces applications.

D'autres types de silicones sont également utilisés. Par exemple, les **cires** sont des polymères de silicones fonctionnalisés alkyles. Les **polymères réticulés** qui forment des réseaux sont également utilisés dans les fonds de teint.

Etant donné leur utilisation, une grande partie des silicones cosmétiques sera éliminée avec les **eaux usées**. C'est notamment le cas lorsque les produits mis sur le corps sont nettoyés ou lorsque les consommateurs utilisent des shampoings et des savons liquides chargés en silicones. D'autre part, les

* Sur les continents Européen et Nord Américain la consommation annuelle de cosmétiques contenant des silicones a augmenté de 2 % en deux ans.

† D'un point de vue marketing les silicones permettent d'obtenir un « Toucher soyeux » "Fini poudré" "Matifiant" "Démêlant" "Lissant".

produits comme les lingettes peuvent être transportées avec les **eaux usées jusqu'en STEP**. Une partie est également destinée à être **stockée en décharge**. Enfin, une partie non négligeable de ces siloxanes sera **volatilisée** dans l'atmosphère directement lors de leur utilisation ou lors de leur transfert dans les réseaux d'assainissement.

2.6. Applications médicales

Dans le domaine médical, les silicones ont permis d'optimiser et de faciliter l'application de certains procédés. Désormais, ils sont couramment utilisés pour leurs propriétés physiques et leur inertie biologique et physiologique. Ils sont entre autres utilisés pour : les moules dentaires, les tubes de cathéters, les anti-flatulents, les implants mammaires, comme molécules de transport pour certains médicaments *etc.*

Les silicones sont parmi les ingrédients les plus performants et qui ont le plus de succès depuis les années 1990 dans le domaine médical. Le nombre de produits contenant des dérivés siliconés est en constante augmentation. En 1985, environ 28 % de produits à usage médical (*lato sensu*) contenaient des silicones. En 2003, ce pourcentage a doublé.

Les siloxanes employés sont les **siméthicones** (autrement dit les PDMS) ainsi que des petits **siloxanes cycliques** et **linéaires**.

Selon les différents produits, la fin de vie ne sera pas la même. Pour les médicaments de type anti-flatulents et les médicaments contenant des silicones ils seront évacués avec **les eaux usées**. Par contre pour le matériel médical comme les cathéters et les tubes ils seront éliminés avec les DASRI*, **incinérés ou stockés en ISDND de classe I**.

2.7. Electricité / Electronique

Les élastomères de silicone, qui sont des matériaux isolants dans une large plage de températures, sont utilisés dans de nombreux appareils électriques. Ils sont notamment employés pour le gainage des câbles. Les composants électroniques peuvent également contenir des éléments en silicone.

Etant donné leur usage, la majeure partie des produits de ce secteur contenant des silicones sont dirigés en **décharge** ou en centre **d'incinération**. Une partie est potentiellement **recyclée** (aucune donnée précise...).

2.8. Les détergents et les produits ménagers

Les silicones sont utilisés dans de nombreux produits d'entretien ménagers. Les silicones présents dans les détergents ménagers évitent la formation de mousse. Ils sont également présents dans certains nettoyants ménagers pour donner de la brillance aux surfaces nettoyées.

Pour ce type d'application les polymères de type **PDMS** fonctionnalisés (amine, PEG...) et les **siloxanes cycliques** sont utilisés.

Compte tenu de leur usage, ces produits sont fatalement destinés à être évacués avec **les eaux usées**. Une partie sera également **volatilisée** dans l'atmosphère lors de leur utilisation ou lors de leur transfert vers les STEP.

2.9. Fluides lubrifiants

Les lubrifiants sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles et également dans la vie courante. Il peut s'agir de graisse lubrifiante, de fluide lubrifiant, de fluide de transferts de chaleur (résistance des silicones à la chaleur) et de fluide diélectrique.

D'après Will *et al.* (2003) les fluides **phényle** et **méthyle siloxanes** ainsi que les **fluorosiloxanes** sont très utilisés dans ce secteur.

D'après leurs utilisations, ils peuvent être évacués avec **les eaux usées** ou être directement rejetés dans **les sols**. Ces silicones peuvent également être collectés avec des produits chimiques lorsqu'ils sont utilisés dans un cadre industriel et suivre une filière d'élimination spécifique.

* DASRI= Déchets d'Activité de Soins à Risques Infectieux.

3. Détails de la consommation des silicones

Les données estimées dans ce qui suit sont le résultat de la réflexion menée en amont concernant les catégories de silicone et les secteurs d'applications majeurs des silicones de base (fluides, élastomères et résines). Ces chiffres sont destinés à être utilisés pour l'estimation des quantités de silicones retrouvées dans nos déchets et leurs orientations en termes de filière de traitements de déchets*.

Pour satisfaire nos objectifs, une répartition plus fine des tonnages de silicones consommés par secteur a été réalisée. Elle s'appuie principalement sur des données du rapport Danois, qui ont été retranscrites dans le Tableau 43. La répartition de la consommation des silicones en France a été estimée par rapport aux données relatives à la consommation moyenne en Europe de l'ouest. Cette estimation est basée sur le fait que les modes de consommation des Européens de l'ouest sont comparables†.

En outre, nous avons estimé une incertitude relative de 20 % pour tous ces chiffres. Ce coefficient correctif permet d'harmoniser les données provenant du CES et celle du gouvernement Danois.

Une version plus détaillée de ce tableau se trouve en annexe 6.

Tableau 43 : Répartition de la consommation des silicones en Europe de l'Ouest et en France, estimation pour l'année 2007 (par rapport aux données du Danish register product).

Silicone de base	Applications	Europe de l'Ouest d'après le Danish register product, estimation pour l'année 2007.		Consommation Française estimée pour l'année 2007.
		*1000 t	%	
Fluides	Adjuvant de procédés	53,5	14	9,4
	Applications Textiles	38	10	6,7
	Cosmétiques, produits de soins personnels préparations médicales et pharmaceutiques	33,5	8	5,9
	Revêtements papiers et anti-moussant (principalement pour les auto-adhésifs)	23,4	6	4,1
	Peintures, revêtement, polish	14,7	4	2,5
	Fluides mécaniques (graissant lubrifiant...)	12,0	3	2,1
	Autres	34,8	9	6,2
	Sous total		210	53 %
Elastomères	Joints généraux (construction)	104,4	26	18,3
	Joints et adhésifs spéciaux	57,5	15	10
Sous total		161,9	41 %	28,4
Résines	Toutes applications	24,1	6 %	4,3
Total		396	100 %	69,3

* Principalement ISDND et STEP car nous nous intéressons à la production de biogaz.

† Un calcul simple a été réalisé par rapport au nombre d'habitant en Europe de l'ouest et en France. « Il s'agit tout simplement d'une règle de trois ». La part de la population française a été estimée à 17,52 % d'après les données Eurostat disponible sur le site internet.

Ce tableau nous renseigne sur la répartition entre les fluides, les résines et les élastomères. Elle est synthétisée sur la figure qui suit (Figure 111).

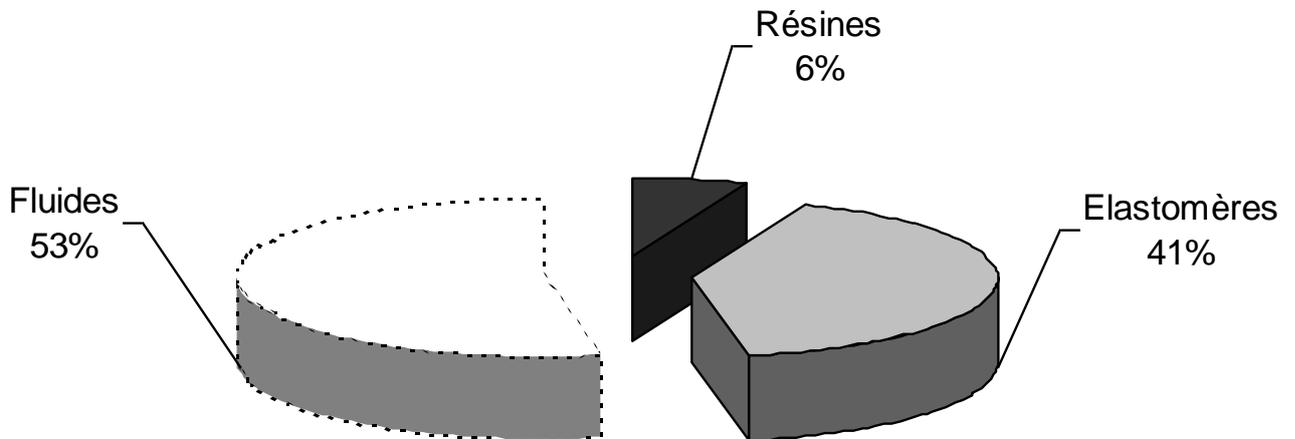


Figure 111: Répartition de la consommation des silicones de base (fluides, élastomères et résines).

Les parts relatives des silicones fluides et solides (résines et élastomères) dans les produits de consommation sont très proches. Cette répartition nous sera nécessaire pour déterminer la part des silicones en fin de vie qui sera dirigée vers les eaux usées ou les filières d'élimination des déchets solides.

Sur la Figure 112 sont présentées les valeurs de pourcentage de silicones utilisés par secteurs d'activité. Nous avons établi cette répartition à partir d'un tableau de données comparable au précédent, mais plus complet et surtout plus détaillé. Cela nous a permis de réaliser un certain nombre de regroupements. Par exemple, les silicones fluides consommés dans les domaines « médical » et « cosmétique » ont été rassemblés. Ceci explique les quelques écarts entre les pourcentages du Tableau 43 et ceux de la figure ci-dessous.

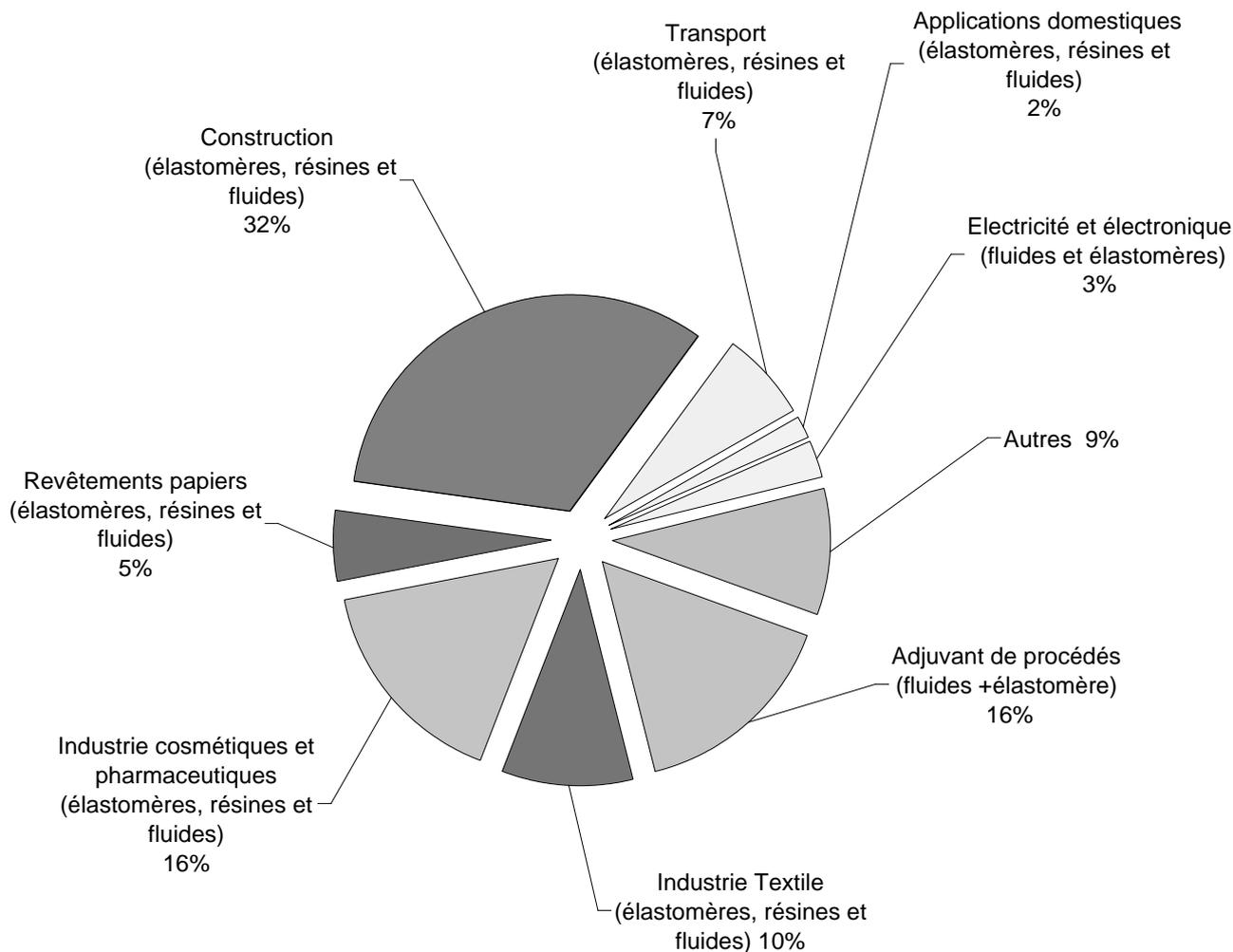


Figure 112: Répartition des secteurs d'activité consommant des silicones par rapport aux données Danoises.

Les résultats représentés sur cette Figure 112 sont proches de ceux décrits par le CES (Cf Figure 109), ce qui conforte les choix adoptés. Quelques écarts existent, ils sont dus au nombre plus important de catégories qui a été choisi dans notre étude ainsi qu'à la provenance des données (d'un côté le Danish Register Product et de l'autre les données du CES).

Les données du Tableau 43 nous serviront de références en ce qui concerne la consommation de produits siliconés en France.

4. Le cas particulier des siloxanes cycliques volatils

Des données assez sommaires ont été recueillies dans un rapport suédois* concernant les siloxanes cycliques : D4, D5, D6. Ces données s'avèrent cohérentes avec un faisceau d'informations qui confirment que les siloxanes cycliques volatils sont de plus en plus utilisés dans les cosmétiques et d'autres secteurs très variés (Figure 113).

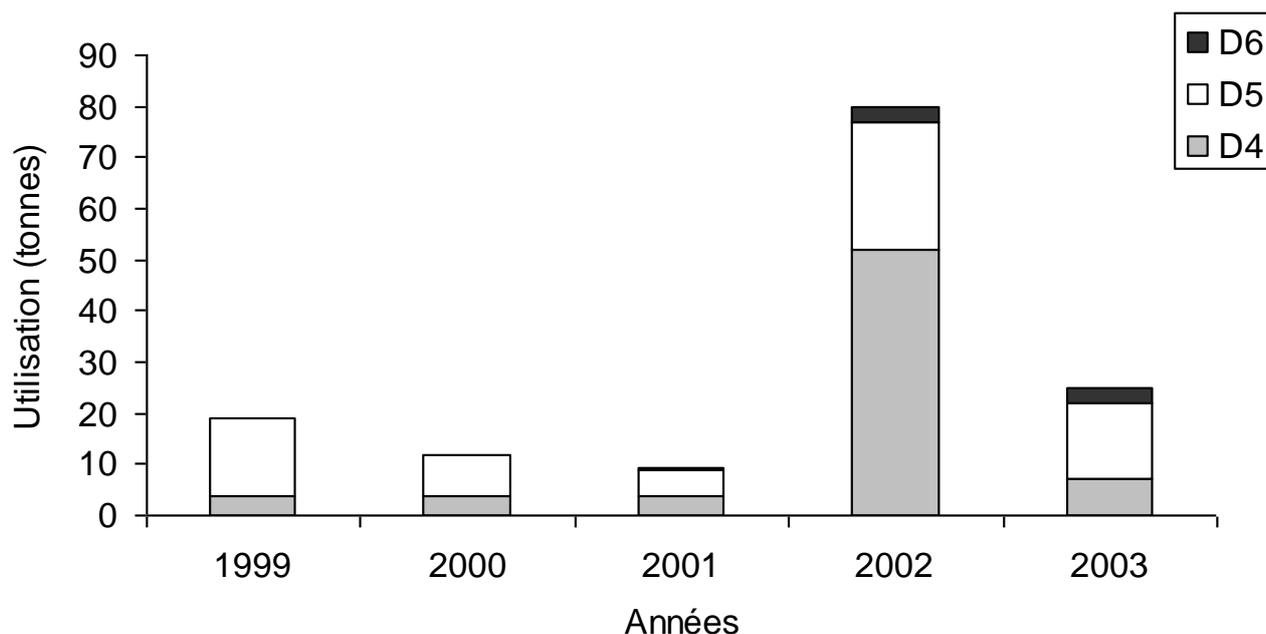


Figure 113: Evolution de l'utilisation des siloxanes cycliques en Suède de 1999 à 2003 [SPIN '05].

L'utilisation de D4 était constante de 1999 à 2001. En 2002, une utilisation massive de D4 a été rapportée. Cette année là, l'utilisation de D5 et de D6 était également fortement supérieure aux années précédentes. Aucune explication ne peut justifier ce phénomène. Par contre, en 2003 l'utilisation de ces composés a diminué de plus de la moitié. Pour finir, l'utilisation de D5 en 2003 est 2,5 fois plus importante que celle du D4.

L'ensemble de ces informations permet une première approche quantitative de l'utilisation des silicones de base par grand secteur de consommation.

Nous allons désormais nous intéresser aux résultats qui en découlent. Il s'agit de l'estimation des quantités de silicone par filière de traitement et d'élimination des déchets (stockage, incinération, assainissement des eaux usées).

* Resultats du Swedish National Screening Programme 2004. Subreport 4 Siloxanes. Disponible sur le net : <http://www.imm.ki.se/>.

V. ***FIN DE VIE DES SILICONES***

La démarche entreprise pour évaluer les quantités de silicones dirigées vers les différentes filières de traitement de déchets sera abordée au début de ce paragraphe. Elle s'appuie sur l'ensemble des données précédentes.

Les résultats seront présentés comparativement à ceux d'une équipe ayant réalisé des travaux similaires aux USA. Cela permettra de discuter de la cohérence de nos hypothèses.

1. Démarche

Les données obtenues précédemment permettent d'estimer les quantités de silicones orientées vers chaque filière de traitement des déchets. Le Tableau 43 (p - 196 -) sert de référence pour les flux de silicones consommés et rejetés.

Des hypothèses concernant la façon dont les silicones sont dégradés ont été émises. Dans cette optique, nous nous sommes appuyés sur les travaux expérimentaux décrits dans le Chapitre 2.

Le raisonnement est le suivant : les éléments contenant des résines de silicones sont en majorité dirigés avec les déchets solides vers les ISDND et les incinérateurs ; les fluides se répartissent de façon égale entre l'incinération, le stockage en décharge et le rejet dans les eaux usées ; les élastomères sont en majorité déplacés et éliminés avec les déchets solides et faiblement avec les eaux usées.

Par ailleurs, afin de connaître la répartition entre les différents modes de gestion des déchets, des données de l'ADEME ont été prises pour référence (Cf. Annexe 6). En France, en 2002, les déchets ménagers sont principalement enfouis en ISDND à 52 %, 28 % sont dirigés vers l'incinération, 11 % recyclés et 9 % traités biologiquement.

La Figure 114 résume la démarche entreprise et la provenance des données utilisées pour parvenir à la répartition des silicones consommés et retrouvés dans les déchets en France.

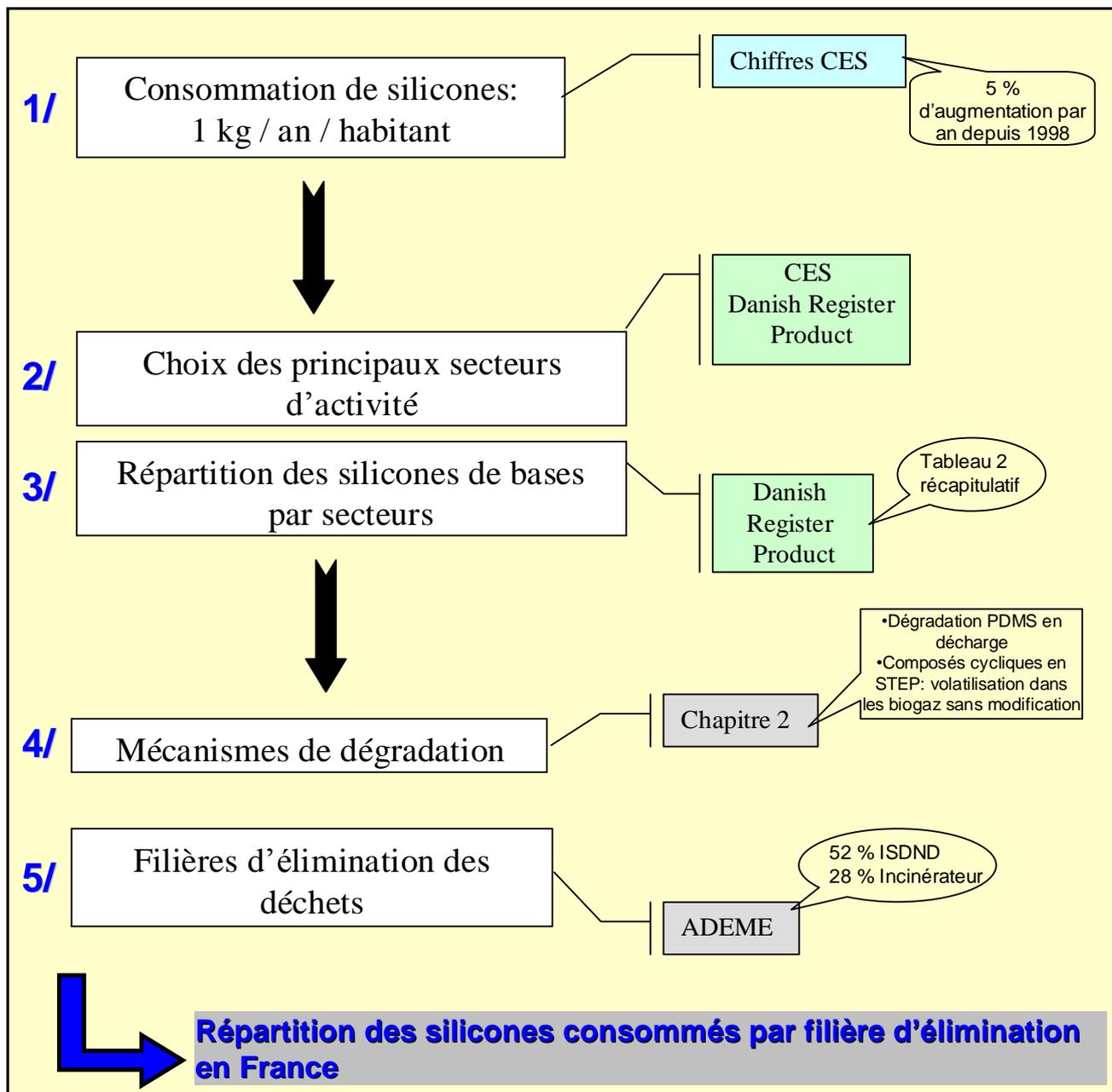


Figure 114 : Principe de l'étude : les cinq étapes nécessaires pour déterminer la répartition des silicones en fin de vie.

Afin d'illustrer cette démarche l'exemple concret des résines silicones va être décrit. La Figure 115 illustre le cheminement suivi et les réponses obtenues pour cet exemple.

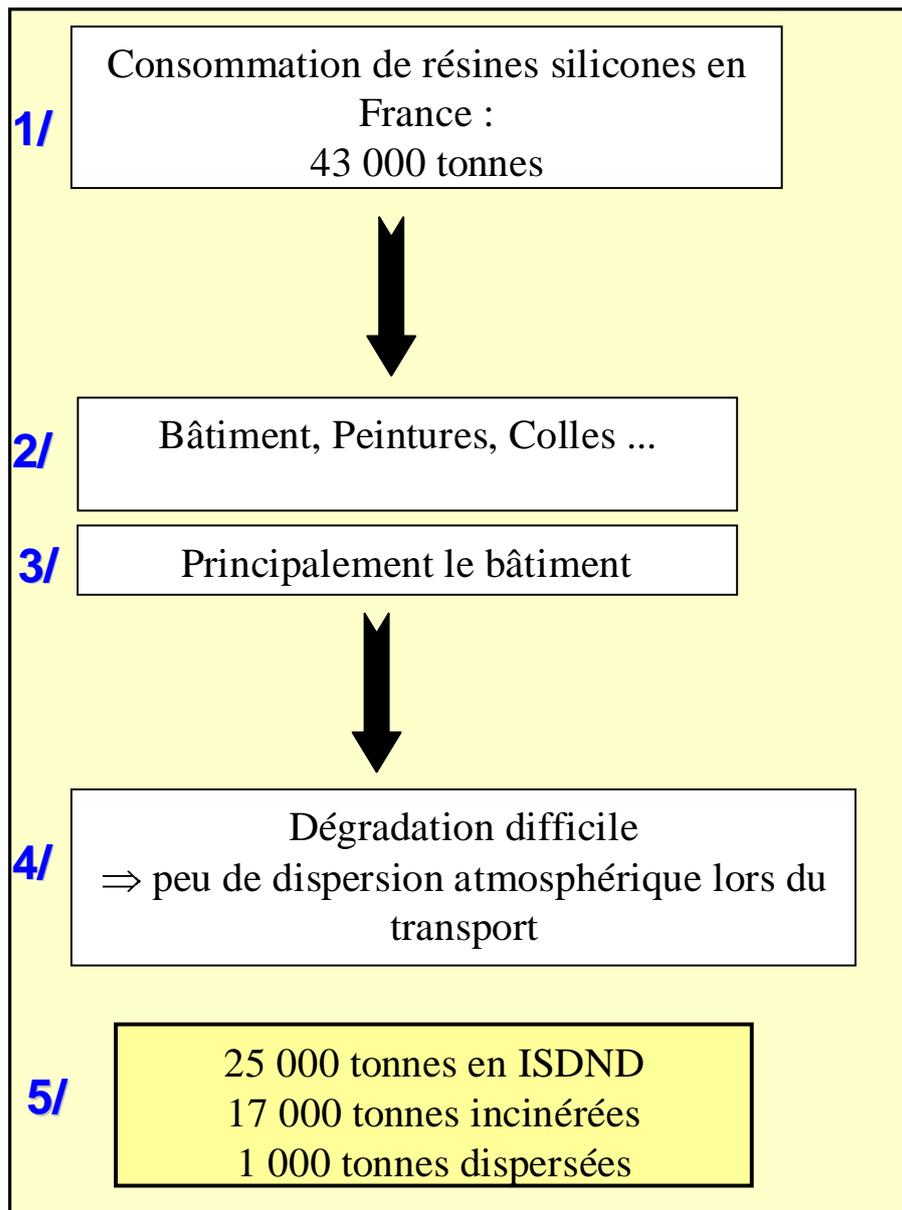


Figure 115 : Application du principe de l'étude à la répartition des résines silicones en fin de vie, en France.

Les résines sont principalement retrouvées dans les déchets solides. Dans ces conditions les pourcentages de répartition des déchets de l'ADEME sont appliqués, soit 52 % dirigés en ISDND et 28% en incinération (Cf. annexe 8). Toutefois étant donné que les parts recyclées et traitées biologiquement sont quasi nulles, le pourcentage correspondant à l'incinération a été majoré.

La démarche ci-dessus a été appliquée à chaque catégorie de silicones de base pour aboutir aux résultats qui suivent. Parmi les hypothèses utilisées pour aboutir à ces répartitions, la plus délicate a été celle qui concerne la dispersion atmosphérique des composés siliciés les plus volatils. Cette dispersion peut être très importante dans l'utilisation des cosmétiques, des produits d'entretien, des cires et polish d'usages industriels et domestiques. L'atmosphère est donc considérée comme une filière d'élimination...

2. Résultats de l'étude

L'ensemble de nos investigations nous permet désormais de proposer une répartition des silicones entre les différentes filières de traitement considérées.

Dans un premier temps une répartition globale est présentée (Figure 116). Le terme « répartition globale » sous-entend tous types de silicone, c'est-à-dire fluide et solide.

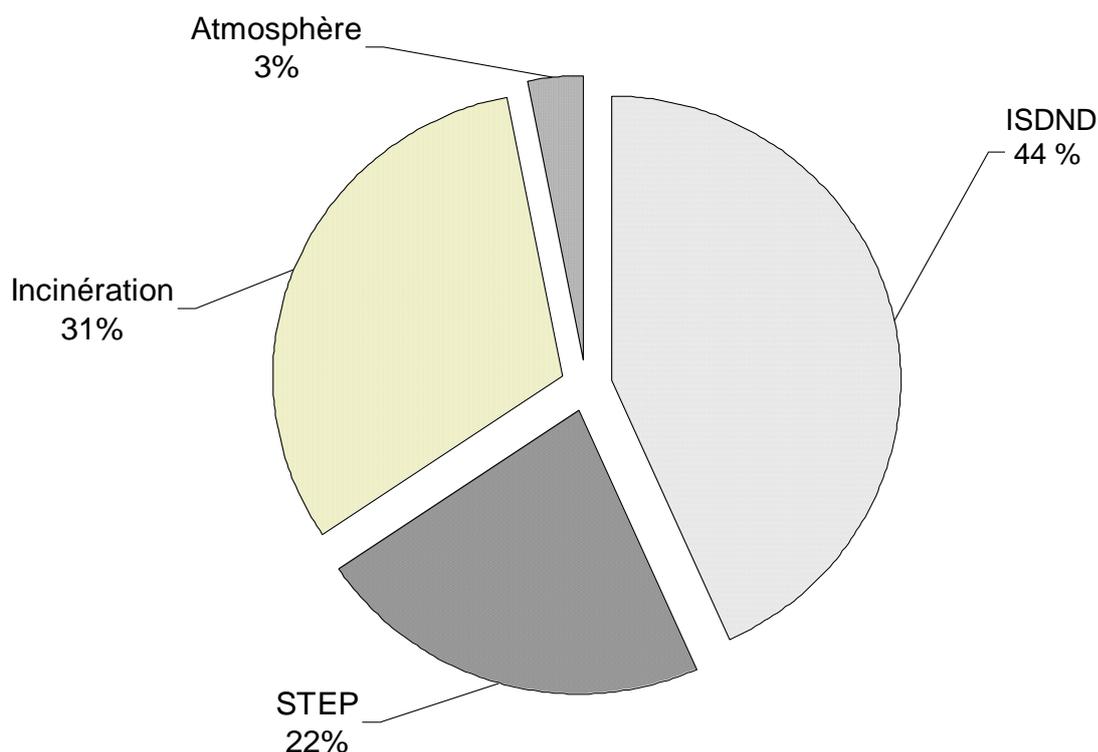


Figure 116 : Répartition GLOBALE des produits siliconés en fin de vie.

La proportion de polymères qui se dirige vers les décharges est de 44 % environ, 22 % seraient transportés avec les eaux usées et 31 % incinérés. La part de silicones dispersés dans l'atmosphère est estimée à 3 %. Le détail des résultats par catégorie est placé en annexe 7.

Nous nous proposons de détailler cette répartition selon le type de silicones considérés, c'est-à-dire fluide ou solide. Les résultats sont présentés dans le tableau qui suit.

Tableau 44: Estimation des orientations en fin de vie des silicones fluides et solides.

<i>Destination en fin de vie</i>	<i>Silicones solides (résines et élastomères)</i>	<i>Silicones fluides</i>
<i>Stockage en ISDND</i>	57 %	30 %
<i>Incinération</i>	35 %	26 %
<i>Réseaux d'assainissement des eaux usées STEP</i>	6 %	38 %
<i>Volatilisation vers l'atmosphère</i>	2 %	6 %

Dans le cas de silicones de types fluide, la part de composés conduite en STEP est logiquement plus importante que dans le cas précédent. Enfin, la dispersion atmosphérique est également majorée étant donné que les fluides de silicones sont extrêmement utilisés pour des applications cosmétiques et que lorsqu'il s'agit de spray par exemple les pertes sont plus importantes. Les données chiffrées se trouvent en annexe 7.

Il est important de noter, que nous n'avons pas tenu compte de la part de produits siliconés recyclés. Celle-ci étant extrêmement difficile à apprécier, nous l'avons minorée. Par ailleurs, l'ensemble de nos investigations considère indifféremment les déchets issus des ménages et de l'industrie. Il s'agit d'une étude globale sur la consommation totale de l'ensemble de la production.

3. Etude comparative

3.1. Données américaines

Aux Etats-Unis, une étude comparable a été menée par Allen *et al.* (1997). Elle a permis de conduire à une répartition des quantités de silicones retrouvées dans les sols, l'air, les décharges et les stations d'épuration en fonction des principaux types de siloxanes introduits dans les polymères de silicones. Les résultats de cette étude sont les suivants :

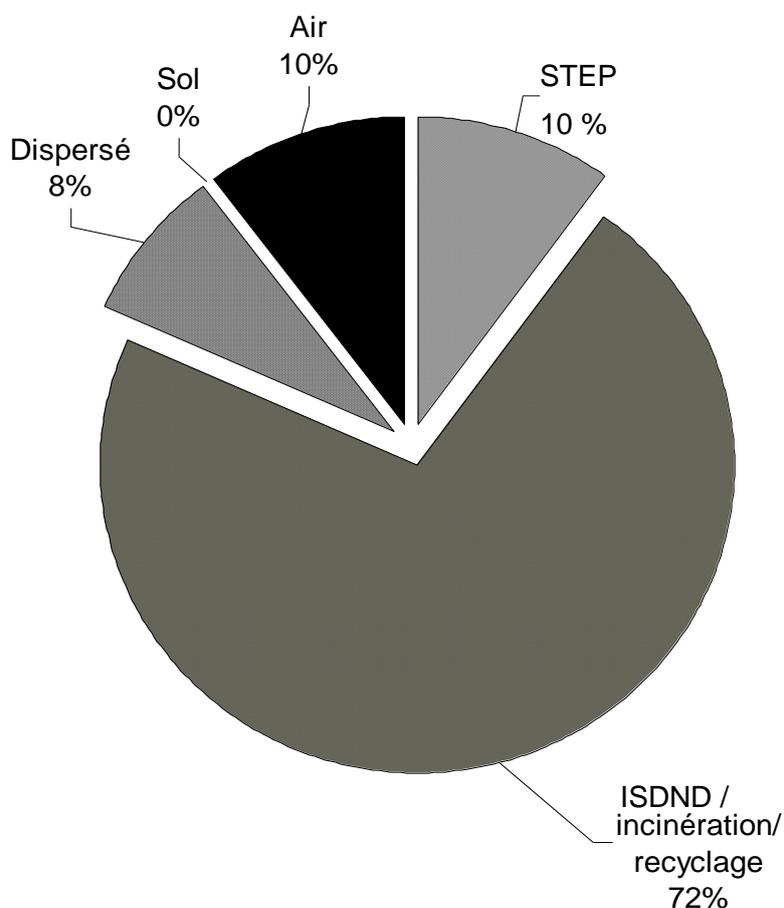


Figure 117 : Orientation des silicones en fin de vie (d'après Allen *et al.* '97).

Aux USA, les ISDND, l'incinération et le recyclage sont considérés conjointement. L'ensemble de ces filières récupère plus de 72% de l'ensemble des produits siliconés. D'après leurs hypothèses, aucun élastomère ou résine ne sont retrouvés en stations d'épuration. Par contre, de grandes quantités de siloxanes volatils seraient dispersées dans l'atmosphère.

Le tableau disponible en annexe 7 permet d'avoir plus de précisions concernant les données d'Allen *et al.* (1997).

3.2. Réflexions / comparaison

En première approximation il semble que nos estimations quant à la part de composés dirigés vers les installations de stockage et les incinérateurs sont très proches des résultats américains. Environ 75 % pour nos estimations et 72 % dans le cas l'étude américaine.

Il est à noter que les données américaines datent de 1993 et que les pourcentages d'élimination de déchets par filières peuvent être sensiblement différents des nôtres en 2008.

Nos estimations concordent assez bien avec celles de cette étude. Aucune différence majeure ne ressort de l'ensemble des résultats présentés excepté le pourcentage de déchets destinés à être transportés avec les eaux usées.

Du point de vue américain, 10 % des silicones seraient dirigés vers les STEP alors que de notre point de vue, cette fin de vie concernerait plus de 20 %. Cette différence provient du fait que nous avons considéré que la majorité de silicones utilisés en cosmétiques et les agents de nettoyage est transportée avec les eaux usées. Il semble que les points de vue américains considèrent qu'une grande partie des composés utilisés dans ce type de secteur sont dispersés dans l'atmosphère lors de leurs utilisations.

La dispersion des composés lors de leur transport à la STEP n'a pas été estimée. Cette part correspond à la catégorie « dispersée » dans l'étude de l'équipe d'Allen *et al.*

Il faudrait également tenir compte du taux de raccordement des foyers à un réseau de traitement des eaux usées. En 2001, d'après l'enquête « Eau » [Ifen '05] : 17 % disposaient d'un système autonome et un peu moins de 5 % effectuaient leurs rejets sans traitement efficace. Un peu moins de 80 % des logements français seraient actuellement reliés à un système épuratoire collectif ou autonome, permettant d'épurer les eaux usées avant leur rejet dans les milieux naturels. N'ayant pas considéré cette proportion, nos résultats concernant les STEP sont sans doute légèrement surestimés.

Par ailleurs, il aurait été intéressant de séparer les composés destinés à la consommation courante par les particuliers de ceux réservés à un usage industriel. Des différences notoires en seraient sans doute ressorties. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu séparer ces données, elles ont été traitées conjointement.

Dans le monde industriel, des flux de silicone plus importants à l'avenir pourraient permettre d'envisager un recyclage de ces composés dans le cadre d'accords inter entreprises. Il est évident qu'à ce jour les déchets contenant du silicone ne sont pas triés par les ménages. Cela semble quasiment impossible de trier ce type de composés qui sont retrouvés partout et parfois à des taux très faibles dans les produits consommés.

VI. BILAN ET PERSPECTIVES

Nous avons pu appréhender la multiplicité des silicones commercialisés et leurs utilisations dans des domaines extrêmement variés. L'ensemble de nos investigations a permis de proposer un modèle de répartition des silicones en fin de vie.

Ce point de vue socio-économique est intéressant dans le cadre de la problématique des COVSi dans les biogaz. En effet, il nous permet de mettre en évidence que la problématique du silicium dans les biogaz est en constante augmentation. De plus, si les pays asiatiques atteignaient les quantités de silicones consommées aux USA ou en Europe, la présence de silicium dans leur biogaz devrait présenter des problèmes similaires.

A priori, en France 1 kg de silicone par habitant et par an est consommé (en moyenne et toutes consommations confondues). Notre enquête conduit à la répartition globale des silicones de nos déchets de la façon suivante : 44 % stockés en ISDND, 31 % incinérés, 22 % conduits en STEP, 3 % dispersés dans l'atmosphère.

Ces résultats satisfont les objectifs fixés dans le cadre de ces travaux. Les résultats obtenus précédemment lors d'investigations de terrain concernant la présence de silicium dans les déchets (boues de STEP) et sous-produits de stockage (biogaz) vont nous permettre de déterminer le pourcentage de silicium retrouvé dans chacun d'eux par rapport aux quantités initiales dans les déchets.

Bien que les silicones ne posent pas, *a priori*, de problèmes de santé publique, leur présence et celle de leurs produits de dégradation dans les biogaz s'avèrent actuellement, et à plus long terme, pénalisantes pour la filière de valorisation des biogaz de STEP et d'ISDND. L'application de la directive REACH* sera sûrement un tournant dans la commercialisation des silicones. Les impacts qu'ils engendrent vont être encore plus étroitement surveillés et de ce fait probablement plus réglementés. La production des silicones en souffrira-t-elle ? Ces nouvelles considérations présenteront-elles un fort impact sur la présence des silicones dans nos déchets ? La prochaine décennie nous apportera probablement une réponse...

La problématique des composés siliciés dans les biogaz n'en est qu'à ses débuts et le problème doit être considéré avec beaucoup d'attention.

La tendance du marché des silicones influence fortement la filière de valorisation des biogaz et il est important d'en être conscient.

* enRegistrement, Evaluation et Autorisation des substances CHimiques

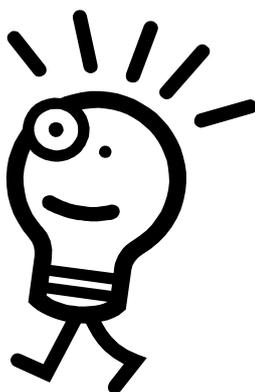
Chapitre 5 :
Eléments de synthèse :
bilans filières et corrélations

"On se lasse de tout sauf de comprendre"

Virgile cité par Noélie

CHAPITRE 5 : ELEMENTS DE SYNTHÈSE : BILANS FILIERES ET CORRELATIONS

Sommaire



I. Bilans filieres	- 208 -
1. Filière de traitement et d'élimination des eaux usées	- 209 -
1.1. Spéciation des silicones « à la source »	- 209 -
1.2. Hypothèses de comportement des silicones lors de leur transport vers la STEP	- 209 -
1.3. Aspects qualitatifs et quantitatifs des COVSi présents	- 209 -
1.4. Comportement des silicones lors du traitement des eaux usées	- 210 -
1.5. Comportement des silicones dans les digesteurs de boues de STEP	- 210 -
1.6. Réajustement des résultats concernant la répartition des silicones en STEP	- 211 -
2. Filière de traitement et d'élimination des déchets solides	- 212 -
2.1. Spéciation des silicones « à la source »	- 212 -
2.2. Comportement des silicones lors de la collecte et du transport des OM	- 212 -
2.3. Comportement des silicones lors du stockage des déchets	- 212 -
2.4. Teneurs en COVSi des biogaz d'ISDND	- 213 -
II. Corrélation des résultats	- 214 -

Ce dernier chapitre a pour objet de synthétiser les résultats et informations collectés au cours des travaux qui viennent d'être décrits.

Un bilan sur les comportements des silicones présents dans les filières de traitement des eaux usées et des déchets solides va être réalisé. Il doit permettre de mettre en évidence les aspects qualitatifs et quantitatifs de la consommation et de l'élimination des silicones dans les deux filières de traitement de déchets considérées.

Ensuite, les corrélations entre les résultats obtenus lors de l'analyse des teneurs en COVSi des biogaz sur le terrain et les concentrations en COVSi théoriquement attendues dans ces derniers vont être analysées. Pour finir, des hypothèses prédictives sur l'évolution des teneurs en COVSi dans les biogaz seront proposées.

A l'issue de cette synthèse, une vue d'ensemble de la problématique des COVSi lors de la valorisation des biogaz de STEP et d'ISDND aura été soulignée.

I. **BILANS FILIERES**

En Europe, comme dans la majorité des pays développés, il ressort qu'en moyenne un **kg de silicone est consommé par an et par habitant**.

En termes d'élimination en fin de vie, nous avons établi lors du **chapitre 4***, qu'en France, les silicones pourraient se répartir de la façon suivante :

- 44 % en ISDND,
- 22 % en STEP,
- le reste est incinéré et/ou dispersé lors de sa consommation, ou de son transport vers les différentes filières d'élimination.

Afin d'examiner précisément les filières d'élimination et de traitement des eaux usées et des déchets solides, trois points vont être détaillés, ils concernent :

- ✚ *La nature des silicones consommés.*
- ✚ *Le devenir des silicones durant leur transfert vers les centres de traitement (STEP pour les eaux usées et ISDND pour les déchets solides).*
- ✚ *L'évolution des silicones durant les phases de stockage et le traitement des déchets.*

Les résultats qui concernent les teneurs en COVSi des biogaz proviennent des analyses de terrain qui sont résumées dans le **chapitre 3[†]**. Elles ont été évaluées à l'aide de deux méthodes. La GC-MS classiquement décrite dans la littérature et la méthode brevetée au LGCIE de l'INSA de Lyon. Enfin, les hypothèses sur les mécanismes de dégradation des silicones sont le fruit de travaux menés en laboratoire. Les résultats concernant le potentiel de dégradation des silicones sont regroupés dans le **chapitre 2[‡]**.

* Production, Consommation et fin de vie des silicones.

† Analyse du Si dans les biogaz de STEP et d'ISDND & dans les boues de STEP.

‡ Evaluation du potentiel de dégradation des PDMS.

1. Filière de traitement et d'élimination des eaux usées

1.1. Spéciation des silicones « à la source »

Les silicones destinés à être éliminés en STEP présentent des caractéristiques communes qui peuvent être résumées de la façon suivante :

- ⇒ Il s'agit de composés *fluides* en majorité.
- ⇒ Les composés *cycliques*, typiquement : D4, D5, D6... sont dominants.
- ⇒ Ils sont par nature très *volatils et apolaires*.

Ces composés proviennent principalement *des secteurs de consommation* suivants :

- ⇒ Cosmétique, détergent, médical, peinture, adjuvant de procédés industriels...

1.2. Hypothèses de comportement des silicones lors de leur transport vers la STEP

Compte-tenu de leur nature, les molécules siliconées présentes dans les consommations domestiques et industrielles, sont susceptibles d'être éliminées par les réseaux d'assainissement. Elles vont probablement subir durant ce transfert :

- ⇒ Une adsorption sur les matières en suspension, car elles sont plutôt hydrophobes.
- ⇒ Une volatilisation dans les réseaux d'eaux usées (la longueur du réseau pourrait avoir une influence).
- ⇒ Une adsorption sur les parois des canalisations et sur les sédiments déposés dans les zones mortes.

1.3. Aspects qualitatifs et quantitatifs des COVSi présents

1.3.1. Dans les biogaz

⇒ Les analyses GC-MS ont établi que les **composés apolaires** du type : D4, D5, D6 sont majoritaires. Il semblerait donc qu'aucune dégradation majeure des molécules n'intervienne, de la « source » jusqu'au biogaz.

⇒ En termes de teneurs en COVSi, les biogaz de STEP **se sont avérés très peu chargés : quelques mg de Si/Nm³ (quelle que soit la méthode employée)**. De plus, il a été remarqué que, pour tous les sites audités, les teneurs peuvent fluctuer de façon importante, sur des laps de temps très courts.

1.3.2. Dans les boues

⇒ Une méthode a été développée afin de mettre en évidence les teneurs en Si volatils dans les boues de STEP. Ces teneurs sont variables d'un site à l'autre. Elles sont comprises entre quelques mg et

15 mg Si/kg MS. Actuellement, il s'agit de valeurs par défaut, étant donné qu'il n'est pas possible de savoir si la totalité du silicium a été extrait. Ces expérimentations devront être reproduites sur d'autres boues.

⇒ L'ensemble des résultats a en tout cas permis de démontrer que les COVSi sont bien adsorbés sur les boues. On peut noter que, si l'ensemble des composés détectés dans les boues étaient entraînés avec les biogaz, les teneurs en COVSi dans les biogaz seraient beaucoup plus importantes (valeurs estimées de 40 à 60 mg Si/Nm³) que celles mesurées sur le terrain.

1.4. Comportement des silicones lors du traitement des eaux usées

Les différents traitements subis par les eaux usées peuvent probablement induire la volatilisation d'une partie des silicones. Au cours du **chapitre 3**, lors de l'étude des teneurs en COVSi dans les biogaz de STEP, des hypothèses ont été formulées.

Deux points majeurs peuvent être soulevés :

⇒ Les **bassins d'aération** pourraient favoriser le transfert de certains COVSi vers l'atmosphère.

⇒ Les **traitements biologiques** pourraient également permettre une volatilisation des composés.

A l'avenir, il faudra donc déterminer l'impact de ces étapes. Une étude portant sur un nombre de STEP plus important et présentant des caractéristiques de traitement différentes paraît opportune.

1.5. Comportement des silicones dans les digesteurs de boues de STEP

Les silicones qui parviennent à la STEP sont adsorbés sur les matières en suspension et sur la matière organique. Ils sont donc concentrés dans les boues.

À présent, nous allons considérer avec attention leur devenir possible lors de la digestion des boues de STEP.

1.5.1 Influence des conditions de stockage/digestion des boues

Les temps de séjour des boues, une trentaine de jours en moyenne, dans les digesteurs ne paraissent pas favorables à la dégradation des silicones.

Cependant, la volatilité des molécules concernées devrait permettre leur entraînement avec les biogaz sans aucune dégradation préalable. Ceci est confirmé par la nature des composés identifiés dans les biogaz, très comparable à celle des silicones présents dans les produits de consommation domestiques.

Les fluctuations des teneurs en COVSi parfois observées peuvent être liées à des dysfonctionnements ponctuels des installations de traitement qui se répercutent sur la qualité des boues. Ce phénomène est amplifié par des temps de séjour et de digestion des boues relativement courts.

1.5.2 Influence des paramètres de fonctionnement des digesteurs

Tout d'abord, il est important de noter que la présence de silicones n'affecte pas les processus de digestion anaérobie. Au contraire, en laboratoire il a été démontré que la présence de silicone pouvait stimuler la production de biogaz (qui dans le même temps se traduirait par une augmentation des teneurs en COVSi dans les biogaz).

Ensuite, il est ressorti que **deux paramètres techniques** pourraient influencer de façon importante la volatilisation des COVSi dans les digesteurs de boues :

⇒ Le mode de brassage des boues pourrait induire une volatilisation et une mobilisation plus ou moins importantes de COVSi.

Dans les digesteurs suivis, le brassage des boues était assuré par re-circulation du biogaz. Les faibles teneurs en COVSi mesurées sur ces sites permettent de penser qu'une auto-épuration du biogaz par les boues elles-mêmes est possible.

Dans certains digesteurs, c'est un brassage mécanique des boues qui est utilisé. Celui-ci pourrait favoriser la volatilisation des COVSi. C'est une hypothèse qu'il conviendra de vérifier.

⇒ Les conditions de thermorégulation des digesteurs induiraient également un entraînement plus ou moins important des COVSi dans le biogaz.

Les études de stripping des COVSi dans les boues, menées au laboratoire, ont démontré qu'en conditions mésophiles (35°C) les COVSi sont plus difficilement entraînés qu'en conditions thermophiles (55°C).

1.6. Réajustement des résultats concernant la répartition des silicones en STEP

La réflexion qui vient d'être menée concernant cette filière des eaux usées permet de prendre conscience de la surestimation de la part des silicones arrivant en STEP.

Lors de l'étude socio-économique (**chapitre 4**), **il a été estimé que 22 % des silicones consommés étaient éliminés avec les eaux usées**, alors que les résultats de l'étude Américaine d'Allen *et al.* indiquaient une part de 9 %.

Il semble que nous ayons sous-estimé la dispersion des silicones lors du transport de « la source » jusqu'au digesteur. Il faut considérer qu'en France, de 20 à 30 % des ménages présentent un assainissement autonome de leurs eaux usées, donc leur consommation de silicones n'est pas dirigée vers les STEP.

C'est pourquoi, un réajustement de cette répartition doit nécessairement être effectué.

Nous pouvons de façon objective réajuster à la baisse la part de composés arrivant en STEP à **9 %** (conformément à nos observations et à l'étude américaine citée), ce qui implique une augmentation du pourcentage de composés dispersés à **16 %**.

Les pourcentages concernant les autres voies de traitement en fin de vie des silicones sont conservés : 44 % sont stockés en ISDND et 31 % sont incinérés. Nous tiendrons compte de ce réajustement dans le paragraphe consacré aux corrélations des résultats, en considérant qu'un habitant est responsable de la présence d'environ **90 g de silicones par an dans un digesteur de boues de STEP**.

2. Filière de traitement et d'élimination des déchets solides

2.1. Spéciation des silicones « à la source »

Les silicones qui sont éliminés avec les déchets non dangereux et qui sont destinés à être stockés en ISDND présentent les caractéristiques suivantes :

- ⇒ Une importante diversité qualitative des silicones de base : fluides, élastomères et résines.
- ⇒ Des natures chimiques variées : hydroxylés, vinylés, méthylés, fluorés.
- ⇒ Des masses molaires plus importantes que celles des composés éliminés avec les eaux usées.
- ⇒ Une faible volatilité.

Les silicones voués à être éliminés et stockés en ISDND appartiennent pratiquement à tous les secteurs de consommation :

- ⇒ Bâtiment, textiles, papiers, emballages, peinture, automobile, appareillage électrique, ...

Compte-tenu de ce qui vient d'être expliqué, il est impossible d'être plus précis sur l'état moléculaire des silicones qui sont éliminés avec les ordures ménagères et finissent leur vie en installation de stockage.

Par contre d'un point de vue macroscopique, nous avons pu estimer les quantités de silicones dirigées vers les ISDND. Elles seraient de l'ordre de **400 g par habitant par an**.

2.2. Comportement des silicones lors de la collecte et du transport des OM

Ces deux étapes ne devraient produire que peu de perte ou modification des silicones présents avec les Ordures Ménagères (OM). En effet, la nature des silicones concernés, de même que les modes de collecte et de transport (relativement courts) ne paraissent pas propices à une dégradation ou volatilisation importante avant le stockage.

2.3. Comportement des silicones lors du stockage des déchets

Les temps de séjours dans les alvéoles de stockage de déchets solides en ISDND sont extrêmement longs. La durée d'exploitation **d'un site est de l'ordre de plusieurs dizaines d'années**, et il est connu que la durée moyenne de dégradation anaérobie des déchets organiques, dans les conditions d'une décharge, est supérieure à 10 ans.

La nature « moyenne » des silicones (polymères de forte masse molaire) présents dans les OM n'autorise pas leur entraînement par le biogaz sans modifications préalables. C'est-à-dire qu'ils doivent être préalablement transformés en COVSi par dégradation chimique et/ou biologique.

Les conditions qui règnent au sein des alvéoles d'ISDND sont réunies pour que cette dégradation puisse avoir lieu.

⇒ Dans le chapitre 2, il a clairement été établi que les huiles de silicones peuvent être dégradées. Les produits commerciaux contenant des silicones (joints et tuyaux) ont également démontré un potentiel de dégradation lors d'études menées en laboratoire.

L'influence constatée expérimentalement du pH et de la présence de cations, notamment le calcium, est en faveur d'une dégradation des PDMS *in situ* en ISDND. De plus, une synergie entre ces conditions chimiques et l'influence biologique est fortement suspectée.

Les *maxima* de dégradation atteints au laboratoire sont de l'ordre de 10 %.

⇒ La nature des produits de dégradation n'a pas été clairement établie. Toutefois, au vu des expériences de laboratoire, les composés se formant lors de la dégradation sont sans doute en majorité polaires (silanols) dans les conditions bio-physico-chimiques d'une alvéole de stockage.

Le DiMéthylSilaneDiol serait sans doute le principal composé formé (si la dégradation est complète) si nous nous référons aux études menées sur la dégradation des PDMS dans les sols. Cependant, la réactivité de cette molécule, associée à la forte diversité des silicones présents dans les OM, laisse plutôt penser à l'existence d'une multitude de sous-produits de dégradation siliciés volatils issus de recombinaisons moléculaires « aléatoires ».

2.4. Teneurs en COVSi des biogaz d'ISDND

Les teneurs de Si sur les trois sites visités sont du même ordre de grandeur et avoisinent les **100 mg Si/Nm³ de biogaz**.

Cette constance des teneurs en COVSi (si elle est confirmée sur d'autres sites) permet quelques hypothèses. Il semblerait que les paramètres de production des biogaz d'ISDND conduisent à moyenniser leur qualité, ce qui paraît assez logique compte-tenu de la diversité des silicones présents dans les OM et de la durée de fermentation des déchets. Par ailleurs, le mode de collecte du biogaz en ISDND moyenne également sa qualité par mélange entre les gaz provenant d'alvéoles d'âges différents.

Remarques sur les méthodes d'analyse

⇒ La méthode d'analyse du Si total, par piégeage des COVSi dans un solvant polaire est de loin la plus appropriée dans le cas de biogaz d'ISDND, ce qui est logique et confirme les remarques précédentes concernant la nature polaire des sous-produits de dégradation. La méthode **permet de détecter environ 10 fois plus de silicium que les analyses GC-MS**.

⇒ Les analyses GC-MS réalisées en parallèle de la méthode LGCIE montrent que le composé majoritaire est un silanol (le Triméthylsilanol). Cependant, il est manifeste, si l'on compare les résultats des deux méthodes que de nombreux composés polaires ne sont pas détectés (recherchés) par la méthode GC-MS, ce qui expliquerait ces différences.

II. ***CORRELATION DES RESULTATS***

La comparaison du fonctionnement des STEP et des ISDND a permis de souligner les points essentiels qui pourraient avoir un impact sur la présence de silicium dans les biogaz :

- ✚ **La nature des silicones présents dans les produits de consommation et donc dans les déchets.**
- ✚ **Le mode d'acheminement des déchets vers les centres de traitement.**
- ✚ **Les conditions de stockage et de traitement des déchets.**

La démarche comparative qui suit a pour objectif de mettre en parallèle les données chiffrées obtenues, soit par analyse directe, soit par compilation.

Nous avons ainsi estimé les teneurs théoriques maximales en COVSi des biogaz (ISDND et STEP) si tous les silicones présents dans les déchets étaient dégradés et entraînés. En prenant comme référence les teneurs en COVSi mesurées sur le terrain, ceci permet d'obtenir un taux moyen de transfert (incluant les pertes) du silicium depuis le produit de consommation jusqu'au biogaz.

Les résultats sont basés sur une consommation moyenne d'**1 kg de silicone/an/hab**, (sous toutes les formes...), répartis en fin de vie à **9 %** vers la filière de traitement des eaux usées en **STEP**, et à **44 %** vers la filière de stockage des OM en **ISDND**.

Nous avons par ailleurs utilisé les facteurs de conversion suivants :

- Le pourcentage moyen de silicium dans un PDMS est de **37 %**.
- Dans la filière de traitement des OM (ISDND) en moyenne :
1 éq.hab/an = 400 kg OM = 32 à 60 m³ de biogaz [ADEME '05].
- Dans la filière de traitement des eaux (STEP) en moyenne :
1 éq.hab/an = 20 kg de boues sèches = 3,6 à 9,8 m³ de biogaz [Moletta-Canselle '03].

Le tableau ci-dessous présente ces résultats :

Tableau 45 : Estimation des teneurs théoriques maximales en COVSi des biogaz (ISDND et STEP) et du % de Si initial présent dans le biogaz.

	Filière « ISDND »	Filière « STEP »
Masse silicone par éq.hab	440 g	90 g
Masse silicium par éq.hab	163 g	33 g
Masse OM ou boues par éq.hab	400 kg	20 kg
Volume biogaz par éq.hab	32 à 60 m ³	4 à 10 m ³
Teneur maximum des biogaz en mg Si/m ³ de biogaz	2 700 à 5 000 mg Si/m ³	3 300 à 8 250 mg Si/m ³
Teneur mesurée en mg Si/m ³ de biogaz	100 mg Si/m ³	< 5 mg Si/m ³
% de Si initial présent dans le biogaz	2 à 3,7%	< 0,15%

De nombreuses hypothèses et estimations ont été utilisées pour aboutir aux résultats ci-dessus. Il convient donc d'interpréter ces valeurs numériques avec prudence. Néanmoins, les ordres de grandeur des pourcentages de silicium (provenant des silicones consommés) qui aboutissent dans les biogaz autorisent quelques commentaires :

⇒ Dans la filière de traitement des déchets en ISDND, *ce sont 2 à 4 % du Si consommé* qui est retrouvé dans les biogaz. Ces valeurs, relativement importantes, prennent un sens si on les compare aux taux de dégradation (jusqu'à 10%) mesurés lors des expériences de laboratoire. Les ordres de grandeur sont comparables et apportent une certaine validation des différentes hypothèses émises, en particulier concernant les quantités de silicones acheminées vers cette filière.

⇒ Dans la filière de traitement des eaux, le pourcentage du silicium consommé qui arrive jusque dans les biogaz de digestion de boues est très faible, moins de 0,2 %. Ceci est dû, comme indiqué précédemment, à la spécificité des molécules siliciées concernées, en particulier à leur volatilité et à leur capacité à s'adsorber sur la matière organique ou sur d'autres supports solides. Ce résultat global est plutôt cohérent avec les estimations d'une perte de plus de 90% des COVSi entre le secteur de leur consommation et celui de la production du biogaz en STEP. Il est même possible que la perte soit encore sous-estimée par cette valeur.

Perspectives d'évolution des teneurs en COVSi dans les biogaz

Compte-tenu de l'ensemble des informations obtenues, il paraît possible de faire des projections « raisonnables », tout du moins pour ce qui concerne la filière de traitement des déchets solides en ISDND.

Dans la mesure où les teneurs en COVSi des biogaz des trois sites étudiés sont très voisines, nous pouvons supposer que les mécanismes de formation des COVSi sont similaires d'une décharge à l'autre. Par ailleurs, si les modes d'exploitation des ISDND n'évoluent pas, et si la nature des silicones enfouis avec les OM est constante, il n'y a aucune raison pour que les ratios : *Silicium dans le biogaz/silicium consommé* soient modifiés.

A partir de cette hypothèse et si nous tenons compte de l'augmentation d'environ 5 % de la consommation annuelle de silicones, **il y aura une croissance identique de 5 % des teneurs en COVSi dans les biogaz.** Cela conduira, pour les biogaz d'ISDND étudiés, à des teneurs d'environ 150 mg Si/Nm³ en 2020... Il paraît plus difficile de se prononcer sur l'évolution des biogaz de boues de STEP, mais la tendance devrait être la même.

Cette synthèse a permis de corrélérer une grande partie des résultats des travaux de recherche menés. Le principal enseignement est sans doute de pouvoir affirmer que les biogaz issus de la digestion de boues de STEP et ceux qui proviennent des alvéoles d'ISDND sont très différents en termes de teneurs et de qualité des COVSi.

Cette évidence devra absolument être prise en compte avant toute étude ultérieure relative aux COVSi, et tout particulièrement pour une adaptation spécifique des procédés d'épuration.

Conclusions & Perspectives

"Le gain de notre étude, c'est en être devenu meilleur et plus sage."

Montaigne, essais

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Comme pour la plupart des énergies renouvelables, l'avenir du biogaz, à court et moyen termes, est soumis aux volontés politiques de favoriser son développement et aux évolutions du marché des énergies fossiles (diminution des ressources, stratégies géopolitiques...).

Dans ces conditions, il apparaît indispensable de recenser, de prendre en compte et de tenter de résoudre les multiples problèmes techniques rencontrés tout au long des filières d'élimination de déchets conduisant à la production de biogaz et à sa valorisation.

La problématique dite (*de manière restrictive*) des "**Siloxanes**" est connue des exploitants de biogaz et des motoristes pour ses conséquences technico-économiques souvent désastreuses. En revanche, il est apparu qu'aucune étude scientifique d'ampleur ne s'était focalisée sur ces **Composés Organiques Volatils du Silicium**, rebaptisés **COVSi** pour prendre en compte aussi les composés volatils du silicium non oxygénés, comme les silanes et les silazanes, ainsi que des silanols.

Les objectifs fixés étaient ambitieux :

- Mettre à jour les **mécanismes de formation des COVSi** : à partir de la dégradation des silicones.
- Finaliser des **moyens d'échantillonnage et d'analyse des COVSi dans les biogaz**.
- Effectuer des **diagnostics à partir de plusieurs sites industriels** dans deux filières très différentes d'élimination de déchets.
- Dresser un **bilan matière sur les Composés Organiques du Silicium** dans les produits de consommation, pour prédire leurs orientations en fin de vie et leurs impacts sur la qualité des biogaz.

Au terme de ce travail, un certain nombre d'avancées ont été réalisées, même si toutes les questions posées n'ont pas été résolues.

☞ **Sur la genèse des COVSi :**

Il est évident que les silicones, au sens large, sont à l'origine des **COVSi** détectés dans les biogaz. Lorsqu'il y a dégradation des matériaux siliconés, la première étape est probablement une hydrolyse chimique conduisant à la formation de petites molécules, des **COVSi** polaires et hydrophiles, de type silanol. Ceux-ci sont plutôt solubles en milieux aqueux (comme les lixiviats) et peuvent subir une deuxième étape de dégradation qui serait de nature biologique. Le facteur limitant à cette étude concerne l'identification des sous-produits de dégradation. Ces derniers ne sont pas stables dans le temps, ils peuvent évoluer par recombinaison en fonction du contexte bio-physico-chimique local. Une des principales conclusions à ce stade est qu'il est illusoire de chercher à les identifier individuellement, tant la chimie des **COVSi** paraît complexe.

☞ Sur la présence des COVSi dans les biogaz et le comparatif des filières :

Les nombreuses analyses de terrain ont permis de différencier quantitativement et qualitativement les biogaz. Ces résultats ont permis de confirmer certaines hypothèses notamment à partir des comparatifs entre la méthode GC-MS qui apporte une identification possible de 9 COVSi (au maximum) et la méthode développée et brevetée au LGCIE qui fournit un *Indicateur global de la teneur en silicium* du biogaz. Cette méthode, basée sur une absorption des COVSi en milieux aqueux s'est avérée nettement plus performante que la GC-MS sur les biogaz d'ISDND. Cela confirme la présence importante des COVSi polaires et hydrophiles non détectés (parce que non recherchés...) par GC-MS. Les teneurs en COVSi dans les trois biogaz d'ISDND sont remarquablement proches (≈ 100 mg Si/Nm³ de biogaz). Concernant les biogaz issus des digesteurs de boues de STEP, les deux méthodes fournissent des résultats comparables avec des teneurs plutôt faibles (< 10 mg Si/Nm³ de biogaz). La GC-MS permet, dans ce cas, une avancée supplémentaire sur la nature des COVSi. Les espèces cycliques D4 et D5 sont majoritaires. Ces résultats, replacés dans le contexte filière, sont cohérents avec la présence importante de ces composés dans les produits domestiques et cosmétiques. La faible teneur dans les biogaz de STEP pourrait être expliquée par une perte dans le réseau d'assainissement (volatilisation, adsorption) et/ou des traitements des eaux usées et des boues. Il a aussi été démontré qu'une part non négligeable de ces COVSi, reste fortement adsorbée sur les boues elles-mêmes en conditions mésophiles. Ils pourraient être désorbés et entraînés avec le biogaz en cas de digestion thermophile.

☞ Sur le bilan sociétal de la consommation des silicones et de leur fin de vie :

Il est apparu une réelle difficulté de disposer de données chiffrées à l'échelle locale. Les raisonnements, basés sur des évaluations de production par catégorie, pourraient sans doute être affinés. Ils permettent néanmoins de fournir des données macroscopiques de la consommation moyenne de silicones par habitant et par an. Le découpage final par filière d'élimination est certes à considérer avec prudence, mais il permet tout de même de fixer un ordre de grandeur de la dégradation moyenne des silicones en décharges, de 2 à 3 %. Compte-tenu de la croissance mondiale de production (donc de consommation) des silicones et si leur taux de dégradation est considéré comme constant, il paraît évident que les teneurs en COVSi dans les biogaz pourraient augmenter de 5 à 7 % par an.

Ces hypothèses rendent indispensables la poursuite de travaux de recherches dans plusieurs directions pour compléter ceux qui viennent d'être décrits et qu'il convient de considérer comme un premier « défrichage » global de la problématique.

⇒ Il paraît nécessaire de continuer à affiner les mécanismes de dégradation des silicones dans des contextes bio-physico-chimiques plus proches de la réalité de terrain (alvéoles, digesteur).

⇒ Il faut poursuivre le comparatif critique des techniques analytiques, mais aussi des méthodes de prélèvement et de stockage du biogaz avant analyse. L'analyse doit se faire au plus près de la source et plutôt dans l'objectif d'un indicateur global de silicium.

⇒ D'un point de vue plus large, il faudrait poursuivre les diagnostics de **COVSi** sur de nombreux sites de production de biogaz pour confirmer ou infirmer les tendances soulignées dans ce travail. Il serait judicieux de mettre en place des banques de données " Si/Biogaz " par filière de production, de développer des réseaux de réflexions *inter* et *intra* filières.

⇒ La meilleure connaissance des familles de **COVSi** (polaires, apolaires, linéaires, cycliques...) présentes dans un biogaz selon son origine (alvéoles d'ISDND, digesteur de boues de STEP, de bio-déchets...) doit permettre de différencier et d'optimiser les traitements épuratoires. Là encore, les retours d'expérience des exploitants doivent être regroupés et analysés pour évoluer vers des procédés mieux ciblés.

⇒ Le traitement à la source par la réduction de la quantité de silicones dans nos déchets semble irréaliste, du moins à l'heure actuelle. Par contre, le développement de silicones dont la biodégradation serait plus facile et conduirait à la formation de silice (SiO_2) devrait permettre de limiter la quantité de **COVSi** dans les biogaz de fermentation.

Pour conclure, le champ d'investigation est très large, il est d'évidence pluridisciplinaire et son développement ne pourra être efficace qu'avec une bonne synergie entre les acteurs académiques, les producteurs et exploitants de biogaz, les industries des silicones et les pouvoirs publics.

Les enjeux sociétaux et environnementaux associés à une valorisation des biogaz sont importants. L'exploitation « durable » de ce potentiel énergétique passera par la mise en œuvre de solutions techniques adaptées pour l'épuration des Composés Organiques Volatils Siliciés.

Références Bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



A

1. [ACCETTOLLA *et al.* '08]. ACCETTOLA F., GUEBITZ G.M., SCHOFTNER R. *Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies*. Clean Technologies and Environmental policy, 2008, vol. 10, n° 2, pp. 211-218. ISSN: 1618-954X (édité) 1618-9558 (En ligne).
2. [ADEME '99] *Le biogaz et sa valorisation – Guide méthodologique*. Réf ADEME 3104 / GDEO 2.56.B.03.98. Angers : ADEME - GDF; Mars 1999; 63 p. ISBN 2-86817-310-1
3. [ADEME '00] *La valorisation énergétique du Biogaz dans les transports urbains – Actions de villes européennes : Etat de l'art*. Réf ADEME 3838, Paris : ADEME ; Octobre 2000, 72 p. Collection : connaître pour agir
4. [ADEME '01] *Gérer le gaz de décharge – Techniques et recommandations*. SOLAGRO pour l'ADEME, Angers : ADEME, Décembre 2001, 145 p. Collection : connaître pour agir - Guides et cahiers techniques
5. [ADEME '03] *Réalisation d'un référentiel technique et économique d'unités de traitement de déchets organiques par méthanisation avec et sans valorisation du biogaz*. Référence dossier 12011. Lyon : Cabinet Merlin pour l'ADEME. 2003.
6. [ADEME '05] *Impacts environnementaux de la gestion biologique des déchets : bilan des connaissances*. Rapport final de l'étude répondant au Marché n° 0375C0081 entre l'ADEME et le Groupement Cemagref – INRA – CREED – Anjou Recherche – Ecobilan – Orval. 2005. Paris : ADEME ; Octobre 2005, 331 p. Collection : connaître pour agir. Disponible sur : ww2.ademe.fr.
7. [ADEME '06] *Prévention de la production des déchets. Bilan 2006*. Réf ADEME : 6170, Angers : ADEME. Juin 2007 - 21 X 29,7 - 12p. Disponible sur : <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?id=45277&p1=1&ref=12441>.
8. [AGUILAR *et al.* '99] AGUILAR A., CASAS C. LEMA J.M. *Degradation of Volatile Fatty Acids by Differently Enriched Methanogenic Cultures: Kinetics and Inhibition*. Water Research, 1995, vol. 29, n° 2, p. 505-509.
9. [AIR TOXICS '02] Air Toxics Ltd. *Siloxanes by GC/MS: Introducing the Air Toxics Ltd Method*. In the Air, 2002, vol. 7, n° 1.
10. [ALLEN *et al.* '97] ALLEN R.B., KOCHS P., CHANDRA G. *Industrial organosilicon materials, their environmental entry and predicted fate*. In: G. Chandra, The Handbook of Environmental Chemistry, Part H: Organosilicon Materials, vol. 3, Berlin : Springer-Verlag, 1997, pp. 1-25.
11. [AND International '04] AND International. *Le marché de la méthanisation en France – hypothèses d'évolution à 5 et 10 ans*, Synthèse d'étude. Paris : AND International, GDF-ADEME, 2004, 15 p.
12. [ANNELIN - FRYE '89]. ANNELIN R. B., FRYE C. L. *The Piscine Bioconcentration Characteristics of Cyclic and Linear Oligomeric Permethylsiloxanes*. The Science of the Total Environment, 1989, vol. 83, n° 1, pp. 1-11.
13. [ARAMATA – SAITOH '97], ARAMATA M., SAITOH K. *Analytical Method for Silicone Determination in the Environment by Pyrolysis / GC-AED*. American Laboratory, 1997, vol. 29, n° 15, p. 19.
14. [ARAN '01] ARAN C. *Modélisation des écoulements de fluides et des transferts de chaleur au sein des déchets ménagers. Application à la réinjection de lixiviats dans un centre de stockage*. Thèse - Toulouse Institut national Polytechnique de Toulouse, 2000, 242 p.
15. [ARCHER – KIRSHOP '90] ARCHER D. B., KIRSHOP B. H. *The microbiology and control of anaerobic digestion*. In: Wheatley A Anaerobic Digestion, A Waste Treatment Technology. London : Elsevier, 1990, pp 43-91.
16. [ARENDE - KOHL '96] ARENDT G., KOHL E.G. *Spurenstoffe in Deponiegas. Neue Erkenntnisse über siliziumorganische Verbindungen*. In: Rettenberger, G. (ed.) Deponiegas 1995: Nutzung und Erfassung. Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft 9., Bonn : Economica, 1996, pp.9-20
17. [ATEE-ENERGIE PLUS '98] ATEE-ENERGIE PLUS. *Biogaz : un gaz naturel et renouvelable*. Dossier Energie Plus, 15 octobre 1998, n° 213.
18. [ATKINSON '91] ATKINSON R. *Kinetics of the gas-phase reactions of a series of organosilicon compounds with OH and NO radicals, and O₃ radicals and O₃ at (297°2) K*. Environmental science and technology, 1991, vol. 25, n° 5, pp. 863-866.
19. [AUSTIN '78] AUSTIN J.H. Silicon levels in human tissue. In: Bendz, G.& Lindqvist, I. (Ed.), *Biochemistry of Silicon and Related Problems*. New York : Plenum Press, 1978, pp. 255-268.

B

20. [BUTRYM '08] Butrym E. D. *Analysis of Silicone Contaminants on Electronic Components by Thermal Desorption GC-MS*. Ringoes, NJ : Scientific Instrument Services, Inc. 2008. Disponible sur <http://www.sisweb.com/referenc/applnote/app-88.htm> consulté le 9 Mai 2008.
21. [BALTUSSEN *et al.* '98] BALTUSSEN A.E., FRANCK D., SANDRAA P., JANSSENA H. G., CRAMERSA C. *Capillary GC Determination of Amines in Aqueous Samples Using Sorptive Preconcentration on Polydimethylsiloxane and Polyacrylate Phases*. Journal of High Resolution Chromatography, 1998, vol. 21, n° 12, pp. 645-648.
22. [BIGGS-FETZER '89] BIGGS W.R., FETZER J.C. *Thermal gradient liquid chromatography: Application to selective element detection by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. Analytical Chemistry, 1989, vol. 61, pp. 236-240.

23. [BILCAN '00] BILCAN A. *Modélisation de la combustion dual-fuel pour les moteurs de cogénération*. Rapport de stage de DEA, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 2000, 54 p.
24. [BILCAN *et al.* '02] BILCAN A., Le CORRE O., TAZEROUT M., BITIR I., ATHANASOVICI V. *Valorisation du biogaz dans les moteurs à combustion interne*. Colloque Franco-Roumain « Energie-Environnement-Economie », 2002, pp. 253-259, ISBN 973-8165-22-9.
25. [BITTON '94] BITTON G. *Wastewater Microbiology*. 2nd. Edition, New York : Wiley-Liss Pub., 1994, 746 p, ISBN # 0-471-32047-1.
26. [BlueStar Silicones communication personnelle '08] Réunion du 10 Mai 2008, au centre de recherche de Bluestar silicones ®, Saint Fons, France.
27. [BUCH-INGERBRIGSTON '79] BUCH R.R., INGERBRIGSTON D.N. *Rearrangement of polydimethylsiloxane fluids on soil*. Environmental Science and Technology, 1979, vol. 13, pp. 676-679.
28. [BRIQUET *et al.* '96] BRIQUET F., COLAS A., THOMAS X. « *Silicones à usage médical* ». Dow Corning, Division Santé Europe, 1996.
Disponible sur : <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/MMV0396-02.pdf>.
29. [BOVE – LUNGI '06] BOVE R., LUNGI P. *Electric power generation from landfill gas using traditional and innovative technologies*. Energy Conversion and Management, 2006, vol. 47, n° 11-12, pp. 1391-1401.
30. [BARNES *et al.* '96] BARNES S.M., DELWICHE C.F., PALMER J.D., PACE N.R. *Perspectives on archaeal diversity, thermophily and monophyly from environmental rRNA sequences*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1996, vol. 93, n° 17, pp. 9188-9193.
31. [BELLAMA *et al.* '04] BELLAMA M., MEYER S. R., PELLENBARG R. *Detection of environmental polyorganosiloxanes (silicones) by silicon-29 NMR spectroscopy*. Applied Organometallic Chemistry, 2004, vol. 5, n° 2, pp. 107-109.
32. [BISCHOFF – CRAY '99] BISCHOFF R., CRAY S. E. *Polysiloxanes in macromolecular architecture*. Progress in Polymer Science, 1999, vol. 24, pp. 185–219.

C

33. [CAMACHO-PREVOST '08] CAMACHO P., REVOST C. *Chapitre 9 : Méthanisation des boues*. **In** : Coordinateur : René MOLETTA. La Méthanisation. Paris : Editions Tec et Doc, 2008. 531 p.
34. [CARETTE – POUCHOL '01] CARETTE L., POUCHOL J.M. *Silicones*. **In** : Traité plastiques et composites. Techniques de l'ingénieur, 2001, A3475, pp. 1-8.
35. [CARPENTER – GERHARDS '97] CARPENTER J.C., GERHARDS R. *Chapter 2: Methods for the Extraction and Detection of Trace Organosilicon Materials*. **In** : Editor: Chandra G., Environmental Samples. Organosilicon Materials; The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 Anthropogenic Compounds, Part H, New York : Springer- Verlag, 1997, p. 27.
36. [CARPENTER *et al.* '95] CARPENTER J.C., CELLA J.A., DORN S.B. *Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soil*. Environmental science and technology, 1995, vol. 29, pp. 864–868.
37. [CASSIDY *et al.* '76] CASSIDY R.M., HURTEAU M.T., MISLAN J.P., ASHLEY R.W. *Preconcentration of organosilicones on porous polymers and separation by molecular-sieve and reversed-phase chromatography with an atomic absorption detection system*. Journal of Chromatographic Science, 1976, vol. 14, pp. 444-447.
38. [CAYROL '03] CAYROL F. *La gestion des biodéchets : état et besoins dans le cadre français*. Intervention de François CAYROL lors de la réunion ECRIN du 12 juin 2003 à Paris. Compte-rendu disponible sur : <http://www.bioetlog.com/bio/IMG/docspoursite/confECRINbiodéchetsjuin2003.pdf>.
39. [CES '08] CES. *A socio-economic study on silicone in Europe*. Cambre Associates, 2008.
Disponible sur internet : <http://www.silicones-europe.com/socioeconomic/>

D

40. [DE BORTOLI *et al.* '86] DE BORTOLI M., KNOPPEL H., PECCHIO E., PELI A., ROGORA L., SCHAUENBURG H., SCHLITT H., VISSERS H. *Concentrations of selected organic pollutants in Indoor and outdoor air in northern Italy*. Environment International, 1986, vol. 12, pp. 343-350.
41. [DEGREMONT '89] DEGREMONT. *Mémento technique de l'eau*. Tome 1. Editions Lavoisier Paris. 9^{ème} édition, 1989, 592 p.
42. [DELBES '00] DELBES C. *Diversité et dynamique structurales et fonctionnelles de la communauté microbienne d'un digesteur anaérobie : Approche moléculaire à partir des ADN et ARN 16s*. Thèse. Lyon : LEM, Université Claude Bernard, Lyon I, 2000, 170 p.
43. [DELBES *et al.* '01] DELBES C., MOLETTA R., GODON J.J. *Bacterial and archaeal 16S rDNA and 16S rRNA dynamics during an acetate crisis in an anaerobic digester ecosystem*. FEMS Microbiol. Ecol., 2001, vol. 35, pp. 19-26.
44. [DELINEAU- BOUDKA '00] DELINEAU T., BOUDKA A. *Le concept du bioréacteur*. Convention Ademe /SITA n° 99 06 013. Paris : Ademe, 2000. 297 p.
45. [DESPANDE-REZAC '01] DESPHANDE G., REZAC M. *Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethyl siloxane) and poly(dimethyl diphenyl siloxane)*. Polymer Degradation and Stability, 2002, vol.76, pp. 17–24.
46. [DEWIL *et al.* '07] DEWIL R., APPELS L., BAEYENS J., BUCZYNSKAD A., VAECKD L. V. *The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge*. Talanta, 2007, vol. 74, n° 1, pp. 14–19.
47. [DEWIL *et al.* '05] DEWIL R., APPELS L., BAEYENS J. *Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes*. Energy Conversion and Management, 2005, vol. 47, pp. 1711-1722.
48. [DOORN-BARLAZ '95] DOORN M.R., BARLAZ M.A. *Estimate global emission from landfills and open dumps*. US Environmental Protection Agency reports EPA-600/R-95-019, Washington D C : US Environmental protection agency, 1995. 50p.

49. [DORN-SKELLY FRAME '94] DORN S.B., SKELLY-FRAME E.M. *Development of a high-performance liquid chromatographic-inductively coupled plasma method for speciation and quantification of silicones: From silanols to polysiloxanes*. Analyst, 1994, vol. 119, n° 8, pp. 1687-1694, ISSN 0003-2654.
50. [DOW CORNING '97] DOW CORNING. *An Overview of Volatile Methylsiloxane (VMS) Fluids in the Environment*. Environmental Information Updates, May 1997.
Disponible sur : <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-1034A-01.pdf>
51. [DOW CORNING '99] DOW CORNING, Environmental Information Updates. *Organosilicon Compounds in Biogas*. Midland, MI : DOW CORNING, November 1999.
52. [DUNOGUES '88] DUNOGUES J. *Le Silicium organique*. La Recherche, mai 1988, n°199, pp. 596-604.
53. [DURKIN *et al.* '98] DURKIN A.J., EDIGER M.N., PETTIT G.H. *Quantification of polydimethylsiloxane concentration in turbid samples using Raman spectroscopy and the method of partial least squares*. Lasers in medical science, 1998, vol. 13, n° 1, pp. 32-41. ISSN 0268-8921.

E

54. [EDEN '02] EDEN. *La méthanisation à la ferme*. Fiche réalisée avec le soutien de l'ARPE ; 2002, 20 p.
55. [EurObserv'ER '07] EurObserv'ER, Observatoire des énergies renouvelables. *Baromètre du biogaz*, 2006, n° 173.
Disponible sur : http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro173a.pdf
56. [EVERAERT - BAEYENS '04] EVERAERT K., BAEYENS J. *Catalytic combustion of volatile organic compounds*. Journal of Hazardous Materials, 2004, vol. 109, pp. 113-139.

F

57. [La FARGE '95] La FARGE B. *Le biogaz. Procédés de fermentation méthanique*. Paris : Edition Masson., 1995, 237 p. Coll. Ingénierie de l'environnement ISBN 2-225-84257-4.
58. [FANNING - PILSON '73] FANNING K.A., PILSON M.E. *On the spectrophotometric determination of dissolved silica in natural waters*. Analyst. Chem., 1973, vol. 45, pp. 136-140.
59. [FELBY '86] FELBY S. *Determination of organosilicon oxide polymers in tissue by atomic absorption spectroscopy using hga graphite furnace*. Forensic Science International, 1986, vol. 32, pp. 61-65.
60. [FENFINGER *et al.* '97] FENDINGER N. J., LEHMANN R. G., MIHAICH E. M. *Polydimethylsiloxane*. In: Chandra G. editor; Chandra G., editor. *Organosilicon materials*. Berlin, Germany: Springer-Verlag; 1997. pp. 181-223.
61. [FENDINGER *et al.* '96] FENDINGER N. J., McAVOY D. C., ECKHOFF W. S. *Environmental occurrences of polydimethylsiloxanes (PDMS)*. Environmental Science and Technology, 1996, vol. 31, pp. 1555-1563.
62. [FESSENDEN - HARTMAN '70] FESSENDEN R.J., HARTMAN R. A.. *Metabolic fate of phenyltrimethylsilane and phenyldimethylsilane*. Journal of Medicinal Chemistry, 1970, vol. 13, pp. 52-54.
63. [FORBES *et al.* '90] FORBES K.A., VECCHIARELLI J.F., UDEN P.C., BARNES R.M. *Evaluation of inductively coupled plasma emission spectrometry as an element-specific detector for supercritical fluid chromatography*. Anal. Chem., 1990, vol. 62, pp. 20-33.
64. [Frye '87] FRYE C.L. *A cautionary note concerning organosilicon analytical artifacts*. Environ. Toxicol. Chem., 1987, vol. 6, pp. 329-330.
65. [FRYE '88] FRYE C.L. *The environmental fate and ecological impact of organosilicon materials: a review*. Sci Tot Environ, 1988, vol. 73, n° 1-2, pp. 17-22. ISSN 0048-9697.
66. [FUX '79] FUX P. *Determination of trace amounts of polydimethylsiloxane in extracts of chemicals by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy X*. Analyst, 1979, vol. 115, pp. 179-183.

G

67. [GARCIA *et al.* '00] GARCIA J.L., PATEL B.K.C., OLLIVIER, B. *Taxonomic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic Archaea*. Anaerobe, 2000, vol. 6, pp. 205-226.
68. [GERMAIN *et al.* '06] GERMAIN P., DUMONT N., CHATAIN V. *Quantification du Silicium total dans le biogaz*. Brevet international WO/2006/129007. 7 Décembre 2006.
69. [GODON-MOLETTA '98]. GODON J.J., MOLETTA R. *A molecular identity card for wastewater microorganisms*. Biofutur, 1998, vol. 1998, n° 178, pp. 38-40.
70. [GOMEZ PALACIOS *et al.* '02] GOMEZ PALACIOS J., RUIZ de APODACA M., REBELLO A., AZCARATE J. *European policy on biodegradable waste: a management perspective*. Water Science and Technology, 2002, vol. 46, n° 10, pp. 311-318.
71. [GOURDON '87] GOURDON R. *Traitement d'un lixiviat en filtre bactérien : -étude cinétique de l'épuration la fraction organique facilement biodégradable (acide gras volatils), - Analyse de la fraction organique non biodégradable*. Thèse de doctorat Sciences et Techniques du déchet, Lyon : INSA de Lyon, 1987, 208 p.
72. [GRAIVER *et al.* '03] GRAIVER D., FARMINER K.W., NARAYAN R. *A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment*. Journal of polymers and the Environment, 2003, vol. 11, n° 4, pp. 129-136.
73. [GRIESSBACH - LEHMANN '99] GRIESSBACH E., LEHMANN R.G. *Degradation of polydimethylsiloxane fluids in the environment — a review*. Chemosphere, 1999, vol. 38, n° 6, pp. 1461-1468.

74. [GRÜMPING – HIRNER '99] GRÜMPING R., HIRNER A. V. *HPLC/ICP-OES determination of water-soluble silicone (PDMS) degradation products in leachates*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999, vol. 363, pp. 347–352.
75. [GRÜMPING *et al.* '98] GRÜMPING R., MIKOLAJCZAK D., HIRNER A.V. *Determination of trimethylsilanol in the environment by LT-GC/ICP-OES and GC-MS*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1998; vol. 361, pp. 133–139.
76. [GRÜMPING *et al.* '99] GRÜMPING R., MICHALKE K., HIRNER A.V., HENSEL R. *Microbial Degradation of Octamethylcyclotetrasiloxane*. Applied and Environmental Microbiology, 1999, vol. 65, n° 5, pp. 2276-2278.
77. [GUIBELIN '08] GUIBELIN E. *Lutte contre la pollution des eaux Traitements des boues d'épuration*; Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, 15 P p.
78. [GÜLDEN *et al.* '97] GÜLDEN M., TURAN A., SEIBERT H. *Substanzen mit endokriner Wirkung*. **In**: Oberflächengewässern, UBA Texte 46/97. Berlin : Umweltbundesamt, 1997.
79. [GUYOT '90] GUYOT J. P. *Etude de quelques interactions microbiennes lors de la digestion anaérobie de la matière organique par des cultures mixtes définies ou naturelles*. Thèse. Marseille : Université de Provence Aix-Marseille I, 1990.

H

80. [H.E.R.A. '98] H.E.R.A.-Dow Corning. *Degradation of Silicone Polymers in Nature*. Dow Corning publications-Environmental Information - Update, 1998, Ref. n° 01-1113-01.
81. [HARRIS] HARRIS P. *History of Biogas, an Introduction to Biogas*. Biofuel Network. Disponible sur : <http://www.ees.adelaide.edu.au/pharris/biogas/History.html>
82. [HAGMANN *et al.* '99] HAGMANN M., HEIMBRAND E., HENTSCHEL P. *Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants*. **In**: Proceedings Sardinia 99, seventh international waste management and landfill symposium, Cagliari, Italy, 4–8 October 1999.
83. [HAGMANN *et al.* '01] HAGMANN M., HESSE E., HENTSCHEL P., BAUER T. *Purification of biogas – removal of volatile silicones*. **In**: Proceedings Sardinia 2001 Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, vol. 2, pp. 641-644.
84. [HAMILTON '02] HAMILTON R. *Hydrolysis of silicone polymers in aqueous systems*; Thèse de doctorat. Ontario, Canada : Lakehead University, 72 p.
85. [HAUPTKORN *et al.* '01] HAUPTKORN S., PAVEL J., SELTNER J. *Determination of silicon in biological samples by ICP-OES after non-oxidative decomposition under alkaline conditions*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001, vol. 370, n° 2-3, pp. 2460-2500.
86. [HAUSLER – HAUSLER '81] HAUSLER D.W., HAUSLER L.T. *Non aqueous on-line simultaneous determination of metals by size exclusion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection*. Anal. Chem., 1981, vol. 53, pp. 1223- 1240.
87. [HEINEN '77] HEINEN W. *Proceeding of the 40th Nobel Symposium*. 1977, Sweden, Aug. 23–29.
88. [HEDUIT '87] HEDUIT M. *Méthanisation des déjections animales. Dépollution et production d'énergie*. Revue générale de thermique, 1987, vol. 26, n° 303, pp.228-235.
89. [HIRNER *et al.* '03] HIRNER A.V., FLASSBECK D., R. GRÜMPING R. **In**: Editor :Craig P. J. *Organometallic Compounds in the Environment*, (Second Edition). Hoboken, NJ : J. Wiley, 2003. Print ISBN: 9780471899938. Online ISBN: 9780470867860
90. [HOBBS *et al.* '75] HOBBS E. J., KEPLINGER M.L., CALANDRA J. C. *Toxicity of polydimethylsiloxanes in certain environmental systems*. *Environmental Research*, 1975, vol. 10, pp. 397–406.
91. [HUPPMANN *et al.* '96] HUPPMANN R., LOHOFF H., SCHROEDER H. *Cyclic siloxanes in the biological wastewater treatment process – determination, quantification, and possibilities of elimination*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1996, vol. 354, pp. 66–71.
92. [HAMELIK *et al.*, '96] HAMELINK J.L., SIMON P.B., SILBERHORN E.M. *Henry's Law Constant, volatilization rate and aquatic half-life of octamethylcyclotetrasiloxane*. Environmental science and technology, 1996, vol. 30, pp. 1946-1952.
93. [HOBSON - SILBERHORN '95] HOBSON J.F., SILBERHORN E.M.. *Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS), a case study: summary and aquatic risk assessment*. Environmental Toxicology and Chemistry, 1996, vol. 14, n°10, pp. 1667-1673.
94. [HOBSON '95] HOBSON J.F. *Existing chemical testing for environmental fate and effects under TSCA section 4: a case study with octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS)*. Environ. Toxicol. Chem. vol. 14, pp. 1635–1638.
95. [HSDB '07] Hazardous Substances Data Bank (HSDB). US national library of medicine. Données disponible à l'adresse suivante : <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen.HSDB>.

I

96. [IFEN '01] Enquête « Les collectivités locales et l'environnement » - volet Eau. La gestion de l'eau potable en France en 2001. (n° ET44) Disponible sur : http://www.economie.eafrance.fr/IMG/pdf/IFEN_SCEES_gestion_eau_potable_2001.pdf.
97. [IFEN '07] IIFEN. Ministère de l'Écologie et du Développement durable. *L'économie de l'environnement en 2005 - Rapport de la Commission des comptes et de l'économie de l'environnement*. Orléans, Ifen juillet 2007. 151 p. (coll. Les synthèses). Disponible sur : <http://www.ifen.fr/donnees-essentielles/economie/depenses/la-depense-de-gestion-des-eaux-usees.html>.

J

98. [JIA *et al.* '03] JIA X., WANG T.BU X., WU J. *Isolation and analysis of trace level of silicone oil In: pharmaceutical bulk drug substance by ICP-AES*. Microchemical Journal, 2003, vol. 75, n°2, pp. 103-107.

99. [JAFFRIN *et al.* '03] JAFFRIN A., BENTOUNES N., JOAN A.M., MAKHLOUF S. *Landfill Biogas for heating Greenhouses and providing Carbon Dioxide Supplement for Plant Growth*. Biosystems Engineering, 2003, vol. 86, n° 1, pp. 113-123.

K

100. [KANG *et al.* '05] KANG Y., DEN W., BAI H., KO F.-H. *Direct quantitative analysis of phthalate esters as micro-contaminants in cleanroom air and wafer surfaces by auto-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry*. The Journal of Chromatography, 2005, vol. 137, pp. 1070.
101. [Keml '04] klassificeringslistan. <http://www.kemi.se/kemi/kategorier/databaser/klassificeringslistan/amne.cfm>
102. [KING.- STANTIAL '33] KING E.J., STANTIAL H. *The biochemistry of silicic acid. I. microdetermination of silica*. Biochem. J., 1933, vol. 27, pp. 990.
103. [KOMIYAMA *et al.* '06] KOMIYAMA M., MISONOU T., TAKEUCHI S., UMETSU K., TAKA J. *Biogas as a reproducible energy source: Its steam reforming for electricity generation and for farm machine fuel*. International Congress Series, 2006, vol. 1293, pp. 234-237.
104. [KOE - TAN '90] KOE L.C.C., TAN N.C. *GC-MS identification of gaseous volatiles in wastewater*. Environmental Monitoring and Assessment, 1990, vol. 15, n°1, pp. 13-24.
105. [KNOX *et al.* '00] KNOX K. & KNOX Associates. *Sustainable landfill in the UK: A review of current knowledge and outstanding R&D needs*. London : The norlands Foundation and ESART, Février. 2000, 31p + annexes.
106. [KOTCHETKOV *et al.* '01] KOTCHETKOV A., SMITH J.S, RAVIKRISHNA R, VALSARAJ K.T., THIBODEAUX L.J. *Air-water partition constants for volatile methyl siloxanes*. Environmental Toxicology and Chemistry. 2001, vol. 20, n°10, pp. 2184-2188.
107. [KROGH '99] KROGH, H. 1999. Problematiske stoffer i byggevarer. SBI-Meddelelse 122. Statens Byggeforskningsinstitut, Hørsholm.

L

108. [LANINI *et al.* '97] LANINI S., AGUILLAR O., LEFEBVRE X., BALLANSAT G. *Temperature increase in landfills during the aerobic period*. In: Proceeding Sardinia of the Sixth International landfill symposium, Cagliari, 1997, Italy, vol. I, pp. 121-126.
109. [LANTZ *et al.* '07] LANTZ M., SENSSON M., BJORNSSON L., BORJESSON P. *The prospects for an expansion of biogas systems in Sweden—Incentives, barriers and potentials*. Energy Policy, 2007, vol. 35, pp. 1830–1843.
110. [LANINI '98] LANINI S. *Analyse et modélisation des transferts de masse et de chaleur au sein des décharges d'ordures ménagères*. HDR. Toulouse : Institut de mécanique des fluides de Toulouse, ajouter le nom du laboratoire, 1998, 148p.
111. [LATER *et al.* '88] LATER S., CAMPBELL E.R., RICHTER B.E. *Synchronized temperature/density programming in capillary supercritical fluid chromatography*, J. High. Resolut. Chromatogr. Commun, 1988, vol. 11, pp. 65-70.
112. [LEHMANN *et al.* '98] LEHMANN R. G., MILLER J. R., COLLINS H.P. *Microbial degradation of dimethylsilanediol in soil*. Water, Air, and Soil Pollution, 1998. vol. 106, n° 12, pp. 111-122.
113. [LEHMANN *et al.* '94] LEHMANN R. G., VARAPRATH S., FRYE C.L. *Degradation of silicone polymers in soil*, Environ. Toxicol. Chem., 1994, vol. 13, pp. 1061-1064.
114. [LEHMANN '99] LEHMANN R.G. *Polydimethylsiloxanes Do Not Bioaccumulate*. Midland, Mi, USA : Dow Corning Corporation Publication, 1999, pp. 1-4.
115. [LEHMANN *et al.* '00] LEHMANN R.G., MILLER J.R., KOZERSKI G.E. *Degradation of silicone polymer in a field soil under natural conditions*. Chemosphere, 2000, vol. 41, pp. 743-749.
116. [LEHMANN *et al.* '95] LEHMANN R. G., VARAPRATH S., ANNELIN R.B., ARNDT J.L. *Degradation of silicone polymer in a variety of soils*. Environ. Toxicol. Chem., 1995, vol. 14, pp. 1299-1305.
117. [LEHMANN *et al.* '96] LEHMANN R.G, FRYE C.L, TOLLE D.A, ZWICK T.C. *Fate of sludge-applied silicones in agricultural soil microcosms*. Water Air Soil Pollut., 1996, vol. 87, pp. 231–243.
118. [LEHMANN - MILLER '96] LEHMANN R.G, MILLER J.R. *Volatilization and sorption of dimethylsilanediol in soil*. Environ Toxicol Chem., 1996, vol. 15, pp. 1455–1460.
119. [LEE *et al.* '01] LEE S.H., CHO W.I., SONG T.Y., KIM H.Y., LEE W.J., LEE Y.C. et BAEK Y., 2001, *Removal process for octamethylcyclotetrasiloxane from biogas in sewage treatment plant*. J. of Industrial and Engineering Chemistry, 2001, vol. 7, n° 5, pp. 276-280.
120. [LICKISS '95] LICKISS P. D. *The Synthesis and Structures of Organosilanol*s. Adv. Inorg. Chem., 1995, vol. 42, pp. 147 - 262.
121. [LUKASIAK *et al.* '02] LUKASIAK H, DOROSZ A, PROKOPOWICZ M, ROSCISZEWSKI E, FALKIEWICZ B *Biodegradation of silicones (organosiloxanes)*. In: Biopolymers, vol. 9. New York : Wiley, 2002, pp 539–568.

M

122. [MANURA] MANURA J.J. *Improving Sensitivity in the H.P. 5971 MSD and Other Mass Spectrometers - Part II* Scientific Instrument Services, Inc. 1027 Old York Road, Ringoes, NJ 08551.
Disponible sur <http://www.sisweb.com/referenc/articles/sensit-2.htm>
123. [MARCHAL *et al.* '91] MARCHAL N., BOURDON J.L., RICHARD CL. *Les Milieux de culture pour l'isolement et l'identification biochimique des bactéries*, Paris : Editions DOIN, 1991, 509 p.
124. [MARTGRAFF- WELLS '97]. MARTGRAFF S.J., WELLS J.R. *The hydroxyl radical reaction rate constants and atmospheric reaction products of three siloxanes*. Journal of Chemical Kinetics International, 1997, vol. 29, pp. 445-451.

125. [McFALL *et al.* '85] McFALL J.A., ANTOINE S.R. DeLEON I.R. *Organics in the water column of Lake Pontchartrain*. Chemosphere, 1985, vol. 14, pp. 1253-1265.
126. [McINERNEY '88] McINERNEY M. J. *Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins*. In : Zehnder A.J.B. *Biology of Anaerobic Microorganisms*. New York : John Wiley & Sons, 1988, pp. 373- 416.
127. [McQUAKER '79] McQUAKER N.R. *Calibration of an inductively coupled Plasma-atomic emission spectrometer for the analysis of environmental materials*. Anal. Chem., 1999, vol. 51, pp. 888-895.
128. [MICHALKE *et al.* '02] MICHALKE K., MEYER J., HIRNER A.V., HENSEL R.. *Biomethylation of bismuth by the methanogen Methanobacterium formicicum*. Appl. Organomet. Chem., 2002, vol. 16. pp. 221-227.
129. [MIQUEL – POIGNANT '99] MIQUEL G., POIGNANT S. *Rapport sur les nouvelles techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et des déchets industriels banals*. Rapport n° 1693 déposé le 14 juin 1999, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique.
130. [MOLETTA '93] MOLETTA R. *La digestion anaérobie : du plus petit au plus grand*. Biofutur, 1993, vol. 4, pp. 16-25.
131. [MOLETTA- VERSTRAETE '08] MOLETTA R., VERSTRAETE W. *La méthanisation dans la problématique énergétique et environnementale* Chapitre 1. *In*: René MOLETTA. *La Méthanisation*. Paris : Editions Tec et Doc, 2008, 531 p.
132. [MOLETTA-CANSELLE '03] MOLETTA R., CANSELLE F. *Méthanisation des déchets organiques - Etude bibliographique*. réalisée dans le cadre de RECORD fév.2003 ; Réf : RECORD 01-0408/1A
Disponible sur : <http://www.record-net.org/>
133. [MORGAN *et al.* '91]. MORGAN, J. W., EVISON, L. M., FORSTER, C. F. *Changes to the microbial ecology in anaerobic digesters treating ice cream wastewater during start-up*. Water Research, 1991, vol. 25,n° 6, pp. 639-653.
134. [MULLIN - RILEY '55] MULLIN J.B. RILEY J.P. 1955. *The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to sea water*. Anal. Chim. Acta., 1955, vol. 12, pp. 162-170.
135. [MULLER '05] MULLER G.H. *Breast implants and silicone: silicone crisis' history*. Annales de chirurgie plastique esthétique, 2005, vol. 50, pp. 350-356.
136. [MURPHY-McKEOGH '04] MURPHY J. D., McKEOGH E. *Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste*. Renewable Energy, 2004, vol. 29, n° 7, pp. 1043-1057.
137. [MURPHY *et al.* '04] MURPHY J.D., McKEOGH E., KIELY G. *Technical/economic/environmental analysis of biogas utilisation*. Applied Energy, 2004, vol. 77, n° 4, pp. 407-427.

N

138. [NIEMANN *et al.* '97] NIEMANN M. *Characterization of Si Compounds in Landfill Gas*. *In* : Proceedings Solid Waste Association of North America (SWANA) 20th Annual SWANA Landfill Gas Symposium, Monterey, CA. California Silver Spring, Maryland. March 1997.
139. [NEILSON '98] NEILSON C. *Gas turbine modifications for biomass fuel operations*. Biomass and Bioenergy, 1998, vol. 15, n° 3, pp. 269-273.
140. [NENDZA '07] NENDZA M. Hazard assessment of silicone oils (polydimethylsiloxanes, PDMS) used in antifouling-/foul-release-products in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, vol. 54, n° 8, pp. 1190-1196.
141. [NORDEN '05] NORDEN. Siloxanes in the Nordic Environment. TemaNord 2005:593. Conseil des ministres des pays du Nord, 2005, Copenhague.
Disponible sur: http://www.imm.ki.se/Datavard/PDF/B1643_siloxaner.pdf

O

142. [OTV '97] OTV. *Traiter et valoriser les boues*. Cachan : Editions Lavoisier, 1997, 457 p. Collection OTV.
143. [OSPAR '05] Liste des produits chimiques pour les actions prioritaires, juin 2002. Disponible sur : www.ospar.org. Consulté en mars 2005.
144. [OCDE '92]. OECD. *Guidelines for Testing of Chemicals: Guideline 301- Ready Biodegradability*. Paris, France: Organisation de coopération et de développement économiques, 1992,.
145. [OCDE] Site internet disponible sur : <http://www.oecd.org/home/>

P

146. [PAUL *et al.* '99] PAUL E., ROLS J. L. DEBELLEFONTAINE H. *Perspectives de recherche et d'innovation pour une réduction de la production des boues urbaines*. Journée technique : station d'épuration comment maîtriser à la source la qualité et la quantité des boues, INSA, Toulouse (France), 29 avril 1999.
147. [PELIZARRI *et al.* '76] PELIZARRI E.D., BUNCH J.E., BERKLEY R.E., McRAE J. 1976. Determination of trace hazardous organic vapor pollutants in ambient atmospheres by gas chromatography/mass spectrometry/ computer. J. Anal. Chem., 1976, vol. 48, pp. 803.
148. [PELLENBARG - TEVAULT '86] PELLENBARG R.E., TEVAULT D.E. *Evidence for a Sedimentary Siloxane Horizon*. Environmental science and technology, 1986, vol. 20, pp. 743-744.
149. [PELLENBARG '79] PELLENBARG R.E. *Environmental Poly(organosiloxanes) (silicones)*. Environmental Science and Technology, 1979, vol. 13, n° 5, pp. 565-569.
150. [PELLENBARG - CARHART '91] PELLENBARG R.E., CARHART H.W.. *Sedimentary Siloxanes: A depositional History*. Applied Organometallic Chemistry, 1991, vol. 5, pp. 79-82.

151. [PELLENBARG '91] PELLENBARG R.E. Detection of environmental polyorganosiloxanes (silicones) by silicon-29 NMR spectroscopy. *Applied Organometallic Chemistry*, 1991, vol. 5, pp. 107.
152. [PETERSEN *et al.* '91] PETERSEN D.R., OWEN M.J., PARKER R.D. *X-ray methods*. In: Smith, A.L. *The Analytical Chemistry of Silicones*. Chapter 15. (Ed.) New York : John Wiley & Sons, Inc.
153. [PRABUCKI *et al.* '01]. PRABUCKI M.J., DOCZYCK W., ASMUS D. *Removal of organic silicon compounds from landfill and sewer gas*. In: Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, vol. 2, pp. 631-639.
154. [POULLEAU '02]. Poulleau J pour l'INERIS. *Caractérisation des biogaz – Bibliographie - Mesures sur sites*. Rapport final INERIS DRC-02-27158-AIRE-n°316b –, 31p.
Disponible sur : <http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=199>

R

155. [Rapport danois] Projet du Danish Environmental Protection Agency. Environmental Project N°. 1031, *Siloxanes - Consumption, Toxicity and Alternatives*. Disponible sur internet : <http://www.miljoestvrelsen.dk/>
156. [Rapport suédois '04] Swedish National Screening Programme 2004. *Subreport 4 Siloxanes*. Disponible sur le net : <http://www.imm.ki.se/>.
157. [Rapport des pays nordiques] Lennart Kaj, Martin Schlabach, Jeanette Andersson, Anna Palm Cousins, Norbert Schmidbauer, Eva Brorström-Lundén, Siloxanes in the Nordic Environment. Copenhagen : Nordic Council of Ministers, 2005. ISBN 92-893-1268-8
Disponible sur internet : <http://www.norden.org/pub/miljo/miljo/uk/TN2005593.pdf>
158. [RASI *et al.* '06] RASI S., VEIJANEN A., RINTALA J. *Trace compounds of biogas from different biogas production plants*. *Energy*, 2006, vol. 32 pp. 1375–1380.
159. [REINHART – TOWNSEND '98]. REINHART D.R., TOWNSEND T.G. *Landfill bioreactor design and operation*. Boca Raton, NY : Lewis Publishers, 1998, 189 p.
160. [REINHART - AL-YOUSFI '96] REINHART D. R., AL-YOUSFI A. B. *The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics*. *Waste Management and Research*, 1996, vol.14, pp. 337-346.
161. [ROCHOW '57] ROCHOW E., *Introduction à la chimie des silicones*, Paris : Dunod, 1957 181p.
162. [ROUBAUD – FAVRAT '05] ROUBAUD A., FAVRAT A. *Improving performances of a lean burn cogeneration biogas engine equipped with combustion prechambers*. *Fuel*, 2005, vol. 84, pp. 2001-2007.
163. [ROWLAND - MOLINA '74] ROWLAND F.S., MOLINA M.J. *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*. *Nature*, 1974, vol. 249, pp 810-812.
164. [ROWE *et al.* '02] ROWE R.K., VANGULCK J.F., MILLWARD S.C. *Biologically induced clogging of a granular medium permeated with synthetic leachate*. *Canadian Journal of Environmental Engineering and Science*, 2002, Vol. 1, n. 2, pp. 135–156.

S

165. [SABOURIN *et al.* '96] SABOURIN C.L., CARPENTER J.C., LEIB T.K., Spivack J.L. *Biodegradation of dimethylsilanediol in soils*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1996, vol. 62, pp. 4352–4360.
166. [SAEED '02] SAEED S. *Determination of Siloxanes in Air Using Methanol-Filled Impingers and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. First Annual GTI Natural Gas Technologies Conference, Orlando, FL. September 2002.
167. [SAUER '44] SAUER R.O. *Nomenclature of organosilicon compounds*. *J. Chem. Ed.*, 1944, pp. 303-305.
168. [SCHORSCH '88] SCHORSCH G. *Les silicones : production et applications*. Paris : Techno-Nathan/Rhône-Poulenc, 1988, 76 p.
169. [SCHORSCH '93] SCHORSCH G. *Les applications des élastomères de silicones*. *Caoutchoucs et Plastiques*, fév. 1993, n°720, pp. 58-64.
170. [SEHSC '05a]. SEHSC. 2005. IUCLID Dataset for CAS No. 541-05-9. Submitted by Silicones Environmental, Health and Safety Council, Septembre 2005.
171. [SERVAIS '08] Servais C. Chapitre 5: *La digestion anaérobie : aspects législatifs et économiques*. In: Coordinateur : René MOLETTA. *La Méthanisation*. Paris : Editions Tec et Doc, 2008, 531 p.
172. [SHWEIGKOFER – NIESSNER '01]. SHWEIGKOFER M., NIESSNER R. *Removal of siloxanes in biogases*. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, vol. 83, n° 3, pp. 183-196.
173. [SHWEIGKOFER - NIESSNER '99] SHWEIGKOFER M., NIESSNER R. *Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis*. *Environmental science and technology*, 1999, vol. 33, pp. 3680-3685.
174. [SIENKO - PLANE '74] SIENKO M.J., PLANE R. A. *Chemical principles and properties*. 2e édition. New York, NY : McGraw-Hill Publishing Co., 1974.
175. [SILOXA] Siloxa Engineering AG : <http://www.siloxa.com>
176. [SINGH *et al.* '00] SINGH U.B., GUPTA S.C., FLERCHINGER G.N., MONCRIEF J.F., LEHMANN R.G., FENDINGER N.J., TRAINA S.J., LOGAN T.J. *Modeling polydimethylsiloxane degradation based on soil water content*. *Environmental science and technology*, 2000, vol. 34, pp. 266–273.
177. [SMITH *et al.* '98] SMITH D.M., LEHMANN R.G., NARAYAN R., Kozerski G.E., MILLER J.R.. *Fate and effects of silicone polymer during the composting process*. *Compost Science and Utilization*, 1998, vol. 6, pp. 6-12.
178. [SOMMERLADE *et al.* '93] SOMMERLADE R., PARLAR H., WROBEL D., KOCHS P. *Product analysis and kinetics of the gas-phase reactions of selected organosilicon compounds with OH radicals using a smog chamber-mass spectrometer system*. *Environmental science and technology*, 1993, vol. 27, pp. 2435–2440.
179. [SPIN '05] SPIN *Substances* for preparation in nordic countries. Chemical Substances database. Août 2005 Disponible sur : <http://www.spi.2000.net/spin.html>.

180. [SPIVACK - Dorn '94] SPIVACK J.L., DORN S.B. *Hydrolysis of oligomethylsiloxane- α,ω -diols and the position of hydrolytic equilibrium*. Environmental science and technology, 1994, vol. 28, pp. 2345–2352.
181. [SPIVACK *et al.* '97] SPIVACK J.L., POHL E.R., KOCHS P. *Organoalkoxysilanes, organosilanols, and organosiloxanols*. In: Chandra, G. (Ed.), O. Hutzinger (Ed.-in-Chief), Handbook of Environmental Chemistry, Organosilicon Materials. Berlin : Springer, 1997, pp. 105–135.
182. [SSIGE '01] SSIGE (Société Suisse de l'Industrie du Gaz et des Eaux). *Siloxane dans les gaz d'épuration*. Zürich : SVGW, 2001, pp. 1–4
183. [SSIGE '04] SSIGE (Société Suisse de l'Industrie du Gaz et des Eaux). Art. N° 3024 G13f - *Directives pour l'injection de biogaz dans le réseau de gaz nature* Zürich : SSIGE, 2004.
184. [STEGMANN '96] Stegmann R. *Landfill gas utilisation: an overview*. In: Christensen T., Cossu R. Landfilling of Waste: biogas, London: E et FN Spon, 1996, pp. 10-17.
185. [STEVENS '98]. C. Stevens. *Environmental degradation pathways for the breakdown of polydiméthylsiloxanes*. Journal of Inorganic Biochemistry, 1998, vol. 69, pp. 203–207.
186. [STEVENS '99] STEVENS C. *Environmental fate and effects of dimethicone and cyclotetrasiloxane from personal care applications*. International Journal of Cosmetic Science, 1999, vol. 20, n° 5, pp. 296–304.
187. [STEVENS '01] STEVENS C., POWELL D.E., MAKELA P., KARMAN C. *Fate and Effects of Polydimethylsiloxane (PDMS) in Marine Environments*. Marine Poll. Bull, 2001, vol. 42, n° 7, pp. 536-543.
188. [STODDART *et al.* '99] STODDART J, ZHU M, STAINES J, ROTHERY E, LEWICKI R. *Experience with halogenated hydrocarbons removal from landfill gas*. In: Proceedings Sardinia 1999; Seventh international waste management and landfill symposium, Cagliari, Italy, vol 2., pp. 489–498.
189. [SUH - ROUSSEAU '02] SUH Y.J., ROUSSEAU P. *An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios*. Resources, Conservation and Recycling, 2002, vol. 35, pp. 191-200.
190. [SWANSON *et al.* '96] SWANSON S., CULL R.A., BRYANT D., MOORE J. *Cleaning performance and new technologies based on volatile methyl siloxanes*. In: International SAMPE Technical Conference 28 (Technology Transfer in a Global Community), 1996, pp. 105–116.

T

191. [TCHOUATE -MARTIN '07] TCHOUATE P., MARTIN J. *Compatibilité du biogaz avec les moteurs de cogénération* Louvain : UCL UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN, 2007.
Disponible sur : http://www.riaed.net/IMG/pdf/Biogaz_et_compatibilite_moteurs_de_cogeneration_Univ_Louvain_0207.pdf
192. [THIELE '91] THIELE J.H. *Mixed-culture interactions in methanogenesis*. In: Zeikus, J.G., Johnson, E.A. (Eds.), Mixed Cultures in Biotechnology. New York, NY : McGraw-Hill , 1991, pp. 261–292.
193. [TIRNOVEANU - RADU '04] TIRNOVEANU-RADU D., *Etude des valorisations de résidus solides de combustion de combustibles dégradés*, Thèse de Doctorat. Villeurbanne : INSA de Lyon, 2004, 229 p.
194. [TOLLE *et al.* '95] TOLLE D.A., FRYE C.L., LEHMANN R.G., ZWICK T.C. *Ecological effects of PDMS-augmented sludge amended to agricultural microcosms*. The Science of the Total Environment, 1995, vol. 162, pp. 193-207.
195. [TOWER '03] TOWER P. *Removal of siloxanes from landfill gas by SAGTM polymorphous porous graphite treatment systems* SWANA 26th Landfill Gas Symposium, 27 Mars 2003. [En ligne] Disponible sur : <http://www.appliedfiltertechnology.com/Userfiles/Docs/Swana26Mar272003Final.pdf>.
196. [TRABLY '02]. TRABLY E. *Etude et optimisation de la biodégradation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) et de Polychlorobiphényles (PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie de boues urbaines contaminées*. Thèse de doctorat en Génie des procédés. Montpellier : Université Montpellier II, 2002, 280 p.
197. [TRAINA *et al.* '02] TRAINA S.J., FENDINGER N.J., McAVOY D.C., KERR K.M., GUPTA S. *Fate of Polydimethylsilicone in Biosolids-Amended Field Plots*. Journal of Environmental Quality, 2002, vol. 31, pp. 247-255.
198. [TSCHECH *et al.* '86] TSCHECH A., SCHINK B. *Fermentative degradation of monohydroxybenzoates by defined syntrophic cocultures*. Arch. Microbiol., 1986, vol. 145, pp.396-402.
199. [TUAZON *et al.* '00] TUAZON E.C., ASCHMANN S.M., ATKINSON R. *Atmospheric degradation of volatile methyl-silicon compounds*. Environmental science and technology, 2000, vol. 34, pp. 1970–1976.

U

200. [UK '02] UK Environment Agency. *Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines*. Bristol, UK, 2002 Draft for Consultation, Environment Agency, UK.
Disponible sur : http://www.sepa.org.uk/pdf/consultation/closed/2003/gas/gas_treatment.pdf. (consulté le 9 janvier 2007).
201. [ULLMANN '03] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. ISBN: 978-3-527-30385-4.
202. [US-EPA '00] US-EPA. The EPI (Estimation Programs Interface) SuiteTM. Washington, DC : United States Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC), 2000.
203. [US-EPA '90] VOC data base. National Ambient Volatile Organic Compounds DataBase Update. Research Triangle Park, NC : USEPA August 15 (1990)
204. [US-EPA '03 a] Siloxane D5 in dry cleaning Applications Fact Sheet.
Disponible en ligne : <http://www.epa.gov/dfe/pubs/garment/d5fs.pdf>.
205. [US-EPA '03 b] U.S. EPA. 2003. PBT Profiler. Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. Environmental Protection Agency. May 2003. <http://www.pbtprofiler.net/default.asp>.

V

206. [VAN DE VOSSENBERG *et al.* '98] VAN de VOSSENBERG J.L., DRIESSEN, A.J., KONNGS W.N. *The essence of being extremophilic: the role of the unique archaeal membrane lipids*. *Extremophiles*, 1998, vol. 2, pp. 163-170.
207. [VANCHEESWARAN *et al.* '99] VANCHEESWARAN S., HALDEN R.U., WILLIAMSON K.J., INGLE J.D., SEMPRINI L. *Abiotic and Biological Transformation of Tetraalkoxysilanes and Trichloroethene/cis-1,2-Dichloroethene Cometabolism Driven by Tetrabutoxysilane-Degrading Microorganisms*. *Environmental science and technology*, 1999, vol. 33, n° 7, pp. 1077 -1085.
208. [VARAPRATH - CAO '00] VARAPRATH S., CAO L. *Efficient solid phase extraction procedures for organosiloxanes and silanols from aqueous and biological matrices*. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 2000, vol. 23, n° 10, pp. 1539-. 1553.
209. [VARAPRATH '99] VARAPRATH S. *Synthesis of ¹⁴C-labeled cyclic and linear siloxanes*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, vol. 572, pp. 37-47.
210. [VARAPRATH - LARSON '02] VARAPRATH S., LARSON P.S. *Degradation of Monophenylheptamethylcyclotetrasiloxane and 2,6-cis-Diphenyl-hexamethyl-cyclotetrasiloxane in London Soil*. *Journal of polymers and the Environment*, 2002, vol. 10, n° 4, pp. 119-120.
211. [VARAPRATH - LEHMANN '97] VARAPRATH S., LEHMANN, R. *Speciation and quantitation of degradation products of silicones, silane/siloxane diols by gas chromatography-mass spectrometry and stability of dimethylsilanediol*, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, vol. 5, pp. 17-31.
212. [VARAPRATH *et al.* '00] VARAPRATH S., SEATON M., McNETT D., CAO L., PLOTZKE K.P. *Quantitative determination of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in extracts of biological matrices by gas chromatography-mass spectrometry*. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2000, vol. 77, pp. 203-219.
213. [VARAPRATH *et al.* '01] VARAPRATH S., McMAHON J.M., Plo PLOTZKE, K.P. *Metabolites of hexamethyldisiloxane and decamethylcyclopentasiloxane in fischer 344 rat urine-a comparison of a linear and a cyclic siloxane*. *Drug Metabolism and Disposition*, 2001, vol. 31, n° 2, pp. 206.
214. [VARAPRATH *et al.* '06] VARAPRATH S., STUTTS D.H., ZOZERSKI G.E. *A Primer on the Analytical Aspects of Silicones at Trace Levels-Challenges and Artifacts - A Review*. *Silicon Chemistry*, 2006, vol. 3, n° 1-2, pp. 79 -102.
215. [VARAPRATH *et al.* '98] VARAPRATH S., SALYERS, K.L., PLOTZKE K.P., NANAVATI, S. *Extraction of octamethylcyclotetrasiloxane and its metabolites from biological matrices*. *Anal. Biochem.*, 1998, vol. 256, pp. 14-22.
216. [VARAPRATH *et al.* '99] VARAPRATH S., SALYERS K.L., PLOTZKE K.P., NANAVATI S. *Identification of metabolites of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rat urine*. *Drug Metabolism and Disposition*, 1999, vol. 27, n° 11, pp. 1267-1272.
217. [VESSMAN *et al.* '78] VESSMAN J., HAMMAR C.G., LINDEKE B., STROMBERG S., LeVIER R., ROBINSON R., SPIELVOGEL D., HANNEMAN L. In: Bendz, G., Lindqvist, I. (Ed.), *Biochemistry of Silicon Related Problems*, New York: Plenum Press, 1978, pp 535-560.
218. [VOC data base '90] VOC data base. National Ambient Volatile Organic Compounds Data Base Update. Research Triangle Park, NC : US EPA: August 15 (1990).

W

219. [WACHHOLZ *et al.* '95] WACHHOLZ S., KEIDEL F., JUST U., GEISSLER H., KAEPLER K. *Analysis of a mixture of linear and cyclic siloxanes by cryo-gas chromatography -Fourier transform infrared spectroscopy and as chromatography-mass spectrometry*. *Journal of Chromatography*, 1995, vol. 693, pp. 89-99.
220. [WALLACE *et al.* '84] WALLACE LA., PELLIZARI E., HARTWELL T., ROSENZWEIG M., ERICKSON M., SPARACINO C., ZELON H. *Personal Exposures to Volatile Organic Compounds - 1. Direct Measurements in Breath-zone Air, Drinking Water, Food, and Exhaled Breath*. *Environmental Research.*, 1984, vol. 35, n° 10, pp. 293-319.
221. [WANG *et al.* '01] WANG X.M., LEE S.C., SHENG G.Y., CHAN L.Y., FU J.M., LI X.D., MIN Y.S., CHAN C.Y. *Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai, Pearl River Delta*. *Applied Geochemistry*, 1991, vol. 16, pp. 1447-1454.
222. [WASSERBAUER-ZADÁK '90] WASSERBAUER R., ZADÁK Z. *Growth of Pseudomonas putida and P. fluorescens on Silicone Oils*. *Folia Microbio.*, 1990, vol. 35, pp. 384-393.
223. [WATANABE *et al.* '84] WATANABE N., WATANABE H., NAKAMURA T., OSE Y. *Siloxanes in water, sediments and fish tissues by inductively coupled plasma emission spectrometry*. *Sci. Tot. Environ.*, 1984, vol. 35, pp. 91.
224. [WATANABE *et al.* '88]. WATANABE N., WATANABE H., OSE Y. *Distribution of silicones in water, sediment and fish in Japanese rivers*, *Sci. Total Environ.*, 1988, vol. 73, pp. 1.
225. [WATTS *et al.* '95] WATTS R.J., KONG S., HALING C.S., GEARHART L., FRYE C.L., VIGON B.W. *Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench-top activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digestors*. *Water Res.* 1995, vol. 29, pp. 2405-2411.
226. [WEDEPOHL '73] Wedepohl, K.H. ed. *Handbook of geochemistry*, vol II-2. Berlin: Springer-Verlag. 1973.
227. [WEST '97] WEST J.K. *Theoretical analysis of hydrolysis of polymethylsiloxane (PDMS)*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997, vol. 35, pp. 505-511.
228. [WHELESS - GARY '02] WHELESS E., GARY D. *Siloxanes in Landfill and Digester Gas*. *Proceedings from the Solid Waste Association of North America's 25th Annual Landfill Gas Symposium*, Monterey, California, 2002, pp. 29-41. Publication #GR-LG-00325.
229. [WHELESS - PIERCE '04] WHELESS E., PIERCE, J. *Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update*. [En ligne] Disponible sur : http://www.scengineers.com/Papers/Pierce_2004Siloxanes_Update_Paper.pdf
230. [WILKIE '04]. Wilkie A.C., SMITH P.H., BORDEAUX F.M. *An economical bioreactor for evaluating biogas potential of particulate biomass*. *Bioresource Technology*, 2004, vol. 92, pp. 103-109.
231. [WILL *et al.* '03] WILL R; SCHLAG S., YONEYAMA M. *Silicones*. CEH Marketing Research Report, SRI International. 2003.

232. [WILLIAMS '98] WILLIAMS P.T. *Waste treatment and disposal*. Department of fuel and energy, the University of Leeds. UK England : John Wiley & Sons Ltd, 1998, pp. 417.
233. [WOESE *et al.* '90] WOESE CR, KANDLER O, WHEELIS ML. *Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya*. Proc Natl Acad Sci U S A., 1990, vol. 87, n°12, pp. 4576-4579.
234. [WOLFE '93]. WOLFE, R.S. *An historical overview of methanogenesis*. In Ferry James G. Methanogenesis, Ecology, Physiology, Biochemistry, and Genetics. New York : Chapman et Hall, 1993.
235. [WU *et al.* '91] WU W.M., HICKEY R.F., ZEIKUS J.G. *Characterization of metabolic performance of methanogenic granules treating brewery wastewater: role of sulfate-reducing bacteria*. Applied Environmental Microbiology, 1991, vol. 57, n° 12, pp. 3438-3449.

X

236. [XU '98] XU S. *Hydrolysis of poly(dimethylsiloxanes) on clay minerals as influenced by exchangeable cations and moisture*. Environmental Science and Technology, 1998, vol. 32, pp. 3162-3168.
237. [XU *et al.* '98] XU S., LEHMANN R. G., MILLER J. R., CHANDRA G. *Degradation of silicone polymer as influenced by clay minerals*. Environmental Science and Technology, 1998, vol. 32, pp. 1199-1206.

Z

238. [ZOU *et al.* '03] ZOU S.C., LEE S.C., CHAN C.Y., HO K.F., WANG X.M., CHAN L.Y., ZHANG Z.X. *Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South Chin.* Chemosphere, 2003, vol. 52, pp. 1015-1022.

Liste

Des figures

&

Des tableaux

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1 : Qualité du biogaz en fonction de sa composition.	5 -
Figure 2 : Equivalence énergétique d'un mètre cube de biogaz (avec une teneur en méthane de 50 %) d'après www.methanisation.info	6 -
Figure 3 : Principales voies métaboliques et nature des populations microbiennes intervenant lors de la digestion anaérobie d'après [Gourdon '87].	8 -
Figure 4 : Photographies de bactéries méthanogènes au microscope électronique. (Source : http://www.textbookofbacteriology.net/procaryotes.html).	11 -
Figure 5 : Diagramme thermodynamique des réactions participant à la dégradation anaérobie (d'après Cresson '06).	12 -
Figure 6 : Répartition de la consommation d'eau, par usage, d'un foyer européen (Source : www.arehn.asso.fr).	13 -
Figure 7 : Schéma simplifié du traitement des eaux en STEP d'après [Degrémont '89].	14 -
Figure 8 : Répartition de la consommation d'eau et de la production de boues en France (Source : Ifen Enquête « Eau » 2001).	15 -
Figure 9 : Utilisation des boues de STEP par région en France (Source : Ifen Enquête « Eau » 2001).	16 -
Figure 10 : Evolution de la production des ordures ménagères, de 1990 à 2004 [ADEME '06].	17 -
Figure 11 : Coupe transversale d'une alvéole d'ISDND de type « bioréacteur » d'après http://energieenouvelable.tripod.com/biomasse.htm	18 -
Figure 12 : Nombre d'unités de traitement de déchets des ménages (hors centres de stockage de moins de 3000 t/an et centres de traitement des déchets d'entreprises) [Source : ADEME, enquête Itom]. 19 -	
Figure 13 : Représentation géographique de la production primaire de biogaz en Europe [Eurobserv'Er '07].	26 -
Figure 14 : Production d'énergie primaire européenne en Mtep de 2001 à 2006 et les objectifs à atteindre en 2010.	27 -
Figure 15 : Répartition de la production d'électricité (en GWh) produit à partir du biogaz en Europe en 2006 [Eurobserv'Er '07].	28 -
Figure 16 : Production de chaleur brute à partir de biogaz dans l'UE en 2006 (en Ktep) [Eurobserv'Er '07].	29 -
Figure 17 : Production d'énergie primaire biogaz par habitant pour les pays de l'UE en 2006 (tep/1000 habitants).	30 -
Figure 18 : Formation de silice durant la valorisation énergétique des biogaz, zoom sur la chambre de combustion [d'après Siloxa Engineering AG].	33 -
Figure 19 : Photographies illustrant la présence de dépôts siliciés sur différentes pièces de moteurs et de turbine de valorisation biogaz (Source : www.appliedfiltertechnology.com).	34 -
Figure 20 : Motif siloxanique.	39 -
Figure 21 : (a) représentation spatiale, (b) Structure moléculaire des PDMS.	39 -
Figure 22 : Nomenclature M, D, T, Q des différents motifs siloxaniques.	39 -
Figure 23 : principales étapes de synthèse des silicones (d'après Dow Corning).	41 -
Figure 24 : Structure chimique d'un siloxane cyclique à n motifs siloxaniques.	44 -
Figure 25 : Structure chimique des silsesquioxanes (a) et représentation 3D (b).	45 -
Figure 26 : Schéma général de la dégradation des PDMS dans les sols.	50 -
Figure 27 : Structure chimique du DMSD.	51 -
Figure 28 : Photographies de contenant à gaz 1) Sac Tedlar®, 2) Canister en métal, 3) Ampoule en verre.	61 -
Figure 29 : Vue d'ensemble des techniques d'analyse des composés siliciés (séparation et détection).	63 -
Figure 30 : Analyse GC-MS après injection de solvants plus ou moins humide montrant la formation de D4 par réaction entre l'eau et la phase stationnaire de PDMS (aux temps 5,26 min pour l'essai 2 et 5,23 min pour l'essai 3) [Varaprath <i>et al.</i> '00].	73 -
Figure 31 : Formation de D4 par interaction entre la colonne en PDMS et un solvant humide [Varaprath <i>et al.</i> '00].	74 -
Figure 32 : Bruit de fond de chromatogramme avant et après conditionnement du port d'injection en GC-MS [Manura].	74 -

CHAPITRE 2

Figure 33 : Déroulement d'un essai de mise en contact.	83 -
Figure 34 : Schéma de principe de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).	85 -
Figure 35 : Schéma de principe de l'éluion des polymères par SEC.	86 -
Figure 36 : Photographie d'un plasma d'argon.	87 -
Figure 37 : Fonctionnement du plasma d'argon en ICP-OES.	87 -
Figure 38 : Fonctionnement d'un appareil ICP-OES.	88 -
Figure 39 : Schéma de principe de la CPG-FID.	90 -
Figure 40 : Dispositif expérimental « Oxitop® ».	97 -
Figure 41 : Dispositif expérimental pour la mesure du potentiel biométhanogène.	99 -
Figure 42 : Schéma simplifié des bioréacteurs avec piégeage des composés siliciés (COVSi) présents dans le biogaz.	101 -
Figure 44 : Concentrations en Si dans les solutions d'HCl (pH 2, 3 et 4) et d'eau en fonction du temps de contact avec H1.	104 -
Figure 45 : Concentrations en Si dans les solutions de Ca(OH) ₂ (pH 9, 10 et 11) et d'eau en fonction du temps de contact avec H1.	105 -
Figure 46 : Concentrations en Si dans les solutions de NaOH (pH 9, 10 et 11) et d'eau en fonction du temps de contact avec H1.	105 -
Figure 47 : Concentrations maximales de Si (mg/L) dans les solutions d'HCl, d'HNO ₃ (pH 2, 3 et 4) et d'H ₂ O en contact avec les PDMS H1 (a), M1 (b) et V1 (c).	107 -
Figure 48 : Concentrations maximales de Si (mg/L) dans les solutions de NaOH et de Ca(OH) ₂ (pH 9, 10 et 11) et d'H ₂ O en contact avec les PDMS H1 (a), M1 (b) et V1 (c).	109 -
Figure 49 : Réaction d'hydrolyse acide des PDMS où r = H ou CH ₃ d'après Hamilton 2002.	111 -
Figure 50 : Mécanismes de réaction d'hydrolyse basique des PDMS avec r = H ou CH ₃ d'après Hamilton 2002.	112 -
Figure 51 : Mise en contact des PDMS H1, V1 et M1 en présence de Ca(OH) ₂ pendant 4 mois, analyse du silicium en solution par ICP-OES.	113 -
Figure 52 : Concentrations de Si dans les phases toluène et Ca(OH) ₂ après extraction.	114 -
Figure 53 : Analyse CPG-FID des extraits toluène des phases aqueuses pour les mises en contact dans de la chaux des polymères H1, V1 et M1 (mg de composés/L).	115 -
Figure 54 : Concentrations en Si extraites du joint silicone en contact avec différents contextes chimiques en fonction du temps.	117 -
Figure 55 : Concentrations en Si extraites du tuyau silicone en contact avec différents contextes chimiques en fonction du temps.	118 -
Figure 56 : Rapport molaire Si/C pour les prélèvements du 50 ^{ème} jour.	119 -
Figure 57 : Tapis bactérien de <i>E. coli</i> avec ajout du PDMS H1.	122 -
Figure 58 : Mise en contact du PDMS H1 dans de l'eau ultra pure et du milieu riche « R » en conditions stériles et inoculées avec les souches J, JB, A1 et P. Les concentrations en Si (mg/L) correspondent au 80 ^{ème} jour de mise en contact.	124 -
Figure 59 : Concentrations en Si dans la phase aqueuse au 55 ^{ème} jour de mise en contact du PDMS M1 en milieu R stérile (témoin) et avec des concentrations en microorganismes JB différentes.	125 -

Figure 60 : Concentrations en Si dans la phase aqueuse au 50^{ème} jour lors de la mise en contact de M1 en milieu « R » stérile (témoin) et avec des concentrations en microorganismes O différentes. - 125 -

Figure 61 : Suivi des variations de pressions lors de tests Oxitop® pour les polymères H1, V1 et M1 en milieu « R » dilué stérile et inoculé avec la souche JB. - 127 -

Figure 62 : Consommation d'oxygène après 30 jours de tests Oxitop® pour les polymères H1, H2, V1, V2, M1, D4 et un témoin R pour une inoculation avec la bactérie J. - 128 -

Figure 63 : Suivi de la production de biogaz cumulée de tests PBM pendant 70 jours. - 129 -

Figure 64 : Suivi de la production de biogaz d'essais PBM pendant 120 jours, avec supplémentation en PDMS (M1, M2 et D4) après 25 jours. - 130 -

Figure 65 : Ratio CH₄/CO₂ après 120 jours d'incubation pour les tests PBM témoin et supplémentés en polymères M2, M1 et D4. - 131 -

Figure 66 : Production de biogaz des tests PBM après 120 jours d'incubation, avec supplémentation en PDMS : H1 (750 cst), H2 (5000 cst), M1 (1000 cst), M2 (3 cst), V1 (1500 cst), V2 (350 cst) et D4, et un témoin C sans PDMS. - 131 -

Figure 67 : Ratio CH₄/CO₂ après 120 jours d'incubation pour les tests PBM témoin et supplémentés en PDMS H1, H2, M1, M2, V1, V2 et D4 et sans PDMS témoin C. - 132 -

Figure 68 : Mise en contact du PDMS H1 avec des lixiviats synthétiques pendant 35 jours en conditions stériles et inoculées. - 134 -

Figure 69 : Production de biogaz des bioréacteurs témoin, dopé en M1 et en H1 après 30 jours. - 135 -

Figure 70 : Ratio CH₄/CO₂ après 30 jours d'incubation. - 135 -

Figure 71 : Concentrations en Si (mg Si/ Nm³) des biogaz produits dans les bioréacteurs témoin et dopé avec les PDMS M1 et H1. - 136 -

Figure 72 : Production de biogaz des bioréacteurs témoin, dopé en D4 et en D5 pendant 30 jours. - 136 -

Figure 73 : Ratio CH₄/CO₂ après 30 jours d'incubation. - 136 -

Figure 74 : Concentrations en Si (mg Si/Nm³) des biogaz produits dans les bioréacteurs témoins et dopés en D4 et D5. - 137 -

CHAPITRE 3

Figure 75 : Appareil Sewerin SR2DO pour l'analyse des biogaz sur le terrain. - 142 -

Figure 76 : Schéma de principe de la spectrométrie de masse (cas spécifique d'un secteur magnétique avec source d'ionisation d'impact électronique). - 143 -

Figure 77 : Principe de la méthode brevetée d'analyse du Si dans les biogaz par Germain *et al.* (2006). - 144 -

Figure 78 : Concentrations en Si (mg /L) dans 4 flacons d'eau en série (1 à 4), pour le biogaz de l'ISDND 1, pour trois temps de barbotage différents : 2 heures, 20 minutes et 10 minutes (⚠ Echelle logarithmique). - 146 -

Figure 79 : Version 1 du Kit. - 147 -

Figure 80 : Version 2 du Kit. - 147 -

Figure 81 : Version 3 du Kit. - 147 -

Figure 82 : Photographie du kit d'analyse des COVSi. - 148 -

Figure 83 : Teneurs en Si (mg/Nm³) du biogaz de l'ISDND 1. - 149 -

Figure 84 : Teneurs en Si (mg/Nm³) du biogaz de la STEP 1. - 151 -

Figure 85 : Concentrations en Si (mg/L) dans les flacons de piégeage pour le prélèvement de biogaz n°6 (STEP 1). - 151 -

Figure 86 : Qualité du biogaz de la STEP 1 pour l'ensemble des analyses effectuées (CH₄, CO₂, O₂ et CO % volumiques et H₂S ppm). - 152 -

Figure 87 : Teneur en silicium (mg Si/Nm³) dans le biogaz de la STEP 2, sur une période de 6 mois. - 153 -

Figure 88 : Qualité du biogaz de la STEP 2 pour l'ensemble des analyses effectuées (CH₄, CO₂, O₂ et CO % volumique et H₂S ppm). - 153 -

Figure 89 : STEP 1 : Concentrations (µg/Nm³) pour les 9 composés siliciés recherchés par GC-MS. - 155 -

Figure 90 : STEP 2 : Concentrations (µg/Nm³) pour les 9 composés siliciés recherchés par GC-MS. - 155 -

Figure 91 : STEP 1 : Comparaison des teneurs en Si (mg / Nm³) dans le biogaz par la méthode LGCIE et par GC-MS. - 156 -

Figure 92 : STEP 2 : Comparaison des teneurs en Si (mg/Nm³) dans le biogaz par la méthode LGCIE et par GC-MS. - 156 -

Figure 93 : Concentrations (µg/Nm³) pour les 9 composés siliciés recherchés par GC-MS pour le biogaz de l'ISDND 1. - 156 -

Figure 94 : Comparaison des concentrations en Si (mg/Nm³) dans le biogaz de l'ISDND 1 par la méthode brevetée au LGCIE et par GC-MS. - 156 -

Figure 95 : Teneurs moyennes en silicium dans les biogaz des 3 ISDND et des 3 STEP, par la méthode du LGCIE. - 158 -

Figure 96 : Principe général du pilote d'extraction du Si « organique volatil » des boues de STEP. - 162 -

Figure 97 : Photographie du réacteur en inox contenant les boues de STEP. - 163 -

Figure 98 : Photographie du dispositif expérimental pour l'extraction du Si «organique volatil» par stripping. - 164 -

Figure 99 : Concentrations de Si (mg/L) dans les 5 flacons, en fonction du temps de contact. - 166 -

Figure 100 : Concentrations de Si extraites (mg) par kg de boues sèches, en fonction du temps de contact. - 167 -

Figure 101 : Teneurs en Si (mg/kg MS) pour les boues des STEP 1 et 2, à 35°C et 55°C. - 168 -

Figure 102 : Teneurs en Si (mg/kg MS) pour les boues de STEP 1 avant et après digestion, à 35°C. - 171 -

Figure 103 : Teneurs en COVSi (mg Si/Nm³) dans les biogaz des STEP 1, 2 et d'ISDND 2 par les méthodes GC-MS et LGCIE comparées à la valeur seuil moyenne de Si recommandée par certains motoristes. - 173 -

CHAPITRE 4

Figure 104 : « Cycle de vie des silicones » : du silicium aux silicones de base, aux produits finis et à leur élimination. - 176 -

Figure 105 : Répartition des fluides de silicone en Europe par secteurs d'utilisation [d'après le CES]. - 179 -

Figure 106 : Répartition de la consommation des élastomères de silicone par secteur d'activité en Europe [d'après le CES]. - 181 -

Figure 107 : Répartition de la production globale de silicones par continent en 2002 (données CES). - 184 -

Figure 108 : Répartition de la consommation des silicones dans le monde en 2006 (d'après <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/583.0100/silicones>). - 187 -

Figure 109 : Consommation en kg de silicones par an et par habitant (estimation pour l'année 2006). - 188 -

Figure 110 : Répartition de l'utilisation des silicones par secteur en Europe (Source CES, rapport socio économique 2007). - 189 -

Figure 111 : Répartition des silicones en fin de vie. - 191 -

Figure 112 : Répartition des silicones consommés par catégorie. - 197 -

Figure 113 : Répartition des secteurs d'activité consommant des silicones par rapport aux données Danoises. - 198 -

Figure 114 : Evolution de l'utilisation des siloxanes cycliques en Suède de 1999 à 2003 [SPIN '05]. - 199 -

Figure 115 : Principe de l'étude : les cinq étapes nécessaires pour déterminer la répartition des silicones en fin de vie. - 201 -

Figure 116 : Exemple de calcul aboutissant à la répartition, des résines silicones en fin de vie. - 202 -

Figure 117 : Répartition GLOBALE des produits siliconés en fin de vie. - 203 -

Figure 118 : Orientation des silicones en fin de vie (d'après Allen *et al.* '97). - 205 -

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1 : Comparaison des PCI en MJ.Nm ⁻³ du gaz naturel, du gaz de ville et du biogaz.	6 -
Tableau 2 : Composition caractéristique des biogaz en fonction : des substrats et des procédés de production [ADEME'99]	7 -
Tableau 3 : Proportion des biodéchets dans les ordures ménagères, déchets végétaux et industriels en 2003 [Cayrol '03].	19 -
Tableau 4 : Répartition des modes de valorisation des biogaz en fonction de la provenance des biogaz (d'après http://www.lebiogaz.info/site/033.html).	24 -
Tableau 5 : Composés organo-halogénés et soufrés dans les biogaz : origine, formation, conséquences et solutions.	32 -
Tableau 6 : Analyse élémentaire des dépôts retrouvés dans des moteurs fonctionnant au biogaz sur deux sites Allemands (Neuburg et Leonberg) [Hagmann <i>et al.</i> '99].	34 -
Tableau 7 : Appellations des composés siliciés présents dans les biogaz par six motoristes.	35 -
Tableau 8 : Siloxanes linéaires de 2 à 5 atomes de silicium.	43 -
Tableau 9 : Siloxanes linéaires à terminaisons a) vinyle, b) hydroxyle, c) méthyle.	43 -
Tableau 10 : Caractéristiques moléculaires des silicones comparées à celles d'autres molécules.	45 -
Tableau 11 : Propriétés et utilisations des silicones en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques.	47 -
Tableau 12 : Valeurs de NOEC rapportées pour le D4 [US-EPA'05].	48 -
Tableau 13 : Teneurs en siloxanes dans des échantillons gazeux d'origines diverses.	58 -
Tableau 14 : Les principaux COVSi analysés par GC-MS dans les biogaz, d'après la littérature.	59 -
Tableau 15 : Exemples de quantités de Si détectés dans les biogaz.	60 -
Tableau 16 : Les méthodes analytiques séparatives basées sur la chromatographie.	64 -
Tableau 17 : Les méthodes de spéciation basées sur la spectroscopie.	66 -
Tableau 18 : Les principaux solvants utilisés pour l'extraction des PDMS.	71 -
Tableau 19 : Extraction de composés siliciés dans des matrices issues de l'environnement.	71 -
Tableau 20 : Efficacité d'un procédé de traitement des COVSi par refroidissement du biogaz à différentes températures.	76 -
Tableau 21 : Efficacité des principaux procédés de traitement des COVSi par adsorption.	77 -

CHAPITRE 2

Tableau 22 : Polymères utilisés lors de l'étude.	81 -
Tableau 23 : Composition partielle des joints silicones d'après Dow Corning.	82 -
Tableau 24 : Caractéristiques de l'analyse ICP-OES du silicium en phase aqueuse.	89 -
Tableau 25 : Conditions d'analyse des composés siliciés par CPG-FID.	91 -
Tableau 26 : Etalons siliciés pour les analyses de CPG-FID.	92 -
Tableau 27 : Temps de rétention pour les étalons COVSi analysés en CPG-FID avec la méthode d'analyse développée.	92 -
Tableau 28 : Description des souches utilisées lors des essais en conditions biologiques.	94 -
Tableau 29 : Composition des milieux riche LB (R) et minimum M63 (M).	95 -
Tableau 30 : Composition des lixiviats de synthèse pour 1 litre (adaptée d'après Rowe <i>et al.</i> '02).	96 -
Tableau 31 : Composition milieu DBO.	98 -
Tableau 32 : Composition du milieu pour tests PBM.	99 -
Tableau 33 : Détail de l'analyse du biogaz par micro-GC.	100 -
Tableau 34 : Bilan matière en Si pour l'analyse CPG-FID des solutions de toluène (après extraction des solutions de chaux).	115 -
Tableau 35 : Rapports molaires Si/C de quelques silanols (1 à 3 Si).	120 -
Tableau 36 : Concentration bactérienne de la souche <i>E. coli</i> dans les milieux R et M. (mesure de densité optique à 600 nm).	123 -

CHAPITRE 3

Tableau 37 : Traitements de l'eau et des sous-produits appliqués à la STEP 1.	140 -
Tableau 38 : Traitements de l'eau et des sous-produits appliqués à la STEP 2.	140 -
Tableau 39 : Traitements de l'eau et des sous-produits appliqués à la STEP 3.	141 -
Tableau 40 : Teneurs moyennes en Si (mg/Nm ³) des biogaz des ISDND 1, 2 et 3, par la méthode LGCIE.	150 -
Tableau 41 : Production de biogaz théorique des boues des STEP 1 et 2 et corrélation avec les teneurs en COVSi mesurées par stripping en laboratoire.	170 -

CHAPITRE 4 & 5

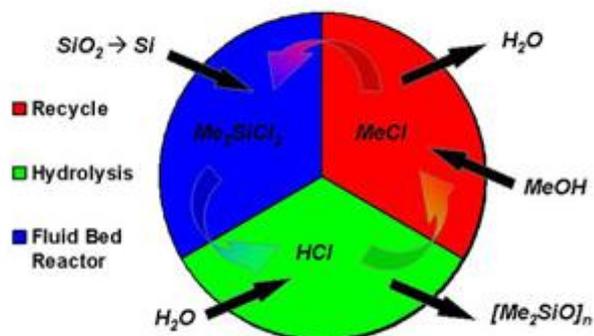
Tableau 42 : Répartition de la consommation des silicones en Europe de l'Ouest et en France, estimation pour l'année 2007 (par rapport aux données du Danish register product).	196 -
Tableau 43 : Estimation des orientations en fin de vie des silicones fluides et solides.	204 -
Tableau 44 : Estimation des teneurs théoriques maximales en COVSi des biogaz (ISDND et STEP) et du % de Si initial présent dans le biogaz.	215 -

Annexes

ANNEXES

Sommaire

<u>Annexe 1</u> : Recyclage des produits lors de la synthèse des PDMS.	<i>p. 234</i>
<u>Annexe 2</u> : Caractéristiques des siloxanes linéaires et cycliques de 1 à 5 silicium.	<i>p. 234</i>
<u>Annexe 3</u> :	<i>p. 235</i>
a/ Composés Siliciés en majorité de 1 à 5 Silicium (de masses molaires < 370 g/mol, et moins de 10 C), d'après la base de données du NIST.	
b/ Composés Siliciés à plus de 10 C, d'après la base de données du NIST.	
<u>Annexe 4</u> : Résultats obtenus en SEC lors de la dégradation des PDMS dans de la chaux à pH 11.	<i>p. 237</i>
<u>Annexe 5</u> : Cinétique d'extraction du silicium des boues de STEP.	<i>p. 240</i>
<u>Annexe 6</u> : Répartition de la consommation des silicones en Europe de l'Ouest et en France, estimation pour l'année 2007 (par rapport aux données du Danish register product).	<i>p. 241</i>
<u>Annexe 7</u> :	<i>p. 242</i>
a/ Répartition GLOBALE des produits siliconés en fin de vie (*1 000 t), estimation pour l'année 2007 (d'après des chiffres Danois 2002 affectés d'une augmentation de 6% par an).	
b/ Destination en fin de vie des silicones de type solide (*1 000 t), estimation pour l'année 2007.	
c/ Destination en fin de vie des silicones de type fluide (*1 000 t), estimation pour l'année 2007.	
d/ Données environnementales aux USA en 1993 (d'après Allen <i>et al.</i> '97) (x 1 000 000 t).	
<u>Annexe 8</u> : Répartition des unités et des quantités traitées selon les traitements des déchets appliqués en France en 2002. [ADEME '02]	<i>p. 244</i>

ANNEXE 1***Recyclage des produits lors de la synthèse des PDMS***(Source : Dow Corning <http://www.dowcorning.com/content/sitech/sitechbasics>).**ANNEXE 2*****Caractéristiques des siloxanes linéaires et cycliques de 1 à 5 silicium.***

Abréviations	Dénomination	Masses molaires	Température d'ébullition des composés (°C)	H Atm m ³ /mol	Solubilité (mg/L à 25°C)	Pression de vapeur (Pa à 25°C)	Densité (g/cm ³ à 25°C)	Koc
L1	Tetramethyldisiloxane	134,3	26,6	-	-	-	-	-
MM (L2)	Hexaméthylidisiloxane	162,4	101	4,2	-	-	-	4,6.10 ³
MDM (L3)	Octamethyltrisiloxane	236,5	101	-	-	-	-	-
MD2M (L4)	Décaméthyltetrasiloxane	310,7	194	-	-	-	-	-
MD3M (L5)	Dodecaméthylpentasiloxane	384,9	230	6	-	-	-	-
D3	Hexaméthylcyclotrisiloxane	222,5	134	-	-	-	-	-
D4	Octaméthylcyclotetrasiloxane	296,6	176	0,42	0,056	132	0,95	2,85.10 ⁴
D5	Decaméthylcyclopentasiloxane	370,8	90	0,3 à 0,4	0,017	33,2	0,954	1,6.10 ⁴

ANNEXE 3

a/ Composés Siliciés en majorité de 1 à 5 silicium (de masses molaires < 370 g/mol, et moins de 10 C), d'après la base de données du NIST :

1 silicium		
1,1-Dimethyl-1-silacyclobutane (C ₅ H ₁₂ Si) 100 g/mol	Silane, ethyltrimethyl- (C ₅ H ₁₄ Si) 102 g/mol	Silane, methoxytrimethyl- (C ₄ H ₁₂ OSi) 104 g/mol
Silane, chlorotrimethyl- (C ₃ H ₉ ClSi) 108, 5 g/mol	Silane, diethyldimethyl- (C ₆ H ₁₆ Si) 116 g/mol	Silane, n-propyl-trimethyl-, (C ₆ H ₁₆ Si) 116 g/mol
Silane, ethoxytrimethyl- (C ₅ H ₁₄ OSi) 118 g/mol	Silane, dimethoxydimethyl- (C ₄ H ₁₂ O ₂ Si) 120 g/mol	Silane, diethyldimethyl- (C ₆ H ₁₆ Si) 116 g/mol
Ethylchlorosilane (C ₂ H ₆ Cl ₂ Si) 128 g/mol	N-butyltrimethylsilane (C ₇ H ₁₈ Si) 130 g/mol	1-Propanol, O-TMS (C ₆ H ₁₆ OSi) 132 g/mol
Silane, triethylmethyl (C ₇ H ₁₈ Si) 130 g/mol	N-butyltrimethylsilane (C ₇ H ₁₈ Si) 130 g/mol	1-Butanol, O-TMS (C ₇ H ₁₈ OSi) 146 g/mol
Silane, trimethoxymethyl- (C ₄ H ₁₂ O ₃ Si) 136, g/mol	Silane, trimethyl pentyl (C ₈ H ₂₀ Si) 144 g/mol	Silane, tetraethyl- (C ₈ H ₂₀ Si) 144 g/mol
Silane, tetraethyl- (C ₈ H ₂₀ Si) 144 g/mol	Silane, dimethyl dipropyl (C ₈ H ₂₀ Si) 144 g/mol	Methoxytriethylsilane (C ₇ H ₁₈ OSi) 146 g/mol
Dimethoxydiethylsilane (C ₆ H ₁₆ O ₂ Si) 148 g/mol	Tetramethyl silicate (C ₄ H ₁₂ O ₄ Si) 152 g/mol	1-Pentanol, O-TMS (C ₈ H ₂₀ OSi) 160 g/mol
Silane, ethoxytriethyl- (C ₈ H ₂₀ OSi) 160 g/mol	Trimethoxyethylsilane (C ₅ H ₁₄ O ₃ Si) 150 g/mol	Silane, butyl triethyl (C ₁₀ H ₂₄ Si) 172 g/mol
1-Heptanol, O-TMS (C ₁₀ H ₂₄ OSi) 188 g/mol	Silane, butyl triethyl (C ₁₀ H ₂₄ Si) 172 g/mol	Silane, trimethoxypropyl- (C ₆ H ₁₆ O ₃ Si) 164 g/mol
Silane, di-n-butyl-dimethyl-, (C ₁₀ H ₂₄ Si) 172,4 g/mol	Hexyloxy(trimethyl)silane (C ₉ H ₂₂ OSi) 174 g/mol	Silane, tetrachloro- (Cl ₄ Si) 170 g/mol
Silane, methyltripropyl (C ₁₀ H ₂₄ Si) 172,4 g/mol	Silane, diethyl dipropyl (C ₁₀ H ₂₄ Si) 172,4 g/mol	Silane, diethoxydimethyl- (C ₆ H ₁₆ O ₂ Si) 148 g/mol
Propyloxytriethylsilane (C ₉ H ₂₂ O ₂ Si) 174,4 g/mol	Silane, di-n-butyl-dimethyl-, (C ₁₀ H ₂₄ Si) 172 g/mol	Silane, trimethoxy-, propoxy- (C ₆ H ₁₆ O ₄ Si) 180 g/mol
Silane, trichloro-2-propenyl- (C ₃ H ₅ Cl ₃ Si) 175,5 g/mol	Dimethyldipropoxysilane (C ₈ H ₂₀ O ₂ Si) 176 g/mol	Silane, (methoxymethyl)trimethoxy- (C ₅ H ₁₄ O ₄ Si) 166 g/mol
Silane, triethoxymethyl- (C ₇ H ₁₈ O ₃ Si) 178 g/mol	Trimethoxybutylsilane (C ₇ H ₁₈ O ₃ Si) 178 g/mol	Diethoxydiethylsilane (C ₈ H ₂₀ O ₂ Si) 176 g/mol
Silane, methyltripropyl (C ₁₀ H ₂₄ Si) 172 g/mol	Silane, tetrapentyl (C ₂₀ H ₄₄ Si) 312, 7 g/mol	Silane, trimethoxy-, propoxy- (C ₆ H ₁₆ O ₄ Si) 180 g/mol
Silane, diethoxydimethoxy- (C ₆ H ₁₆ O ₄ Si) 180 g/mol	Butyloxytriethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ OSi) 188 g/mol	Silane, ethenyltriethoxy- (C ₈ H ₁₈ O ₃ Si) 190 g/mol
Ethyltriethoxysilane (C ₈ H ₂₀ O ₃ Si) 192 g/mol	Trimethoxypropylsilane (C ₈ H ₂₀ O ₃ Si) 192 g/mol S	Silane, trimethoxy-, butyloxy- (C ₇ H ₁₈ O ₄ Si) 194 g/mol
Silane, trimethoxy-, butyloxy- (C ₇ H ₁₈ O ₄ Si) 194 g/mol	Silane, methoxy-, triethoxy- (C ₇ H ₁₈ O ₄ Si) 194 g/mol	Hexyloxyethoxydimethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₂ Si) 204 g/mol
Ethyltriethoxysilane (C ₈ H ₂₀ O ₃ Si) 192 g/mol	Pentyloxypropyloxydimethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₂ Si) 201 g/mol	Silane, diethoxy-, dipropoxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol
Silane, triethoxypropyl- (C ₉ H ₂₂ O ₃ Si) 206 g/mol	Silane, dimethoxy-, dipropoxy- (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si) 208 g/mol	Silane, triethoxy-, propoxy- (C ₉ H ₂₂ O ₄ Si) 222 g/mol
Diethoxypropyloxyethylsilane (C ₈ H ₂₀ O ₃ Si) 192 g/mol	Silane, dimethoxy-, dibutyloxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol	Silane, dimethoxy-, propoxy-, amyloxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol
dibutoxydimethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₂ Si) 204 g/mol	Silicic acid (H ₄ SiO ₄), tetraethyl ester (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si) 208 g/mol	Silane, triethoxy-, butyloxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol
Silane, triethoxy-, butyloxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol	Silane, dimethoxy-, dibutyloxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol	Silane, methoxy-, tripropoxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol
Silane, methoxy-, tripropoxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol	Heptyloxymethoxydimethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₂ Si) 204 g/mol	Silane, dimethoxy-, dipropoxy- (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si) 208 g/mol
Diethoxypropyloxymethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si) 220 g/mol	Diethoxybutyloxyethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si) 220 g/mol	Silane, tributyl methyl (C ₁₃ H ₃₀ Si) 214 g/mol
Dibutoxyloxymethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si) 220 g/mol	Dimethoxyheptyloxymethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si) 220 g/mol	Dipropoxyethoxyethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si) 220 g/mol

Methyltripropoxysilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₃ Si) 220 g/mol	1,2-Dichloroethyltrichlorosilane (C ₂ H ₃ Cl ₃ Si) 232,4 g/mol	Silane, dimethoxy-, propyloxy-, butyloxy- (C ₉ H ₂₂ O ₄ Si) 222 g/mol
Cyclotetrasiloxane, octamethyl- (C ₈ H ₂₄ O ₈ Si ₄) 296 g/mol	Ethylvinylchlorosilane (C ₄ H ₆ Cl ₂ Si) 276 g/mol	Silane, trimethoxy-, heptyloxy- (C ₁₀ H ₂₄ O ₄ Si) 236 g/mol
2 silicium		
Silane, methylenebis(trimethyl- (C ₇ H ₂₀ Si ₂) 160 g/mol	Silane, 1,3-propanediylbistrimethyl- (C ₉ H ₂₄ Si ₂) 189 g/mol	# 1,3-Disilacyclobutane, 1,1,3,3-tetramethyl- (C ₆ H ₁₆ Si ₂) 144 g/mol
Disiloxane, hexamethyl- (C ₆ H ₁₈ O ₂ Si ₂) 162 g/mol		
3 silicium		
Hexamethylcyclotrisiloxane (C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃) 222 g/mol	Hexamethylcyclotrisilazane (C ₆ H ₂₁ N ₃ Si ₃) 219 g/mol	1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-1,3,5-trisilacyclohexane (C ₉ H ₂₄ Si ₃) 216,5 g/mol
4 silicium		
Cyclotetrasiloxane, octamethyl- (C ₈ H ₂₄ O ₈ Si ₄) 296 g/mol	Cyclotetrasilazane, 2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl- (C ₈ H ₂₈ N ₄ Si ₄) 292 g/mol	Silanamine, 1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)- (C ₆ H ₁₉ N ₂ Si) 162 g/mol
5 silicium		
Decamethylcyclopentasiloxane (C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅) 370 g/mol		

b/ Composés siliciés à plus de 10 C, d'après la base de données du NIST :

1 silicium		
Silane, ethyl tripentyl (C ₁₇ H ₃₈ Si) 270,6 g/mol	Silane, tetrapropyl (C ₁₂ H ₂₈ Si) 200 g/mol	Silane, butyloxy-, trihexyloxy- (C ₂₂ H ₄₈ O ₄ Si) 404 g/mol
Silane, triethyl pentyl (C ₁₁ H ₂₆ Si) 186, 4 g/mol	tetra-n-Butylsilane (C ₁₆ H ₃₆ Si) 256 g/mol	Silane, tripropoxy-, heptyloxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₃ Si) 320 g/mol
Silane, ethyl tripropyl (C ₁₁ H ₂₆ Si) 186, 4 g/mol	Silane, diethyl dipentyl (C ₁₄ H ₃₂ Si) 228 g/mol	Silane, butyloxy-, triamyloxy- (C ₁₉ H ₄₂ O ₄ Si) 362 g/mol
Silane, dibutyl diethyl (C ₁₂ H ₂₈ Si) 200 g/mol	Silane, tributyl methyl (C ₁₃ H ₃₀ Si) 214 g/mol	Silane, tributyloxy-, amyloxy- (C ₁₇ H ₃₈ O ₄ Si) 334 g/mol
Silane, dimethyl dipentyl (C ₁₂ H ₂₆ Si) 200 g/mol	Silane, ethyl tributyl (C ₁₄ H ₃₂ Si) 228 g/mol	Silane, propoxy-, trihexyloxy- (C ₂₁ H ₄₆ O ₄ Si) 390 g/mol
Silane, methyl tripentyl (C ₁₆ H ₃₆ Si) 256 g/mol	Silane, triethyl propyl (C ₉ H ₂₂ Si) 158 g/mol	Silane, dipropoxy-, diamyloxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol
Silane, tetrapentyl (C ₂₀ H ₄₄ Si) 312 g/mol	Tetrapropyl silicate (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol	Silane, trimethoxy-, hexyloxy- (C ₉ H ₂₂ O ₄ Si) 222 g/mol
tetra-n-Butylsilane (C ₁₆ H ₃₆ Si) 256 g/mol	Tetra-butyl silicate (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol	Silane, methoxy-, trihexyloxy- (C ₁₉ H ₄₂ O ₄ Si) 362 g/mol
Silane, diethyl dipentyl (C ₁₄ H ₃₂ Si) 228 g/mol	Tetraisopropoxysilane (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol	Silane, dimethoxy-, diamyloxy- (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol
Silane, ethyl tripentyl (C ₁₇ H ₃₈ Si) 270, 6 g/mol	Silane, tetraisobutoxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol	Silane, diethoxy-, dihexyloxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol
Silane, triethyl pentyl (C ₁₁ H ₂₆ Si) 186, 4 g/mol	Silane, tetra-sec-isobutoxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol	Silane, tripropoxy-, hexyloxy- (C ₁₅ H ₃₄ O ₄ Si) 306 g/mol
Silane, ethyl tripropyl (C ₁₁ H ₂₆ Si) 186, 4 g/mol	Tetrapropyl silicate (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol	Silane, diethoxy-, diamyloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) 292 g/mol
Silane, dibutyl diethyl (C ₁₂ H ₂₈ Si) 200 g/mol	Silane, ethoxy-, tripropoxy- (C ₁₁ H ₂₆ O ₄ Si) 250 g/mol	Silane, tripropoxy-, amyloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) 292 g/mol
Silane, dimethyl dipropyl (C ₈ H ₂₀ Si) 144 g/mol	Silane, tripropoxy-, butyloxy- (C ₁₃ H ₃₀ O ₄ Si) 278 g/mol	Silane, propoxy-, triamyloxy- (C ₁₈ H ₄₀ O ₄ Si) 348 g/mol
Silane, ethyl tributyl (C ₁₄ H ₃₂ Si) 228 g/mol	Silane, dipropoxy-, dibutyloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) 292 g/mol	Silane, methoxy-, triamyloxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol
Silane, triethyl propyl (C ₉ H ₂₂ Si) 158 g/mol	Silane, propoxy-, tributyloxy- (C ₁₅ H ₃₄ O ₄ Si) 306 g/mol	Silane, ethoxy-, trihexyloxy- (C ₂₀ H ₄₄ O ₄ Si) 376 g/mol
Silane, trimethoxy-, amyloxy- (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si) g/mol	Tetra-butyl silicate (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol	Silane, triethoxy-, hexyloxy- (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol
Silane, diethoxy-, butyloxy-, hexyloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) 292 g/mol	Silane, triethoxy-, amyloxy- (C ₁₁ H ₂₆ O ₄ Si) 250 g/mol	Silane, ethoxy-, triamyloxy- (C ₁₇ H ₃₈ O ₄ Si) 334 g/mol
Silane, diethoxy-, dibutyloxy- (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol	Silane, diethoxy-, dibutyloxy- (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol	Silane, ethoxy-, tripropoxy- (C ₁₁ H ₂₆ O ₄ Si) 250 g/mol
Silane, methoxy-, tributyloxy- (C ₁₃ H ₃₀ O ₄ Si) 278 g/mol	Silane, methoxy-, tributyloxy- (C ₁₃ H ₃₀ O ₄ Si) 278 g/mol	Silane, tripropoxy-, butyloxy- (C ₁₃ H ₃₀ O ₄ Si) g/mol

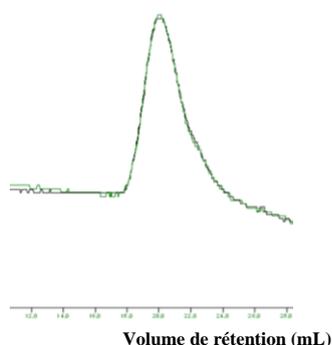
Silane, ethoxy-, butyloxy-, dihexyloxy- (C ₁₈ H ₄₀ O ₄ Si) 348 g/mol	Silane, ethoxy-, tributylloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) 292 g/mol	Silane, dipropoxy-, dibutylloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) g/mol
Silane, ethoxy-, dibutylloxy-, hexyloxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol	Silane, methoxy-, dipropoxy-, amyloxy- (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol	Silane, propoxy-, tributylloxy- (C ₁₅ H ₃₄ O ₄ Si) 306 g/mol
Methyl tributoxysilane (C ₁₃ H ₃₀ O ₃ Si) 262 g/mol	Silane, dimethoxy-, diheptyloxy- (C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Si) 320 g/mol	Silane, ethoxy-, tributylloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) 292 g/mol
Silane, pentyltriethoxy- (C ₁₁ H ₂₆ O ₃ Si) 234 g/mol	Silane, dibutylloxy-, dihexyloxy- (C ₂₀ H ₄₄ O ₄ Si) 376 g/mol	Silane, methoxy-, dipropoxy-, butyloxy- (C ₁₁ H ₂₆ O ₄ Si) 250 g/mol
Tributylxyethylsilane (C ₁₄ H ₃₂ O ₃ Si) 276 g/mol	Silane, dipropoxy-, diheptyloxy- (C ₂₀ H ₄₄ O ₄ Si) 376 g/mol	Silane, methoxy-, propoxy-, dibutylloxy- (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Si) 264 g/mol
Hexyloxytriethylsilane (C ₁₂ H ₂₈ O ₃ Si) 216 g/mol	Silane, dibutylloxy-, diamyloxy- (C ₁₈ H ₄₀ O ₄ Si) 348 g/mol	Heptyloxypropoxydimethylsilane (C ₁₂ H ₂₈ O ₃ Si) 232 g/mol
Pentyloxytriethylsilane (C ₁₁ H ₂₆ O ₃ Si) 202 g/mol	Silane, dipropoxy-, dihexyloxy- (C ₁₈ H ₄₀ O ₄ Si) 348 g/mol	Diphenyldichlorosilane (C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ Si) g/mol
Dipropoxyhexyloxymethylsilane (C ₁₃ H ₃₀ O ₃ Si) 262 g/mol	Ethoxytributylsilane (C ₁₄ H ₃₂ O ₃ Si) 244 g/mol	Dibutylxydiethylsilane (C ₁₂ H ₂₈ O ₂ Si) 232 g/mol
Silane, tetrapropyl (C ₁₂ H ₂₈ Si) 200 g/mol	Silane, methoxy-, triheptyloxy- (C ₂₂ H ₄₈ O ₄ Si) 404 g/mol	Tripropoxyethylsilane (C ₁₁ H ₂₆ O ₃ Si) 234 g/mol
Hexyloxybutyloxydimethylsilane (C ₁₂ H ₂₈ O ₃ Si) 232 g/mol	Silane, tributylloxy-, hexyloxy- (C ₁₈ H ₄₀ O ₄ Si) 348 g/mol	Heptyloxytriethylsilane (C ₁₃ H ₃₀ O ₃ Si) 230 g/mol
Dipentyloxyethoxymethylsilane (C ₁₃ H ₃₀ O ₃ Si) 262 g/mol	Silane, dimethoxy-, dihexyloxy- (C ₁₄ H ₃₂ O ₄ Si) 292 g/mol	Trihexyloxyethylsilane (C ₂₀ H ₄₄ O ₃ Si) 360 g/mol
Silane, tributyl methyl (C ₁₃ H ₃₀ Si) 214 g/mol	Silane, propoxy-, triheptyloxy- (C ₂₄ H ₅₂ O ₄ Si) 432 g/mol	Dipentyloxydimethylsilane (C ₁₂ H ₂₈ O ₂ Si) 232 g/mol
Dibutylxyethoxyethylsilane (C ₁₂ H ₂₈ O ₃ Si) 248 g/mol	Silane, methyl tripropyl (C ₁₆ H ₃₆ Si) 256 g/mol	Diheptyloxydimethylsilane (C ₁₆ H ₃₆ O ₂ Si) 288 g/mol
Tripropoxyethylsilane (C ₁₇ H ₃₈ O ₃ Si) 318 g/mol	Triheptyloxymethylsilane (C ₂₂ H ₄₈ O ₃ Si) 388 g/mol	Dipentyloxydiethylsilane (C ₁₄ H ₃₂ O ₂ Si) 260 g/mol
Dihexyloxydiethylsilane (C ₁₆ H ₃₆ O ₂ Si) 288 g/mol	Dipropoxydiethylsilane (C ₁₀ H ₂₄ O ₂ Si) 204 g/mol	Tripropoxyethylsilane (C ₁₆ H ₃₆ O ₃ Si) 304 g/mol
2 silicium		
1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-diphenyldisiloxane (C ₁₆ H ₂₂ O ₂ Si ₂) 286 g/mol	Hexaethyldisiloxane (C ₁₂ H ₃₀ O ₂ Si ₂) 246,53 g/mol	1,3-Dimethyl-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane (C ₂₆ H ₂₆ O ₂ Si ₂) 410 g/mol
Hexaphenyldisiloxane (C ₃₆ H ₃₀ O ₂ Si ₂) 534 g/mol		
3 silicium		
cis-1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane (C ₂₁ H ₂₄ O ₃ Si ₃) 408 g/mol	Trans-trimethyltriphenylcyclotrisiloxane (C ₂₁ H ₂₄ O ₃ Si ₃) 408 g/mol	1,1,3,3,5,5-Hexaethylcyclotrisiloxane (C ₁₂ H ₃₀ O ₃ Si ₃) 306 g/mol
Hexamethylcyclotrisilazane (C ₆ H ₂₁ N ₃ Si ₃) 219 g/mol		
4 silicium		
1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-7,7-diphenylcyclotetrasiloxane (C ₁₈ H ₂₈ O ₄ Si ₄) 420 g/mol	Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxane (C ₂₈ H ₃₂ O ₄ Si ₄) 544 g/mol	Cyclotetrasilazane, 2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl- (C ₈ H ₂₈ N ₄ Si ₄) 292 g/mol
6 silicium		
Dodecamethylcyclohexasiloxane (C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆) 444 g/mol		
7 silicium		
Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl- (C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇) 518 g/mol		
8, 9 silicium		
Hexadecamethylcyclooctasiloxane (C ₁₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈) 592 g/mol	Cyclononasiloxane, octadecamethyl- (C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉) 666 g/mol	

ANNEXE 4 :***Résultats obtenus en SEC lors de la dégradation des PDMS dans de la chaux à pH 11.***

Les modifications que les PDMS ont subies lors d'essais de mises en contact dans de la chaux à pH 11 ont été évaluées par chromatographie d'exclusion de taille (SEC= Size Exclusion Chromatography).

Le relargage de Si des polymères est au maximum de 2 g/L soit environ 400 mg de Si provenant du polymère. En considérant que le polymère contient 37 % de Si (cf. unité siloxane), au maximum 10 % de Si du polymère est relargué. Une étude a été conduite pour essayer de détecter des variations de la masse molaire des PDMS lors de l'ensemble des essais.

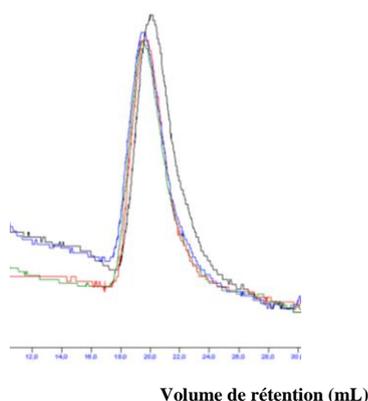
Ces analyses montrent que les modifications subies par les polymères **H1** et **M1** sont trop faibles pour être détectées. Le chromatogramme suivant illustre la superposition des courbes issues de l'élution du PDMS **H1** après 15 jours de mise en contact avec de la chaux à pH 11.



Chromatogramme SEC au 15^{ème} jour de mis en contact du polymère M1 en présence de CaOH₂ (en vert H1 non modifié, en noir H1 après dégradation).

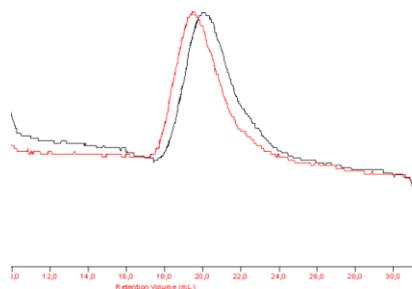
Quel que soit le contexte chimique dans lequel se déroule la mise en contact, aucune diminution de la masse molaire n'a jamais été constatée pour **H1** et **M1**.

Par contre, les essais avec le PDMS **V1** indiquent, une augmentation de la masse molaire moyenne du polymère et ce pour l'ensemble des conditions testées. La figure suivante illustre ces résultats en présence de chaux et de soude ainsi qu'en présence d'eau.



Chromatogramme en SEC au 15^{ème} jour de mis en contact du polymère V1 en présence de soude et de chaux. V1 réf, V1J+15 Ca(OH)₂, V1 J+15 H₂O, V1 J+15. NaOH.

Le même profil de chromatogramme a été obtenu pour les expériences en condition acide. La figure suivante illustre les résultats d'analyses GPC pour le polymère V1 en présence d'HCL à pH 2.



Chromatogramme en SEC au 80^{ème} jour de mis en contact du polymère V1 en présence d'HCl à pH 2 superposé avec le polymère V1 non dégradé.

Le PDMS V1 présente une augmentation de sa masse molaire moyenne.

Il semble que les produits issus de sa dégradation se repolymérisent et reforment des composés de tailles supérieures aux PDMS d'origine, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des plus gros polymères. Par ailleurs, il a été constaté que le PDMS V1 n'induisait pas les mêmes composés de dégradation d'après l'extraction des phases aqueuses au toluène. Les éléments obtenus en SEC confirment donc ce résultat précédemment décrit.

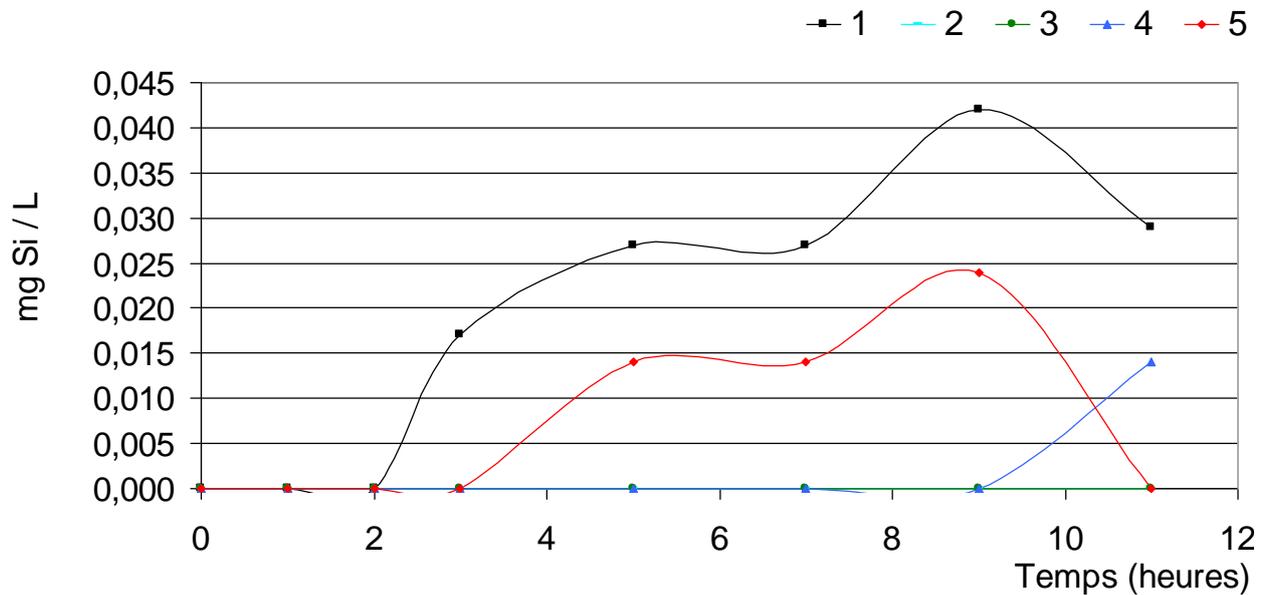
Le suivi des PDMS dans le cadre de ces essais s'est avéré infructueux pour mettre en évidence la diminution de taille des PDMS lors de tests de mises en contact.

Par contre, cela a permis d'affiner les résultats concernant les produits de dégradation notamment pour les polymères vinyliés. Il semble que ces PDMS ne présentent pas du tout les mêmes produits de dégradation que les polymères H1 et M1 aux vues des résultats SEC obtenus. Ces chromatogrammes montrent une augmentation de la masse molaire des PDMS V1 après mises en contact acides et basiques et aucun changement pour M1 et H1.

Enfin, la chromatographie d'exclusion de taille n'est pas une méthode assez sensible pour détecter des changements mineurs a priori.

Toutefois, à l'avenir si des quantités de PDMS moins importantes sont mises en contact des différences plus importantes pourraient être décelées par cette technique lors de tests de mises en contact.

Il apparaît de plus en plus évident que de chercher des composés siliciés spécifiques dans des solutions ne sera pas probablement la meilleure technique pour apprécier la quantité de Si dans un fluide. En effet, les problèmes de stockage, d'extraction et d'analyse de ces composés ne permettent pas de connaître leurs compositions réelles en solutions. Le choix de quelques étalons ne paraît pas approprié compte tenu du nombre de composés pouvant se former dans les conditions des tests et encore plus dans les conditions de la décharge.

ANNEXE 5 :*Cinétique d'extraction du silicium des boues de STEP.*

ANNEXE 6 :

Répartition de la consommation des silicones en Europe de l'Ouest et en France, estimation pour l'année 2007 (par rapport aux données du Danish register product).

Catégorie de silicone	Applications	Consommation en Europe de l'Ouest		Consommation Française estimée
		d'après des données Danoises (Danish Environmental Protection Agency 2005 provenant de Will et al '03)		
		*1000 t	%	*1000 t
<u>Fluides</u>	Adjuvant de procédés	53,5	18,7	9,4
	Applications Textiles	38,0	13,4	6,7
	→ Adoucissant	29,4	9,4	5,2
	→ Agent anti-mousse	5,4	1,9	0,9
	→ Agents hydrophobes	1,6	0,5	0,3
	→ Autres	1,6	0,5	0,3
	Cosmétique, produits de soins personnels préparations médicales et pharmaceutiques	33,4	10,7	5,9
	→ Emollient, hydratant, conditionnement pour les cheveux	25,4	8,0	4,5
	→ Pharmaceutiques/médical	5,4	1,9	0,9
	→ Autres	2,7	0,9	0,5
	Revêtements papiers et antimoussant (principalement pour les auto-adhésif)	23,4	8,0	4,1
	Peintures, revêtement, polish	14,7	5,4	2,6
	Fluides mécaniques (graissant lubrifiant...)	12,0	4,0	2,1
	Autres	34,8	12,0	6,1
<i>Sous total</i>		209,9	70,9	36,8
<u>Elastomères</u>	Joints généraux (construction)	104,3	34,8	18,3
	Joint et adhésifs spéciaux	57,5	20,1	10,1
	→ Automobile	14,7	5,4	2,6
	→ Electricité	9,4	3,2	1,6
	→ Soins médicaux	6,7	2,3	1,2
	→ Applications domestiques	5,4	1,9	0,9
	→ Biens de consommation	5,4	1,9	0,9
	→ Revêtements textiles	4,0	1,3	0,7
	→ Machine de travail	2,7	0,9	0,5
	→ Peintures et revêtements	2,7	0,9	0,5
	→ Moulages	2,7	0,9	0,5
	→ Autres	4,0	1,3	0,7
<i>Sous total</i>		161,8	54,8	28,4
<u>Résines</u>	Toutes applications	24,1	8,0	4,2
<i>Total</i>		395,8	133,8	69,3

ANNEXE 7 :

*a/ Répartition GLOBALE des produits siliconés en fin de vie (*1 000 t), estimation pour l'année 2007 (chiffres Danois 2002 affectés d'une augmentation de 6% par an).*

	Filières de traitements de déchets			Dispersion
	ISDND	STEP	Incinération	Atmosphère
Jointes pour le bâtiment	11		7,3	
Peintures, revêtements...	0,7		0,4	0,3
Cosmétiques	0,4	2,2		1,8
Polish, nettoyant ...	0,1	0,8		
Fluides mécaniques de transfert de chaleur et électriques	0,4	0,4	1,3	
Textile	2,9	3,7	0,7	
Adjuvants dans les procédés industriels	3,9	2	3,9	
Revêtements papiers	1,9	0,2	2	
Santé	0,1	0,6	1,4	
Automobile	2,4	0,2	1	
Applications domestiques	0,7	1,6	0,1	
Electricité	1		0,6	
Diverses applications des résines	2,5		1,7	0,05
Autres applications des élastomères	1,3		0,8	
Autres applications des fluides	0,5	3,7	0,5	
TOTAL	29,9	15,4	21,7	2,1
Répartition en %	44 %	22 %	31 %	3 %

*b/ Destination en fin de vie des silicones de type solide (*1 000 t), estimation pour l'année 2007 (chiffres Danois 2002 affectés d'une augmentation de 6% par an).*

	Filières de traitements de déchets			Dispersion
	ISDND	STEP	Incinération	STEP
Jointes pour le bâtiment	11		7,3	
Cosmétiques	0,1	0,4		0,3
Peintures, revêtements...	1,5		0,9	0,7
Textile	1,5	1,2	0,3	
Santé	0,1	0,3	0,7	
Automobile	2,7	0,2	1	
Electricité	1		0,6	
Applications diverses des résines	2,5		1,7	0,05
Applications diverses des élastomères	0,4		0,3	
TOTAL	20,8	2,1	12,7	1
Répartition en %	57 %	6 %	35 %	3 %

*c/ Destination en fin de vie des silicones de type fluide (*1 000 t), estimation pour l'année 2007 (chiffres Danois 2002 affectés d'une augmentation de 6% par an).*

	Filières de traitements de déchets			Dispersion
	ISDND	STEP	Incinération	Atmosphère
Cosmétiques	0,4	1,9		1,5
Polish, nettoyant ...	0,3	2,3		
Fluides mécaniques de transfert de chaleur et électriques	0,4	0,4	1,3	
Textile	2,2	1,8	0,4	
Adjuvants dans les procédés industriels	3,8	1,9	3,8	
Revêtements papiers	1,9	0,2	2	
Santé	0,1	0,3	0,7	
Applications domestiques	0,7	1,6	0,1	
Autres applications des fluides	0,3	2,4	0,3	
TOTAL	10,1	12,8	8,5	1,5
Répartition en %	31 %	38 %	26 %	5 %

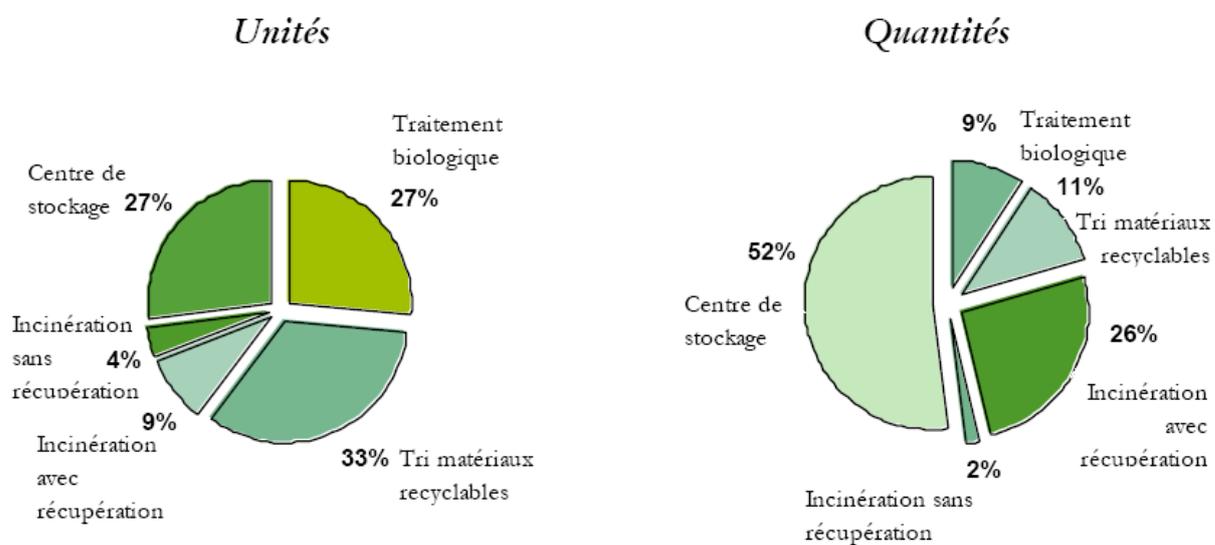
d/ Données environnementales aux USA en 1993 (d'après Allen et al. '97) (x 1 000 000 t).

	VMS	PDMS	PDMS modifié	PEMS	Résines	Elastomères	Répartition %
STEP	0,65	13,56	0,74	2,7			10 %
ISDND/ incinération/ recyclage	0,70	24,8	3,33	7,2	2,42	89,13	72 %
Dispersé	0,25	13,4	0,29		0,31		8 %
Sol			0,01	0,34			0,2 %
Air	18,10					0,08	10 %
Total	19,7	51,8	4,37	10,2	2,73	89,21	

PEMS polyétherméthylsiloxane, PDMS Polydiméthylsiloxane, VMS Volatile méthyle siloxane

ANNEXE 8 :

Répartition des unités et des quantités traitées selon les traitements des déchets appliqués en France en 2002. [ADEME '02] :



FOLIO ADMINISTRATIF :

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : OHANNESSIAN	DATE de SOUTENANCE : 4 Décembre 2008	
Prénoms : Aurélie		
TITRE : Composés Organiques Volatils du Silicium :Un frein à la valorisation énergétique des biogaz "GENESE ET MECANISMES DE FORMATION"		
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre :	
Ecole doctorale : École doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)		
Spécialité : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain		
Code B.I.U. – Lyon : T 50/210/19 / et bis	CLASSE :	
RESUME : <p>De nombreuses mesures incitatives, tant au niveau national qu'europpéen, favorisent le développement de la valorisation des biogaz en tant que source renouvelable d'énergie. Le principal verrou technologique au développement de cette filière concerne les Composés Organiques Volatils du Silicium qui conduisent à des dépôts abrasifs dans les moteurs (pistons, soupapes, bougies, ...) et qui engendrent une usure prématurée des systèmes de conversion du biogaz en électricité.</p> <p>Cette problématique des COVSi (plus connus sous l'appellation "siloxanes") doit absolument être prise en compte, scientifiquement et techniquement, pour pérenniser la filière de valorisation des biogaz. Il s'agit d'une thématique très peu, voire mal connue. Les difficultés d'analyse des COVSi ainsi que leur apparition relativement récente dans les biogaz sont les principales raisons de ce manque de connaissances.</p> <p>La démarche de recherche de ces premiers travaux académiques sur les COVSi dans les biogaz a été construite selon trois axes :</p> <p><i>Le premier axe</i> est consacré à l'étude en laboratoire des mécanismes de dégradation bio-physico-chimique des silicones, qui sont à l'origine de l'apparition des COVSi dans les biogaz. Les influences du pH, des cations et du contexte biologique sur la dégradation d'huiles silicones ont été mises en évidence.</p> <p><i>Le deuxième axe</i> est dédié à l'évaluation des teneurs en COVSi dans les biogaz d'Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND), ainsi que dans les boues de STations d'Épuration (STEP) et les biogaz issus de leur digestion. Une méthode d'analyse des COVSi fiable a été développée. Elle a permis de montrer que la nature des COVSi dépend du type de déchets organiques qui sont méthanisés.</p> <p>Enfin, <i>le troisième axe</i> présente une étude macroscopique de la production et de la consommation des silicones. Elle a permis d'établir des hypothèses sur la répartition des silicones en fin de vie, selon les deux filières d'élimination de traitements des déchets envisagées.</p> <p>L'ensemble de cette étude permet de disposer d'une vue d'ensemble de la problématique des COVSi dans les biogaz, et de déterminer les futurs axes de développement nécessaires à l'optimisation de leurs valorisations. Cette optimisation passe par des traitements épuratoires des COVSi adaptés à la spécificité de chaque filière de production des biogaz.</p>		
MOTS CLES : Siloxanes, Composés Organiques Volatils du Silicium = COVSi, Biogaz, Valorisation énergétique, Silicones, PolyDiMéthylSiloxanes = PDMS, Dégradation, Biodégradation.		
Laboratoire de recherches : Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE)		
Directeurs de thèse : Patrick GERMAIN & Valérie DESJARDIN		
Composition du jury :		
PATRICIA CAMACHO	Ingénieur - Suez Environnement	Examinatrice
VALERIE DESJARDIN	Maitre de conférences - INSA de Lyon	Co-Directrice de thèse
ETIENNE FLEURY	Professeur - INSA de Lyon	Examinateur
PATRICK GERMAIN	Professeur - INSA de Lyon	Directeur de thèse
GUY MATEJKA	Professeur – ENSIL de Limoges	Rapporteur
RENE MOLETTA	Directeur de recherche INRA– Polytech' Savoie	Rapporteur
LAURENT SAINT JALMES	Ingénieur responsable R&D - Bluestar Silicones	Membre invité
OLIVIER THEOBALD	Ingénieur – ADEME Angers	Membre invité

