



Mise au point d'une méthode standardisée d'évaluation de l'efficacité des produits visant à lutter contre les odeurs et les émissions gazeuses en élevage

Rapport final

Novembre 2009 avec addendum de septembre 2010

Étude effectuée pour : MEEDDAT

Cofinancement : Direction de la prévention de la pollution et des risques

N° de Contrat : 0001347

N° Affaire : J080628

Laboratoire national de métrologie et d'essais

Établissement public à caractère industriel et commercial • Siège social : 1, rue Gaston Boissier - 75724 Paris Cedex 15 • Tél. : 01 40 43 37 00
Fax : 01 40 43 37 37 • E-mail : info@lne.fr • Internet : www.lne.fr • Siret : 313 320 244 00012 • NAF : 7120B • TVA : FR 92 313 320 244
CRCA PARIS C.AFF.RENNES - IBAN : FR76 1820 6002 8058 3819 5600 104 - BIC : AGRIFRPP882

SOMMAIRE

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	9
1. LES SOURCES ET LOCALISATIONS DES ODEURS DANS LES PORCHERIES	9
1.1 <i>Les bâtiments</i>	9
1.2 <i>Le stockage</i>	10
1.3 <i>L'épandage</i>	10
2. PRODUITS DU MARCHÉ ET UTILISATION.....	11
2.1 <i>Type de produits et modes d'action</i>	11
2.2 <i>Résultats d'études diverses</i>	12
2.3 <i>Étude des produits disponibles sur le marché</i>	14
3. MÉLANGES GAZEUX DÉGAGÉS PAR LE LISIER	16
3.1 <i>Ammoniac</i>	16
3.2 <i>Hydrogène sulfuré</i>	17
3.3 <i>Composés Organiques Volatils (COV)</i>	18
4. CONCLUSION.....	18
CHAPITRE II. PRODUITS À DISPERSER DANS L'AIR	19
1. DÉVELOPPEMENT DU BANC D'ESSAI DE BRUMISATION.....	19
1.1 <i>Air zéro</i>	20
1.2 <i>Effluent odorant</i>	20
1.3 <i>Système de brumisation</i>	22
1.4 <i>Réacteur</i>	24
1.5 <i>Séparation gaz liquide</i>	30
1.6 <i>Analyse des composés odorants</i>	30
2. MISE AU POINT DE LA MÉTHODE	32
2.1 <i>Modes de fonctionnement</i>	32
2.2 <i>Mise au point du protocole d'essai – méthode séquentielle</i>	35
2.3 <i>Caractérisation du gaz de référence</i>	37
3. PROTOCOLE D'ESSAI.....	38
3.1 <i>Préparation de la solution à tester</i>	39
3.2 <i>Mesure de l'efficacité</i>	39
3.3 <i>Détermination de l'efficacité du traitement</i>	39
3.4 <i>Estimation des incertitudes</i>	39
4. APPLICATION DU PROTOCOLE D'ESSAI.....	40
4.1 <i>Évaluation de l'efficacité de l'eau seule</i>	40
4.2 <i>Application du protocole à des solutions commerciales</i>	42
4.3 <i>Synthèse des résultats</i>	43
5. CONCLUSION.....	44
CHAPITRE III. PRODUITS À INCORPORER AU LISIER	45
1. DÉTERMINATION D'UNE MATRICE DE RÉFÉRENCE	45
1.1 <i>Substrat biologique</i>	45
1.2 <i>Détermination d'un lisier « moyen »</i>	46
2. PRODUITS COMMERCIAUX	49
3. MISE AU POINT DE LA MÉTHODE	50
3.1 <i>Logistique</i>	50
3.2 <i>Vieillessement du lisier</i>	50
3.3 <i>Évaluation de l'efficacité</i>	54
4. CONCLUSION.....	54
CHAPITRE IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56
CHAPITRE V. ANNEXES	60

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le Bureau des Biotechnologies et de l'Agriculture du Service de la prévention des nuisances et de la qualité de l'Environnement, Direction Générale de la prévention des Risques du Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer a confié au Laboratoire national de métrologie et d'essais, en juin 2008, une étude devant aboutir sur une ou plusieurs méthode(s) de mesure standardisée(s) qui permettraient d'évaluer l'efficacité des produits dits neutralisants, masquants et/ou réducteurs utilisés pour réduire les nuisances olfactives consécutives aux émissions de gaz constatées lors de l'épandage de lisiers.

Ce rapport détaille la mise au point de la méthode et la conception du banc d'essais permettant de réaliser ces mesures pour les produits à disperser dans l'air. La méthode a été développée sur l'eau et sur six produits commerciaux.

L'efficacité d'un produit visant à réduire les concentrations des gaz ammoniac (NH_3), sulfure d'hydrogène (H_2S) et diméthylsulfure (DMDS) est mesurée avec des incertitudes respectives inférieures à 3 %, 6 % et 10 %, dans des conditions maîtrisées pour un même échantillon. L'incertitude de l'efficacité d'un produit à réduire les concentrations des autres composés odorants : acide butyrique et paracrésol n'a pas pu être obtenue dans les conditions d'essais retenues.

Le banc d'essai permet également de réaliser des prélèvements de gaz pour mesurer les concentrations d'odeur par olfactométrie dynamique selon la norme NF EN 13725. Ces analyses ont été réalisées dans un laboratoire partenaire et ont montré une dispersion de 30 à 40 %.

Un protocole d'essai a été rédigé et permet d'envisager une accréditation selon le référentiel NF EN ISO 17025.

Pour les produits à incorporer dans le lisier, le rapport propose des orientations méthodologiques et l'adaptation du banc d'essai.

L'étude menée sur cette famille de produit permet d'appliquer la même démarche que les produits à disperser dans l'air. La principale difficulté concerne la variabilité intrinsèque du lisier : échantillonnage, représentativité, vieillissement.

La mise en place d'une normalisation des produits semble encore prématurée puisque l'application systématique de ces méthodes sur les produits commercialisés n'est pas encore initiée.

Une certification de produits, basée sur l'évaluation de leur efficacité mesurée en terme d'actions chimique et olfactive, pourrait s'envisager dès maintenant pour les produits à disperser dans l'air.

QUESTIONS/REPONSES SUR LES PARAMETRES ET LES ORIENTATIONS DE L'ÉTUDE

1. COMMENT A ÉTÉ EFFECTUÉ LE CHOIX DES GAZ ANALYSÉS ?

⇒ Le choix des gaz résulte d'un compromis entre la prédominance et la contribution olfactive des constituants des gaz émis par les élevages. (cf p.21 du rapport final). Ces gaz retenus sont représentatifs de plusieurs familles chimiques : soufrés, phénol, azotés, acides gras volatils. Ces molécules sont dosables par des méthodes d'analyses disponibles en laboratoire.

2. DE QUELLE PARTIE D'UN ÉLEVAGE LES GAZ SONT- ILS REPRÉSENTATIFS ?

⇒ Les teneurs moyennes d'H₂S et NH₃ choisies sont représentatives des teneurs relevées dans différentes sources bibliographiques lors de l'épandage. (cf tableaux 3 et 4 page 17 du rapport). En effet, l'objectif de la circulaire est de réduire les nuisances olfactives pour les riverains, il était normal de ne pas s'intéresser aux teneurs de ces gaz dans les fonds de cuve mais bien au moment où les riverains sont le plus susceptibles de ressentir une gêne soit à l'épandage.

3. LA BRUMISATION PEUT AVOIR LIEU À PLUSIEURS ENDROITS DANS UN ELEVAGE, LEQUEL A ÉTÉ RETENU?

⇒ Pour la brumisation, le projet s'est intéressé à la brumisation des produits commerciaux en bâtiment et/ou à l'épandage. La plupart des produits du marché à brumiser sont en effet recommandés pour une utilisation dans les bâtiments comme à l'épandage. La méthode d'évaluation s'affranchit de ce paramètre et traite la brumisation en général avec des concentrations moyennes. (cf § 2.3 p.14)

4. SI NOUS AVIONS CHOISI DES CONCENTRATIONS DE GAZ PLUS ÉLEVÉES, L'ABATTEMENT SERAIT-IL LE MÊME?

⇒ L'objectif du projet était de mesurer une efficacité en laboratoire en partant du principe suivant : si un produit n'est pas efficace en laboratoire, il ne le sera pas sur le terrain et vice versa, si un produit est efficace en laboratoire, il y a des fortes chances pour qu'il le soit aussi sur le terrain. Le temps de réaction a été validé pour obtenir l'abattement maximal pour le mélange initial. (cf § 2.2 p 35 du rapport final)

⇒ Pour des besoins spécifiques, les conditions expérimentales peuvent être ajustées pour rechercher l'abattement maximal pour des concentrations de gaz différentes.

5. LA MÉTHODE EST-ELLE PERTINENTE POUR LA DISCRIMINATION DES PRODUITS ?

- ⇒ La méthode de référence n'a pas été élaborée pour discriminer des produits mais pour évaluer l'efficacité d'un produit selon plusieurs critères (physico-chimiques, olfactométriques...). On ne peut donc pas conclure sur l'efficacité globale d'un produit par rapport à un autre. Cependant, il est possible de discriminer des produits entre eux sur certains critères pris individuellement comme la réduction du gaz NH_3 ou la concentration d'odeur (cf conclusion p 44 du rapport final).

6. EST-IL POSSIBLE DE MESURER NH_3 SANS H_2S DANS LE BANC D'ESSAI ?

- ⇒ Cette configuration est possible en faisant varier les paramètres du générateur de gaz. Il faut retenir que les effets de synergie ou de compétition des deux gaz et que l'utilisation de l'un sans l'autre sera moins représentatif d'une réalité d'abattement (cf p 41 du rapport final).

7. COMMENT SAVOIR SI UN PRODUIT EST MASQUANT ?

- ⇒ Un produit masquant augmente la concentration d'odeur en masquant l'odeur désagréable par une odeur plus agréable sans forcément réduire les concentrations des substances des gaz.
- ⇒ Ce phénomène est observable lors des mesures olfactométriques : en particulier une concentration d'odeur élevée, supérieure à celle du mélange initial. (cf résultats olfactométriques du produit 3 page 44 du rapport final).

Table des illustrations

Figure 1.	Sources des odeurs en production porcine [2]	9
Figure 2.	Coupe d'une salle d'engraissement en élevage porcin [3]	10
Figure 3.	Émission d'odeurs à l'épandage [9]	11
Figure 4.	Répartition des modes d'application des produits commerciaux dans les bâtiments	14
Figure 5.	Répartition des modes d'application des produits commerciaux lors du stockage des effluents	15
Figure 6.	Répartition des modes d'application des produits commerciaux lors de l'épandage	15
Figure 7.	Principe général du banc d'essai de brumisation	19
Figure 8.	Fonctionnement de la buse bifluide. Alimentation en liquide par le principe de gravité	24
Figure 9.	Dimensions du pilote mis au point à l'ENSCR [24]	24
Figure 10.	Répartition des concentrations en H ₂ S dans le réacteur (Débit de gaz pollué = 25 m ³ /h, Débit de liquide = 7,2 L/h)	25
Figure 11.	Répartition des concentrations en NH ₃ dans le réacteur (Débit de gaz pollué = 20 m ³ /h, Débit de liquide = 4,8 L/h)	25
Figure 12.	Répartition des vitesses de gaz dans le réacteur lors de la brumisation d'eau sur H ₂ S (Débit de gaz pollué = 5 m ³ /h, Débit de liquide = 3 L/h)	26
Figure 13.	Lignes de courant lors de la brumisation d'eau sur H ₂ S (Débit de gaz pollué = 15 m ³ /h, Débit de liquide = 3 L/h)	26
Figure 14.	Répartition des vitesses de gaz dans le réacteur lors de la brumisation d'eau sur H ₂ S (débit de gaz pollué = 5 m ³ /h, débit de liquide = 3 L/h)	27
Figure 15.	Répartition des vitesses de gaz dans le réacteur lors de la brumisation d'eau sur H ₂ S (débit de gaz pollué = 15 m ³ /h, débit de liquide = 3 L/h)	27
Figure 16.	Schéma en coupe du réacteur du banc de brumisation	29
Figure 17.	Photos de l'enceinte du banc d'essai de brumisation	29
Figure 18.	Circulation des fluides dans le réacteur (en trait plein : liquide, flèches : gaz)	30
Figure 19.	Photo de la baie d'analyse	31
Figure 20.	Évolution de la concentration en NH ₃ lors d'une brumisation d'eau de 10 s dans le réacteur en fonctionnement ouvert	33
Figure 21.	Évolution de la concentration en H ₂ S lors d'une brumisation d'eau de 10 s dans le réacteur en fonctionnement ouvert	33
Figure 22.	Évolution de la concentration en H ₂ S lors d'une brumisation d'eau de 5 s dans le réacteur en fonctionnement fermé	34
Figure 23.	Évolution de la concentration en NH ₃ lors d'une brumisation d'eau de 5 s dans le réacteur en fonctionnement fermé	35
Figure 24.	Concentration d'NH ₃ lors d'une séquence de brumisation d'eau de 10s	35
Figure 25.	Concentration d'H ₂ S lors d'une séquence de brumisation d'eau de 10s	36
Figure 26.	Efficacité de la brumisation d'eau sur NH ₃ en fonction du nombre de séquences de brumisation	36
Figure 27.	Efficacité de la brumisation d'eau sur H ₂ S en fonction du nombre de séquences de brumisation	37
Figure 28.	Description de l'odeur du mélange gazeux de référence	38
Figure 29.	Représentation schématique des éléments du banc d'essai	39
Figure 30.	Élimination de H ₂ S en fonction de la concentration de l'ammoniac dans le gaz de référence	41
Figure 31.	Description de l'odeur après traitement avec de l'eau	42
Figure 32.	Résultats d'abattelements d'NH ₃ , H ₂ S, et DMDS pour l'eau et chacun des six produits testés, ainsi que les concentrations d'odeur.	44
Figure 33.	Résumé des résultats d'efficacité au niveau physico-chimique avec les solutions commerciales testées	44
Figure 34.	Mécanisme de la dégradation anaérobie du lisier	45
Figure 35.	Répartition des différentes formes de l'azote dans le lisier de porc [53]	46
Figure 36.	Évolution de la composition du lisier en cours de stockage [54]	47
Figure 37.	Schéma du réacteur et des paramètres importants pour la partie vieillissement du protocole	53
Figure 38.	Schéma reprenant les grandes étapes de la stratégie définie pour la réalisation des essais sur les produits neutralisants d'odeurs à ajouter au lisier	55

Liste des tableaux

Tableau 1. Lieux d'utilisation des produits commerciaux	14
Tableau 2. Répartition des produits en fonction de leurs domaines d'utilisation	15
Tableau 3. Concentrations en ammoniac dans l'élevage porcin	17
Tableau 4. Concentrations en hydrogène sulfuré dans l'élevage porcin	17
Tableau 5. Concentrations des principaux COV dans l'élevage porcin	18
Tableau 6. Données sur les molécules odorantes représentant les différentes familles des composés odorants	21
Tableau 7. Concentration des composés odorants dans le gaz de référence	22
Tableau 8. Données sur le fonctionnement de la buse	23
Tableau 9. Comparaison entre les efficacités obtenues expérimentalement et par modélisation (concentration d'entrée H ₂ S : 10 mg/m ³ , NH ₃ : 60 mg/m ³)	25
Tableau 10. Évolution de l'efficacité en fonction de la température du gaz	28
Tableau 11. Techniques d'analyses utilisées pour les composés odorants et principales caractéristiques	31
Tableau 12. Tubes de perméation utilisés pour générer le gaz de référence	38
Tableau 13. Caractéristiques du mélange gazeux de référence au niveau olfactif	38
Tableau 14. Constantes de Henry des composés odorants étudiés dans l'eau et à 20°C	40
Tableau 15. Efficacité de la brumisation d'eau sur les différents composés odorants du mélange gazeux de référence	41
Tableau 16. Caractéristiques au niveau olfactif du mélange gazeux de référence après traitement à l'eau	42
Tableau 17. solutions commerciales testées selon le protocole établi	43
Tableau 18. Synthèse des résultats de l'étude	43
Tableau 19. Quantité moyenne d'éléments minéraux (N : Azote, P : Phosphore, K : Potassium) produits par animal en fonction du stade physiologique pour un élevage naisseur-engraisseur [55]	48
Tableau 20. Concentration moyenne du lisier en éléments minéraux (N : Azote, P : Phosphore, K : Potassium) en fonction du stade physiologique [55]	48
Tableau 21. Volume de lisier produit par animal et par jour en fonction du stade physiologique [55]	48
Tableau 22. Exemple de répartition des animaux et du lisier selon leur stade physiologique dans un même élevage	48
Tableau 23. Émissions surfaciques d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré observées dans la littérature	51
Tableau 24. Paramètres importants à maîtriser ou mesurer pendant la partie vieillissement du protocole	53
Tableau 25. Localisation de la résistance au transfert de matière pour les composés odorants étudiés	64

LEXIQUE

ADEME :	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
AGV :	Acides Gras Volatils
COV :	Composés Organiques Volatils
DMDS :	Diméthylsulfure
ENSCR :	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
H ₂ S :	Hydrogène sulfuré
IFIP :	Institut du Porc
INERIS :	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
ITP :	Institut Technique du Porc
MEEDDM :	Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer
NH ₃ :	Ammoniac
VLE :	Valeur Limite d'Exposition d'une personne sur 15 minutes
VME :	Valeur Moyenne d'Exposition d'une personne sur 8 h

CONTEXTE

Les élevages génèrent des composés polluants et/ou odorants qui ont un impact non négligeable sur les écosystèmes et sur la santé des éleveurs. De plus, les riverains de ces élevages se plaignent fréquemment des nuisances odorantes.

Les odeurs issues des élevages sont des mélanges complexes de composés volatils comprenant notamment des espèces soufrées et azotées, mais également des acides gras volatils. Arrivent en tête, en terme de substances polluantes et odorantes, l'ammoniac (NH_3) et l'hydrogène sulfuré (H_2S). Viennent ensuite des molécules organiques, présentes à l'état de traces, mais très odorantes.

Afin de réduire les émissions odorantes, plusieurs solutions curatives peuvent être proposées : adsorption, absorption, oxydation, biofiltration... Cependant ces procédés impliquent la captation des effluents pollués. Leur mise en œuvre dépend des composés odorants à traiter, de leurs teneurs et de leurs variabilités temporelles et spatiales.

L'utilisation de produits visant à limiter les émissions odorantes et/ou les substances polluantes tend à se développer depuis plusieurs années comme étant une solution alternative aux traitements classiques. Ainsi, des produits à épandre sur les caillebotis, à introduire dans le lisier ou à pulvériser dans l'air, ayant des actions, biologiques ou physico-chimiques, plus ou moins importantes sur les odeurs et/ou les gaz polluants sont mis sur le marché. Or, leur fabrication et commercialisation n'étaient réglementées par aucun texte spécifique hormis le code de la consommation.

Face à ce constat, le ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire a décidé de traiter la question au travers de la circulaire du 25 octobre 2006 (DPPR/SEI3/FD-06-0225) qui réglemente l'utilisation des produits désodorisants et /ou réduisant les émissions d'odeurs et de gaz polluants dans les installations classées d'élevages.

Dans ce cadre, le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire a demandé au LNE d'élaborer une ou plusieurs méthode(s) de mesure standardisée(s) permettant d'évaluer l'efficacité des produits dits neutralisants, masquants et/ou réducteurs utilisés pour réduire les nuisances olfactives consécutives aux émissions de gaz en élevage porcin sur, au minimum, les gaz ammoniac (NH_3) et hydrogène sulfuré (H_2S) (*les produits incorporés dans l'alimentation animale sont exclus de l'étude*).

Le projet a été dénommé SENTOREF (Système d'Evaluation des Neutralisants et Traitements des Odeurs, méthode de REFérence). Deux méthodologies sont développées, une pour les produits à disperser dans l'air (brumisation) et l'autre pour ceux à ajouter au lisier. Ce rapport présente :

- ✓ la phase du projet concernant la mise au point d'un banc d'essai de brumisation destiné à évaluer l'efficacité de produits commerciaux à disperser dans l'air,
- ✓ la stratégie proposée pour l'évaluation de l'efficacité des produits à ajouter aux lisiers.



SENTOREF

**Système d'Evaluation
des Neutralisants et Traitements
des Odeurs, méthode de REFérence**

Chapitre I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Une étude bibliographique a été réalisée afin de connaître les sources et localisation des odeurs dans les porcheries et de répertorier les produits neutralisants ou réducteurs d'odeur présents sur le marché en fonction de leur mode d'action. Ceci a permis de balayer les études déjà réalisées sur le sujet. Enfin, les données concernant les mélanges gazeux dégagés par le lisier et particulièrement sur l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré ont été étudiées.

1. LES SOURCES ET LOCALISATIONS DES ODEURS DANS LES PORCHERIES

Le principal vecteur d'odeur dans les exploitations sont les excréments et notamment leur fermentation anaérobie dans les caniveaux et les fosses. L'activité microbologique dans le lisier entraîne la formation d'un mélange complexe de composés volatils odorants [5] parmi lesquels l'ammoniac, les acides gras volatils, les dérivés phénoliques, les amines légères ou aromatiques, et les composés soufrés.

Les émissions odorantes dans les élevages porcins sont essentiellement liées aux effluents et trois localisations majeures des odeurs peuvent être observées [1] (figure 1) :

- les bâtiments,
- les fosses de stockage,
- l'épandage.

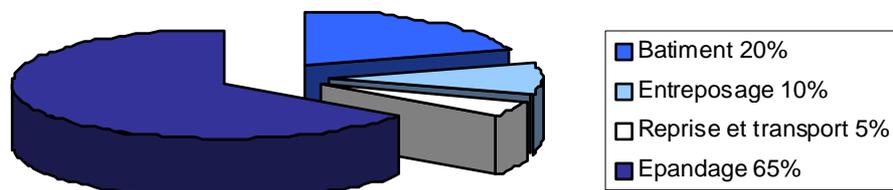


Figure 1. Sources des odeurs en production porcine [2]

1.1 Les bâtiments

La figure 2 représente le schéma d'une salle d'engraissement en élevage porcine.

Les déjections se présentent sous la forme de lisier ou de fumier, et sont composées de fèces, d'urine et d'eau. Leur gestion dans les bâtiments d'élevage est étudiée avec un soin particulier.

Le premier type d'aménagement au sol est la litière qui consiste à pailler les loges régulièrement et à nettoyer le sol avant paillage (litière raclée) ou seulement au départ des animaux (litière accumulée). Cette technique traditionnelle est en compétition avec les caillebotis qui nécessitent moins de main d'œuvre et ne consomment pas de paille ; par contre l'investissement de départ et les coûts énergétiques sont plus importants.

Pour ce dernier type de sol, les excréments passent à travers les caillebotis sous l'effet du piétinement et tombent dans une fosse dont l'évacuation se fait de manière discontinue. Les fosses sont profondes de 0,8 à 2 mètres et des pentes de 2 à 3 % sont prévues au fond pour

faciliter l'écoulement. La vidange se fait par un puisard avec trappe, elle a lieu au moins une fois par semaine pour limiter les fermentations et faciliter le nettoyage. Le lisier est alors stocké dans une fosse à lisier à l'extérieur. Une alternative très couramment rencontrée dans les salles d'engraissement de taille importante est le stockage total sous les animaux pour la durée de la bande (3 mois), ce qui limite la taille des fosses en extérieur et la maintenance mais pose des problèmes importants de dégagements d'odeurs dans le bâtiment.

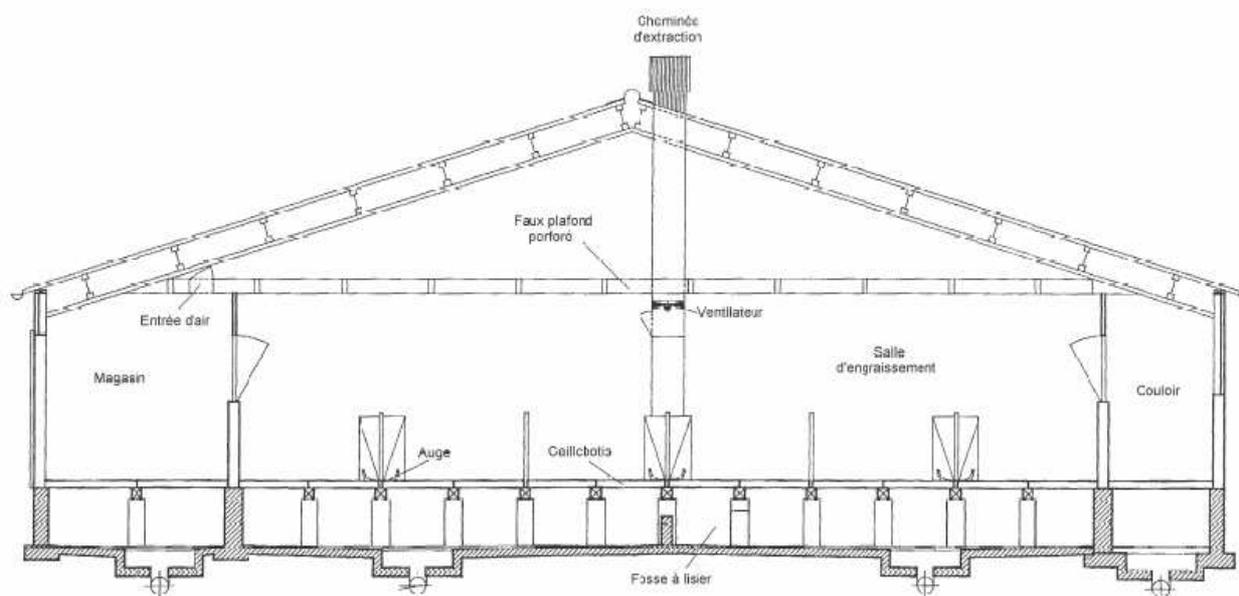


Figure 2. Coupe d'une salle d'engraissement en élevage porcin [3]

1.2 Le stockage

Pour les installations porcines utilisant la technique des caillebotis et la vidange régulière des pré-fosses, les quantités de lisier sont particulièrement importantes d'autant que la loi impose un stockage de quatre à huit mois suivant les régions. Des fosses de stockage en extérieur sont donc utilisées.

1.3 L'épandage

Approximativement 65 % des odeurs sont émises lors de l'épandage des déjections [2] et 70 % des plaintes concernent les odeurs qui y sont liées [4]. La technique d'épandage la plus couramment utilisée (buse à palette) est celle qui induit le plus de nuisances olfactives [1].

Au moment de l'épandage, le lisier est projeté sous pression, fractionné en fines gouttelettes et envoyé à plusieurs mètres de hauteur. La libération des gaz se fait alors rapidement en raison du petit diamètre des gouttelettes et la grande surface d'échange avec l'air que ce fractionnement occasionne. Un dégagement intense des gaz présents dans le lisier a donc alors lieu et explique le phénomène de « bouffée d'odeur » au départ (figure 3). Bien que l'intensité des odeurs au moment de la dispersion du lisier puisse être très élevée, la durée de cette forme d'émission est très courte de sorte qu'environ seulement 1 % des émissions totales relatives à l'épandage y sont produites [5]. Ensuite, l'odeur persistante est due à la présence de lisier à la surface du sol.

Goy [6] a observé qu'au moment de l'épandage le niveau d'odeur était très élevé et que les teneurs en H_2S et en composés organiques volatils (COV) étaient fortes alors que 24 heures après, la teneur en H_2S était très faible voire nulle, celles en COV plus faibles et celle en

ammoniac forte. Pour d'autres études [1, 7, 8], la forte odeur au moment de l'épandage serait également due aux composés soufrés mais également aux azotés alors que l'odeur rémanente serait engendrée par les phénols et acides gras volatils (AGV) [8].

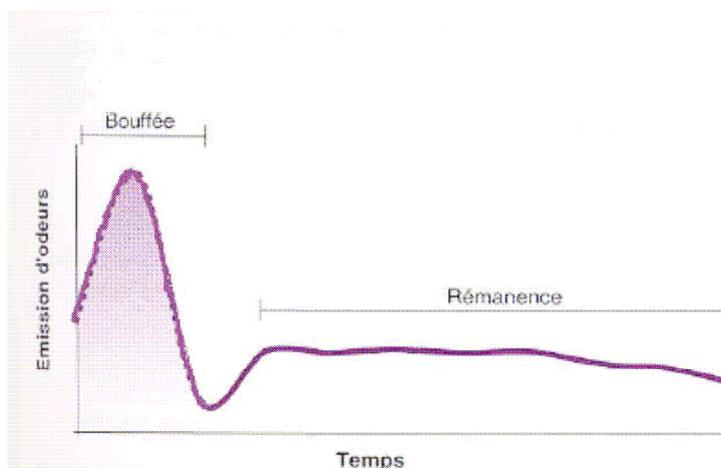


Figure 3. Émission d'odeurs à l'épandage [9]

2. PRODUITS DU MARCHÉ ET UTILISATION

2.1 Type de produits et modes d'action

Les produits à incorporer dans l'alimentation animale sont exclus de l'étude.

Il existe plusieurs types de produits de traitement des odeurs pour des utilisations en bâtiment, au niveau du stockage des effluents et de l'épandage. On peut distinguer deux types de produits :

- **Les produits « biologiques »**. Ils contiennent des microorganismes et/ou des enzymes qui favorisent la croissance de certains microorganismes aux dépens des microorganismes indigènes. L'objectif est de favoriser ou d'implanter une flore majoritaire dont le métabolisme diminue l'émission de molécules odorantes et/ou de molécules polluantes.
- **Les produits « non biologiques »**. Ils peuvent agir de différentes manières et peuvent être classés en fonction de leur action :
 - *Les agents masquants*. Aucune réaction chimique n'est induite lors de l'utilisation de produits masquants qui, comme leur nom l'indique, masquent une odeur désagréable par une odeur considérée comme agréable. Il s'agit de molécules qui vont monopoliser les sites actifs de la perception olfactive au détriment de ceux induisant une odeur gênante. Ces produits peuvent donner lieu à des phénomènes de synergie ou d'inhibition entre différentes molécules mises en présence pouvant aboutir à la perception d'une odeur différente. Localement une mauvaise odeur peut être masquée mais après dispersion des gaz dans l'atmosphère, les molécules odorantes plus tenaces pourront de nouveau être perçues. Il s'agit souvent d'un mélange d'huiles aromatiques ou de parfum avec un alcool.
 - *Les agents chimiques*. Ces produits réagissent chimiquement avec les molécules gazeuses malodorantes ou avec la masse de déchet afin de réduire les émissions odorantes. Ils peuvent aussi contrôler le pH et réduire le transfert de certains composés organiques volatils de la phase liquide à l'air ambiant.

- *Les agents surfactants.* Ce sont des solutions contenant des tensioactifs qui augmentent la solubilité des composés odorants dans l'eau.
- *Les agents oxydants.* Il s'agit d'oxydants puissants ou germicides qui éliminent les microorganismes indigènes et dont l'objectif est de limiter la production des composés odorants et/ou polluants.
- *Les agents adsorbants.* Ce sont des produits avec un rapport surface/volume très élevé dont l'objectif est d'adsorber les composés odorants.

2.2 Résultats d'études diverses

➤ Utilisation de produits à l'épandage

En 1996, le LNE [10] a réalisé, à la demande d'une entreprise, des prélèvements d'air ambiant sous le vent lors d'épandages d'un lisier traité avec un produit commercial et d'un lisier témoin. Les essais ont été réalisés en conditions réelles sur des prairies naturelles et le plus comparativement possible. Lors de l'épandage du lisier traité, les teneurs en ammoniac et hydrogène sulfuré émis dans l'air ont été réduites respectivement d'au moins 80 % et de 90 %.

➤ Utilisation de produits dans les bâtiments

Guingand *et al.* [11] ont réalisé une étude concernant l'utilisation de produits neutralisants d'odeur en porcherie et leur effet sur l'émission d'odeurs et d'ammoniac. Cinq produits ont été testés dans le cadre d'études menées conjointement par l'ITP (Institut Technique du Porc) et la Chambre Régionale d'Agriculture des Pays de la Loire et celle de Vendée. Ces études ont été menées sur des salles d'engraissement. Quatre de ces produits sont des additifs du lisier, alors que le dernier est une solution d'huiles essentielles pulvérisée dans le bâtiment.

Les auteurs ont pu mettre en évidence de grandes disparités dans les résultats obtenus avec des produits commerciaux, en fonction des produits mais surtout en fonction des saisons.

Pour les quatre premiers produits (additifs du lisier ou produits à épandre sur le sol), on observe globalement une diminution de la concentration de l'ammoniac et du débit d'odeur. Cette diminution dépend du produit et de la saison, elle varie de 0 à près de 40 %. Concernant plus spécifiquement le produit pulvérisé, les auteurs de l'étude concluent qu'il n'a pratiquement aucune efficacité (-2% pour l'ammoniac et +1% pour l'odeur).

Une seconde étude menée par l'ITP [12] concerne un essai réalisé dans un élevage naisseur-engraisseur de deux cent quinze truies avec un produit à épandre sur le caillebotis ou dans la fosse à lisier. Dans les conditions de cet essai, l'utilisation du produit commercial a permis une réduction moyenne d'environ 30 % de l'émission d'odeurs en engraissement.

En résumé, pour ces deux études, il semblerait donc que les additifs à épandre sur le sol ou à ajouter au lisier puissent prétendre réduire le niveau d'odeur, mais cette conclusion est plus contestable pour le produit à pulvériser.

Nicolas et Cobut [13] ont réalisé une étude sur un produit neutralisant d'odeurs appliqué dans l'air d'une porcherie. Ce travail a montré que la concentration d'odeur ne semblait pas être altérée par l'effet du produit neutralisant. Il semblerait néanmoins que le caractère hédonique de l'odeur soit plus acceptable. Pourtant, ni les analyses olfactométriques, ni les analyses physico-chimiques n'ont permis de mettre en évidence une transformation chimique de l'odeur.

➤ Utilisation de produits lors du stockage du lisier

Massé *et al.* [14] ont réalisé une étude dont les objectifs étaient :

- de s'assurer que de nouveaux risques ne soient pas créés lors de l'utilisation d'additifs ;

- de réaliser des mesures d'odeurs selon des méthodes standardisées ;
- d'évaluer une méthodologie ou protocole expérimental en laboratoire afin de vérifier sur une base scientifique les affirmations des manufacturiers d'additifs .

Un montage a été développé et l'évaluation du protocole et de quatre additifs utilisés sur le marché s'est faite sur une période de douze mois. Les caractéristiques physico-chimiques, les gaz (le méthane, l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré), les odeurs et les bioaérosols (bactéries totales, endotoxines et moisissures) ont été mesurés dans cette même période.

Les résultats indiquent que les quatre additifs testés sur toute la période d'entreposage n'ont eu aucun effet sur le système de réservoirs représentant les caniveaux sous les lattes de planchers. Dans le système représentant les fosses à fumier, un d'entre eux, un neutralisant chimique, a réduit la volatilisation des acides gras volatils et les émissions d'ammoniac. Toutefois, la quantité de neutralisant chimique ajouté au lisier correspondait à quatorze fois la dose recommandée sur l'emballage, ce qui est économiquement peu viable pour un usage commercial.

➤ Utilisation de produits sur des sites industriels

Une étude sur trois sites industriels (un site de fabrication du glucose à partir d'amidon de maïs (effluents du sécheur de boues), une usine de déshydratation d'oignons et un site de compostage de boues industrielles) a été menée par l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) [15, 16]. L'effluent « brut » a été comparé avec celui obtenu après pulvérisation d'eau et pulvérisation d'un produit neutralisant. Il est apparu une légère diminution de la concentration d'odeur après traitement avec le produit mais pas avec l'eau. Cette diminution, bien que non significative à la vue des incertitudes, a cependant été observée dans chaque cas. L'odeur résiduelle restait néanmoins toujours importante et gênante pour les riverains. Aucune action significative au niveau physico-chimique (abattement en composé) n'a été mise en évidence. Cependant, un produit a donné des résultats satisfaisants alors qu'il était utilisé en milieu liquide, par contact direct, en mélange avec l'effluent aqueux à l'origine de dégagements malodorants.

➤ Utilisation de pilotes pour tester les produits

Decottignies *et al.* [17] ont réalisé un pilote afin d'étudier l'efficacité de produits commerciaux destinés à traiter les odeurs de déchets. Il s'agit de deux réacteurs remplis avec le même déchet, un des réacteurs est utilisé comme référence, un produit masquant ou neutralisant est appliqué dans le second. Un produit destiné à neutraliser l'ammoniac et les amines a pu être testé. Aucun effet sur l'ammoniac n'a été observé.

Turpin-Bouzin [18] avec le soutien de l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) a mis au point un banc d'essai destiné à tester les performances de produits commerciaux en brumisation. L'étude n'a pas été menée sur des effluents odorants réels, mais sur des composés odorants pris seuls (six composés dont ammoniac, hydrogène sulfuré et acide butyrique). Quinze produits commerciaux ont ainsi été testés. Bien que dans la majorité des cas aucune amélioration d'efficacité d'élimination des composés odorants par rapport à l'eau n'ait été constatée, certaines solutions commerciales ont cependant présenté des abattements supérieurs. Au niveau olfactif, aucun lien n'a été établi entre les efficacités aux niveaux physico-chimique et olfactif. Malgré l'obtention d'une odeur souvent plus agréable après application des produits, peu d'entre eux ont permis de diminuer la concentration d'odeur et au contraire, certains ont généré une odeur plus persistante.

La Fédération des Producteurs de Porc du Québec a réalisé en 2006 une recherche [4] qui a permis d'élaborer et de valider un protocole d'évaluation d'additifs visant à réduire les odeurs du lisier de porc à l'épandage. Quatre additifs ont été testés selon cette méthode. Aucun n'a démontré un impact significatif sur la réduction des odeurs.

2.3 Étude des produits disponibles sur le marché

Beaucoup de produits censés traiter les mauvaises odeurs sont disponibles sur le marché. Il a été recensé quarante sept pouvant être utilisés dans l'élevage porcin (bâtiments, stockage, épandage). Vingt six sociétés fournissent ces produits. Il est intéressant de noter que sur ces vingt six sociétés seulement sept sont spécialisées dans l'élevage et l'agriculture. Les cent dix neuf autres interviennent dans des activités diverses telles que le traitement des eaux usées (stations d'épuration), le compostage, le traitement des déchets, l'industrie ...

➤ Lieux et modes d'utilisation

Le tableau 1 présente la répartition des produits en fonction du lieu où ils peuvent être appliqués. Il semble que l'on puisse noter au fil des années une augmentation de la proportion des produits utilisables lors de l'épandage. Il est également intéressant de remarquer que ces produits peuvent souvent être employés dans plusieurs lieux.

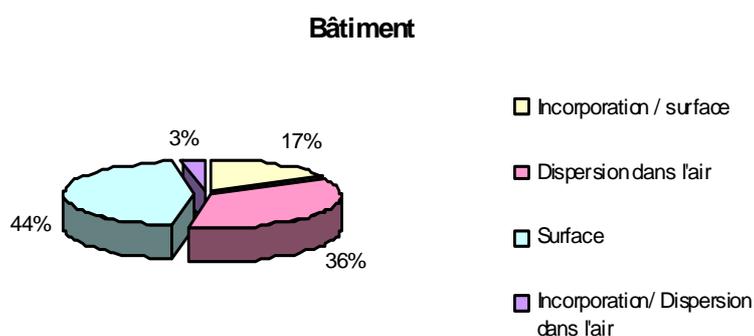
	2009*	2006 ^[19]	2003 ^[20]	2000 ^[21]
Nombre de produits recensés	47	20	134	67
Bâtiment	76 %	85 %	63 %	71 %
Fosse de stockage	38 %	55 %	31 %	24 %
Epandage	34 %	20 %	15 %	19 %

* sources : plaquettes publicitaires et fiches techniques

Tableau 1. Lieux d'utilisation des produits commerciaux

Les produits peuvent être appliqués selon trois modes : en brumisation (dispersion dans l'air), en incorporation (injection dans la masse odorante), en surface (épandage du produit à la surface de la masse odorante).

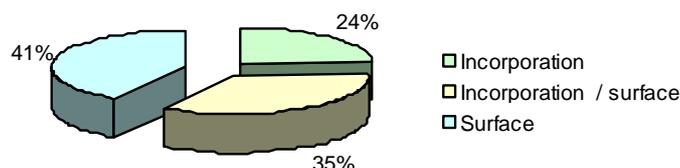
Les figures 4 à 6 présentent la répartition des modes d'application des produits commerciaux neutralisants et/ou réducteurs d'odeurs en fonction des lieux d'utilisation.



sources : plaquettes publicitaires et fiches techniques

Figure 4. Répartition des modes d'application des produits commerciaux dans les bâtiments

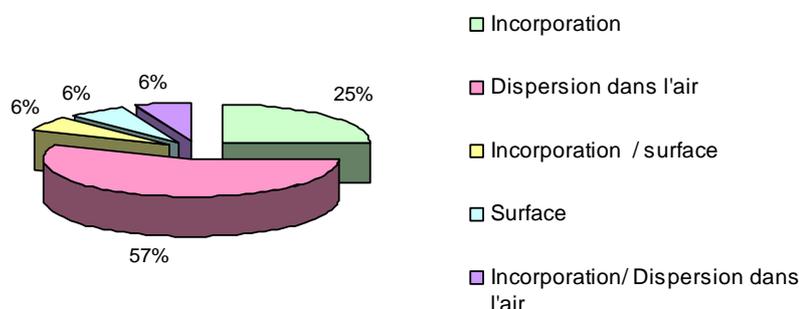
Stockage



sources : plaquettes publicitaires et fiches techniques

Figure 5. Répartition des modes d'application des produits commerciaux lors du stockage des effluents

Epandage



sources : plaquettes publicitaires et fiches techniques

Figure 6. Répartition des modes d'application des produits commerciaux lors de l'épandage

➤ Répartition des produits en fonction de leurs domaines d'utilisation

Le tableau 2 présente la répartition des produits en fonction de leurs domaines d'applications. Alors que les produits à incorporer ou à appliquer en surface des masses odorantes, généralement des lisiers, sont spécifiques au domaine de l'élevage, ceux à brumiser sont censés avoir un spectre d'action touchant beaucoup plus de domaines.

	Nombre de produits	Domaines d'utilisation des produits	
		Spécialisés élevages	variés
Dispersion dans l'air	18	1	17
Incorporation	14	11 (dont 2 spécialisés porc)	3
Surface	22	18 (dont 3 spécialisés porc)	4

sources : plaquettes publicitaires et fiches techniques

Tableau 2. Répartition des produits en fonction de leurs domaines d'utilisation

➤ Modes d'action

La première distinction entre les produits est leur action ou non au niveau biologique.

Sur quarante sept produits, vingt deux sont présentés comme biologiques. Vingt cinq sont présentés comme neutralisants ou réducteurs d'odeurs non biologiques. Sur les vingt deux produits qui agissent au niveau biologique, dix neuf sont destinés à l'élevage. Concernant les autres, seuls 6/21 le sont.

Alors que les produits commerciaux à appliquer en brumisation sont en grande majorité non biologiques (16/17), environ la moitié de ceux à incorporer (8/14) et la majorité de ceux à appliquer en surface ont une action biologique (18/22).

Les produits biologiques, généralement appliqués par incorporation ou en surface du lisier, semblent donc être plus spécifiques du domaine de l'élevage.

2.3.1 Conclusion

Les études réalisées sur le terrain, ou en laboratoire, n'ont pas permis, dans la plupart des cas, de mettre en évidence une diminution significative des composés odorants. Guingand *et al* [12] font d'ailleurs remarquer l'absence de cadre commun de validation des produits de traitement des odeurs. De plus, il a été observé un nombre important de produits, leur diversité et parfois leur polyvalence.

Il semble qu'il y ait, depuis 2000, une tendance à l'augmentation pour les produits utilisables lors de l'épandage. En effet, 65 % des émissions odorantes dans l'élevage porcin ont lieu à ce moment là.

Au niveau des produits, ceux à incorporer ou à appliquer en surface de la masse odorante semblent être plus spécifiques des élevages (majorité de produits à action biologique) par rapport à ceux appliqués par brumisation qui ont un spectre de domaines plus large. Il semble donc légitime de séparer la brumisation des deux autres modes d'application lors de cette étude.

3. MÉLANGES GAZEUX DÉGAGÉS PAR LE LISIER

Cette partie consiste à collecter les données existantes sur les composés dégagés dans les porcheries (identification et plages de concentrations) et notamment sur deux composés majeurs que sont l'ammoniac (NH_3) et l'hydrogène sulfuré (H_2S).

3.1 Ammoniac

Le tableau 3 présente les valeurs de concentration en ammoniac dans l'élevage porcin trouvées dans la littérature. Elles varient de 3,3 à 22 mg/m^3 d'air lors de l'épandage, de 0,5 à 37 mg/m^3 d'air dans les bâtiments et peuvent atteindre 123 mg/m^3 d'air dans les fosses de stockage. Ces concentrations peuvent donc dépasser les valeurs limites d'exposition professionnelle que sont la VLE (valeur limite d'exposition d'une personne sur une durée de 15 minutes) et la VME (valeur moyenne d'exposition d'une personne sur une période de 8 h). Dans le cas de l'ammoniac la VLE vaut 14 mg/m^3 et la VME 7 mg/m^3 .

Lieu	Concentration NH ₃		Référence
	ppm	mg/m ³ d'air	
Au moment de l'épandage	31	22	[7]
24 h après épandage	18,7	13,3	[7]
Epandage	18,7	13,3	[4]
	4,6 à 11,4	3,3 à 8,1	[10]
Bâtiment	0,7 à 52	0,5-37	[1]
	3,5 à 10	2,5 à 7,1	[13]
	8 à 12	5,7 à 8,5	[20]
	0,8 à 21,4	0,6 à 15,2	[22]
	3 à 18	2,1 à 12,8	[23]
	8,4 à 35,2	6 à 25	[24]
	7 à 28	5 à 20	[25]
Sortie extraction d'air	18,3 à 42,2	13 à 30	[25]
	14 à 21,1	10 à 15	[26]
Au-dessus des caillebotis	68 à 80	48,3 à 57	[14]
Stockage	174	123,5	[4]

Tableau 3. Concentrations en ammoniac dans l'élevage porcin

La concentration en ammoniac dans les bâtiments dépend des conditions de températures (variabilité en fonction des saisons [11]), de l'humidité ambiante et du débit de ventilation ainsi que des caractéristiques du lisier (lisier de maternité peu visqueux, mais fortes émissions d'ammoniac, lisier en salle d'engraissement plus visqueux et émissions d'ammoniac plus faibles) [1].

3.2 Hydrogène sulfuré

Le tableau 4 présente les valeurs de concentration en hydrogène sulfuré dans l'élevage porcin trouvées dans la littérature. Elles varient de 0,2 mg/m³ à 14 mg/m³ d'air lors de l'épandage, de 0,04 à 5 mg/m³ d'air dans les bâtiments. C'est donc lors de l'épandage que l'émission d'hydrogène sulfuré semble être la plus importante. Comme dans le cas de l'ammoniac, les concentrations d'hydrogène sulfuré sont proches des valeurs limites d'exposition (VLE = 14 mg/m³, VME = 7 mg/m³).

Lieu	Concentration H ₂ S		Référence
	ppm	mg/m ³ d'air	
Au moment de l'épandage	10	14	[7]
24 h après épandage	ND	ND	[7]
Epandage	0,14 à 4,6	0,2 à 6,44	[6]
	3,5 à 5,2	4,9 à 7,3	[10]
Bâtiment	0,045 à 1,23	0,06 à 1,7	[22]
	0,04 à 1,3	0,06 à 1,8	[23]
	0,03 à 0,2	0,04 à 0,28	[27]
	3,6	5	[28]
	Sortie extraction d'air	0,149 à 1	0,21 à 1,4
Stockage	1,28	1,8	[4]

Tableau 4. Concentrations en hydrogène sulfuré dans l'élevage porcin

3.3 Composés Organiques Volatils (COV)

Un tableau récapitulatif des COV détectés dans l'élevage porcin et leurs occurrences dans les études de la littérature est présenté dans l'annexe 1.

Le tableau 5 présente les valeurs de concentration pour les composés organiques volatils les plus présents dans l'élevage porcin. Ces concentrations sont variables d'un composé à l'autre et du bâtiment à l'épandage. Par exemple, le butyraldéhyde présente des concentrations inférieures au seuil olfactif en bâtiment, alors qu'il devient très odorant à l'épandage. L'acide butyrique est lui très odorant, quel que soit le lieu.

Famille	Composé	Bâtiments [28], [30], [31], [32] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Epandage [6] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Seuil olfactif [33], [34] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Soufrés	Diméthylsulfure	3,5 à 54	9,7 à 1000	9,2 à 48
Phénol	Phénol	$2 \cdot 10^{-3}$ à 3,5	ND à 188	23 à 427
	p-Crésol	7,7 à 40	5,4 à 70	0,3 à 8
Acides gras volatils	Acide acétique	$1 \cdot 10^{-3}$ à 10	10,2 à $5,7 \cdot 10^4$	160 à 360
	Acide propionique	40 à 160	4 à 52	19 à 110
	Acide butyrique	1 à 700	120 à $4 \cdot 10^4$	5,9 à 14
Aldéhydes	Acétaldéhyde	3,6 à 36		3 à 34
	Butyraldéhyde	0,3 à 3	2,1 à 3600	2,1 à 27
	Hexanal	$1,4 \cdot 10^{-3}$ à 22	3 à 7200	1,2 à 58
Azotés	Scatole	3		$3 \cdot 10^{-2}$ à 0,31
	Indole	0,33 à 3	24,5 à 72	0,15 à 1,5

En gras : valeurs supérieures au seuil olfactif

Tableau 5. Concentrations des principaux COV dans l'élevage porcin

4. CONCLUSION

Ce premier chapitre identifie les différentes sources et la localisation des odeurs dans les élevages porcins. De nombreux composés sont dégagés par les lisiers et leurs concentrations peuvent être différentes selon que l'on se trouve dans les bâtiments, dans les fosses de stockage ou lors de l'épandage. Ainsi, l'hydrogène sulfuré est surtout libéré lors de l'épandage alors que l'ammoniac et les principaux COV le sont quel que soit le lieu.

Ce premier chapitre présente les différents produits commerciaux et leur utilisation pour réduire les nuisances olfactives consécutives aux émissions de gaz constatés. Ces produits commerciaux s'appliquent dans différents lieux : bâtiments, stockage, épandage et selon plusieurs mode d'application : application à la surface du sol, dispersion dans l'air et incorporation dans le lisier principalement.

Le chapitre suivant traite le cas des produits à disperser dans l'air par brumisation et présente le banc d'essais développé au LNE pour évaluer l'efficacité de ces produits.

Chapitre II. PRODUITS À DISPERSER DANS L'AIR

Il a été demandé au LNE par le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire, d'élaborer une ou plusieurs méthodes de mesures standardisée permettant d'évaluer l'efficacité des produits dits neutralisants, masquants et/ou réducteurs utilisés pour réduire les nuisances olfactives consécutives aux émissions de gaz constatées lors de l'épandage de lisiers. Ces gaz sont représentés par NH_3 et H_2S et autres composés gazeux très odorants présents à l'état de traces.

Cette partie de l'étude traite de l'évaluation de l'efficacité de produits à disperser dans l'air.

La conception et le développement du banc d'essais font l'objet de la première partie de ce chapitre. Dans la seconde partie, le protocole d'essais a été élaboré afin de mesurer l'efficacité au niveau olfactif et au niveau physico-chimique d'une solution à testée.

Enfin, des essais ont été réalisés sur l'eau, utilisée comme référence, et sur six produits commerciaux.

1. DÉVELOPPEMENT DU BANC D'ESSAI DE BRUMISATION

Afin d'élaborer cette méthode de référence pour les produits à disperser dans l'air, un banc d'essai de brumisation est développé. La figure 7 présente le principe général de ce pilote. Les différentes étapes vont être explicitées par la suite. Le schéma complet du banc d'essai se trouve dans l'annexe 2.

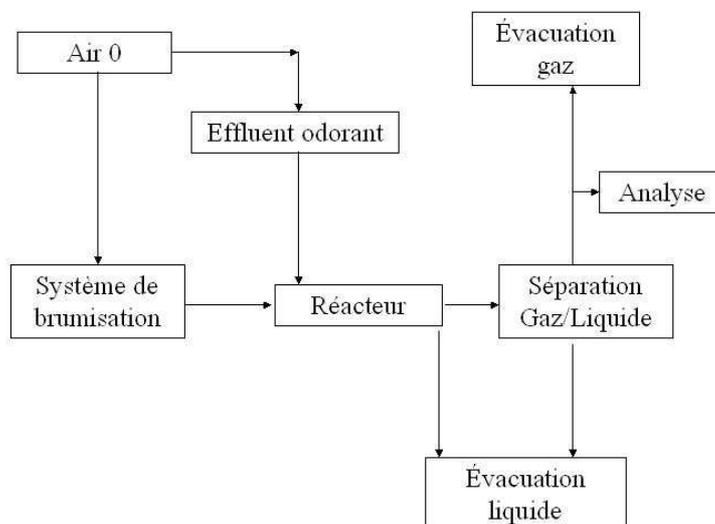


Figure 7. Principe général du banc d'essai de brumisation

Afin d'implanter ce banc d'essai, il a été nécessaire de préparer l'environnement et les locaux de travail : mise en place de l'arrivée des fluides (air comprimé, gaz pour les analyseurs), installations pour l'évacuation de l'air odorant (hotte et épuration des gaz), étude des points de sécurité et mise en place de détecteurs de gaz pour l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré.

Le principe du traitement par brumisation consiste à transférer les composés odorants présent dans le gaz vers le liquide (produit commerciaux dans notre cas) où ils sont, soit simplement emprisonnés, soit transformés par voie chimique. La brumisation est effectuée

par le biais de buses ou d'atomiseurs afin de créer un brouillard ou de fines gouttelettes. Cela permet de générer une grande surface d'échange disponible entre le liquide et l'atmosphère odorante.

Les paramètres importants de cette technique sont notamment la surface d'échange et le temps de contact entre le gaz et le liquide. La surface d'échange dépend principalement de la taille des gouttelettes mais la vitesse du gaz pollué peut également avoir une influence.

Sur le terrain, différents types de buses peuvent être employées (atomiseurs bifluide, brumisateurs haute pression...). Les tailles de gouttelettes vont donc varier d'une application à une autre en fonction, par exemple, des pressions de liquide employées. De même, en fonction du vent ou bien des extracteurs d'air en bâtiment, les vitesses de gaz peuvent être différentes dans chaque cas et avoir ainsi une influence, non seulement sur la surface de contact, mais également sur le temps de contact entre le gaz et les gouttes de liquide.

C'est pourquoi, afin de déterminer l'efficacité des produits commerciaux dans des conditions reproductibles, il est nécessaire de fixer ces deux paramètres en travaillant toujours dans les mêmes conditions de vitesses de gaz et avec le même système de brumisation (buse, pressions de liquide et d'air comprimé).

1.1 Air zéro

L'air qui va servir à générer l'effluent odorant de référence et aussi à alimenter la buse doit être propre et surtout exempt d'odeurs. L'air comprimé utilisé est purifié afin de répondre à ces critères et surtout de fournir un air de qualité constante.

1.2 Effluent odorant

1.2.1 Technique de fabrication du mélange de référence

Afin de répondre à des critères métrologiques de reproductibilité et de stabilité du mélange gazeux de référence, la technique de génération du mélange par tubes à perméation a été choisie. Cette technique permet de fabriquer « in-situ » le mélange de référence.

Le principe de cette technique repose sur la perméation moléculaire de vapeurs à travers une membrane en polymère qui permet ainsi d'établir un faible, mais extrêmement fiable, flux concentré de composés. Ce faible débit de perméat est alors dilué avec un débit contrôlé d'air zéro afin de créer un effluent de concentration précisément connue.

Basée sur des équilibres thermodynamiques d'évaporation, la perméation des composés au travers d'une membrane dépend de la nature du composé, de la structure de la membrane, de la température et de la pression partielle dans le tube et à l'extérieur. La pression partielle du composé à l'intérieur du tube de perméation est égale à la pression de vapeur saturante, tandis que la pression partielle de ce même composé dans le flux d'air autour de la cellule de perméation est nulle. Ainsi, il s'établit un gradient de pression de part et d'autre de la membrane de perméation, entraînant une diffusion régulière du composé vaporisé vers l'extérieur de la cellule.

L'ensemble des paramètres physiques (température, géométrie des tubes) ainsi que les débits du gaz mis en jeu doivent être maintenus rigoureusement constants dans le temps afin de générer des concentrations stables.

Le flux d'émission des composés dans l'atmosphère générée est obtenu en mesurant la perte de poids de la cellule de perméation au cours du temps.

Ce dispositif de génération bénéficie d'une très bonne robustesse. Cependant un tube à perméation est nécessaire pour chaque composé étudié. C'est pourquoi, pour des raisons techniques, le nombre de composés odorants dans le mélange odorant de référence est limité à cinq : deux composés majeurs l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré et trois composés odorants traces.

1.2.2 Choix des composés odorants traces

Comme vu au chapitre précédent, un grand nombre de composés odorants sont présents en élevage porcin. Pour les raisons techniques évoquées précédemment, le nombre de composés odorants dans le mélange odorant est limité à cinq, dont les deux composés majeurs NH_3 et H_2S . Il a donc fallu choisir trois composés traces parmi ceux présents en porcherie.

Afin de déterminer la composition du mélange gazeux de référence, plusieurs critères sont pris en compte :

- ✓ L'occurrence de la détection des composés dans les études de la littérature.
- ✓ Le seuil olfactif et la représentativité des familles chimiques.
- ✓ Les moyens analytiques et la faisabilité de génération du mélange.
- ✓ La toxicité des composés odorants.
- ✓ L'intérêt des composés odorants pour les industriels.

➤ Occurrence dans la littérature

Le tableau 6, issu des données des études de la littérature (occurrence et concentration) (voir Annexe 1), présente les valeurs de concentration pour les composés odorants les plus souvent détectés dans l'élevage porcin ainsi que leurs seuils olfactifs.

➤ Seuil olfactif et représentativité des familles chimiques

A partir des seuils olfactifs des principaux COV, présentés dans le tableau 6, un représentant de chaque famille a été choisi.

Famille	Composé	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Seuil olfactif [33], [34] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VME ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Intérêt pour autres secteurs que élevage porcin
Soufrés	Diméthylsulfure	3,5 à 1000	9,2 à 48	$3,85 \cdot 10^3$ (Suède)	Eaux usées, agroalimentaire,
Phénol	p-crésol	5,4 à 70	0,3 à 8	$2,2 \cdot 10^4$	Autres élevages
Acides gras volatils	Acide butyrique	1 à $4 \cdot 10^4$	5,9 à 14	$3,1 \cdot 10^4$ (VME acide propionique)	Autres élevages Déchets (ordures ménagères, équarrissage...)
Aldéhydes	Butyraldéhyde	0,3 à 3600	2,1 à 27	/	Déchets
Azotés	Scatole	3	$3 \cdot 10^{-2}$ à 0,31	/	Autres élevages Déchets (ordures ménagères, équarrissage...)

En gras : valeurs supérieures au seuil olfactif

Tableau 6. Données sur les molécules odorantes représentant les différentes familles des composés odorants

L'acide butyrique et le para-crésol sont des composés importants dans les émissions gazeuses en porcherie car très odorants et sont détectés quasi-systématiquement dans les atmosphères de porcherie. Il semble donc logique que ces deux composés fassent partie du mélange gazeux odorant de référence.

➤ *Les moyens analytiques et la faisabilité de génération du mélange*

Le scatole est également un composé important de l'odeur de porcherie car très odorant à de très faibles concentrations. Cependant, d'un point de vue technique, la génération et l'analyse de si faibles concentrations ne sont pas envisageables. De plus, si la concentration de scatole était augmentée pour répondre à ces critères, l'odeur du scatole risquerait alors de dominer les autres odeurs.

➤ *La toxicité des composés odorants*

Le critère de toxicité n'est pas ici pertinent car les concentrations rencontrées dans l'élevage porcin sont toutes en dessous de la valeur moyenne d'exposition d'une personne sur 8 heures (VME) (tableau 6). Aucune de ces molécules ne présentent donc de risques particuliers par rapport aux autres.

➤ *L'intérêt des composés odorants pour les industriels*

Le troisième composé qui sera présent dans le mélange de référence a été déterminé sur des critères techniques (génération, analyse) mais également en regardant l'intérêt de ce composé pour d'autres secteurs industriels liés à l'environnement, en vue d'un éventuel élargissement de la méthode à des activités autres que l'élevage porcin. Pour cela, il a été choisi de travailler avec le diméthylsulfure.

Le gaz odorant de référence sera donc un mélange des cinq composés suivants : ammoniac, hydrogène sulfuré, acide butyrique, para-crésol et diméthylsulfure.

1.2.3 Choix des concentrations

Les concentrations en composés odorants dans l'effluent gazeux de référence sont présentées dans le tableau 7. Elles ont été choisies par rapport aux concentrations rencontrées dans l'élevage porcin mais également par rapport à la sensibilité des techniques analytiques. En effet, afin de déterminer l'efficacité physico-chimique des produits commerciaux, il faut pouvoir déterminer des abattements de concentration d'au minimum 80 à 90 % et donc mesurer des concentrations au moins dix fois plus faibles que celles de départ.

Composé	Concentration (mg/m ³)	Concentration (ppmv)
Ammoniac	25	33
Hydrogène sulfuré	5	3,3
Diméthylsulfure	1	0,24
p-crésol	0,1	0,021
Acide butyrique	1	0,25

Tableau 7. Concentration des composés odorants dans le gaz de référence

1.3 Système de brumisation

Pour obtenir des gouttelettes de très petite taille (quelques dizaines de micromètres), des atomiseurs sont utilisés. Il existe deux grands types d'atomisation.

- ✓ L'atomisation hydraulique produit une pulvérisation en forme d'anneau circulaire à de faibles débits. Elle peut être mise en oeuvre à haute pression (70 à 150 bars). Cette technique génère des gouttes très fines et peut être utilisée, entre autre, lorsqu'il y a de grands volumes d'air à traiter, par exemple pour recouvrir de brume un bassin.
- ✓ L'atomisation pneumatique, ou bifluide, permet d'obtenir les gouttelettes les plus fines possibles à un débit et une pression donnée. Dans ce cas, de l'air est mélangé au liquide,

de façon externe ou interne, pour provoquer l'atomisation. Cette technique sera plutôt employée pour traiter des volumes d'air plus modestes, car le besoin en air deviendrait trop important.

La corrélation de Nukiyama et Tanasawa citée par **Trambouze et al.** (2002) [41] permet d'estimer le diamètre moyen de Sauter des gouttes formées quand un liquide est injecté dans un flux gazeux à vitesse élevée.

$$d_{32} = 0,585 \frac{\sqrt{\sigma_L}}{U_A \sqrt{\rho_L}} + 0,0017 \left(\frac{\mu_L}{\sqrt{\sigma_L \rho_L}} \right)^{0,45} \left(1000 \frac{Q_L}{Q_A} \right)^{1,5} \quad (\text{Équation 1})$$

Avec :

d_{32} : Diamètre moyen de Sauter (m)

Q_L : Débit du liquide ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Q_A : Débit du gaz alimentant l'atomiseur ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

U_A : Vitesse du gaz à la sortie de l'atomiseur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

σ_L : Tension superficielle du liquide ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)

ρ_L : Masse volumique du liquide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

μ_L : viscosité dynamique du liquide ($\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$)

Les conditions d'applications de cette relation sont les suivantes :

$$800 < \rho_L < 1200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$30 < \sigma_L < 73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$1 < \mu_L < 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

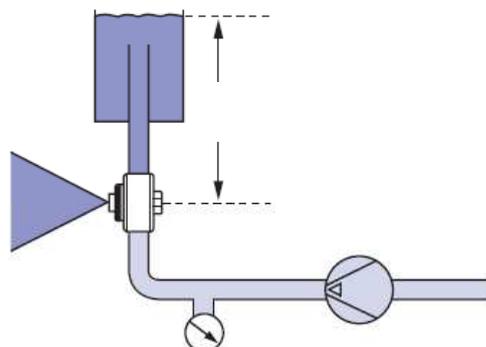
Le diamètre moyen de Sauter, d_{32} , permet d'exprimer la finesse d'une pulvérisation d'après la surface pulvérisée. Il est le plus utilisé. Il correspond au diamètre d'une gouttelette dont le rapport volume/surface est égal au volume total de toutes les gouttes par rapport à la surface totale couverte.

La buse utilisée dans le banc d'essai est une buse bifluide liquide/air comprimé de type LECHLER 136.330.xx.14. Les données concernant la buse utilisée sont indiquées dans le tableau 8.

Débit air comprimé (m^3/h)	Hauteur de colonne d'eau (cm)	Débit de liquide (L/h)	Diamètre de Sauter de la dispersion liquide (eau) (μm)
1,3	30	2,5	57

Tableau 8. Données sur le fonctionnement de la buse

La figure 8 présente le fonctionnement de cet atomiseur. Il fonctionne sur le principe de la gravité. Le flux d'air comprimé disperse le liquide en fines gouttelettes. Le débit de liquide fourni par la buse dépend de la hauteur de la colonne d'eau, et donc de la pression du liquide, et du débit de l'air comprimé.



**Figure 8. Fonctionnement de la buse bifluide.
Alimentation en liquide par le principe de gravité**

Le débit de liquide est déterminée par pesée du liquide en entrée à différents temps. Le débit de liquide de la buse, mesuré dans les conditions d'essai est de $2,7 \pm 0,3$ L/h.

1.4 Réacteur

1.4.1 Modélisation des phénomènes à partir d'une étude précédente

Dans une démarche de qualité, afin de concevoir un banc d'essai fonctionnant dans des conditions optimales, une pré étude avec des outils numériques a été réalisée. A partir d'une étude récente [18] menée par l'ADEME et l'ENSCR et avec l'aide de la société TECHNOVA, l'efficacité de la brumisation ainsi que les phénomènes ayant lieu entre le gaz et le liquide ont été modélisés pour les deux composés majeurs, ammoniac et hydrogène sulfuré.

Un schéma du pilote mis au point à l'ENSCR (École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes) est présenté sur la figure 9.

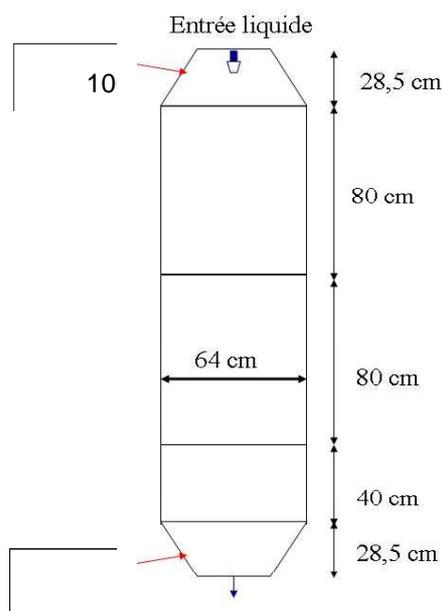


Figure 9. Dimensions du pilote mis au point à l'ENSCR [24]

➤ *Concordance du modèle avec les résultats expérimentaux*

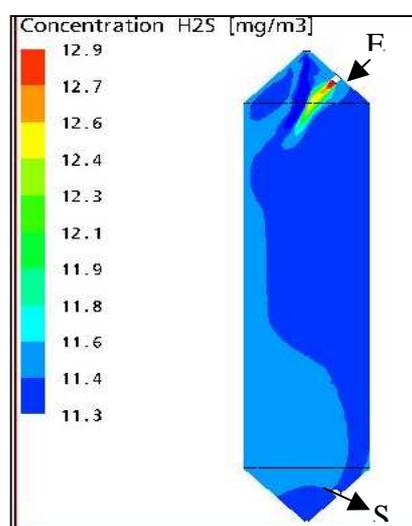
Le tableau 9 présente une comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux issus de la modélisation. Les paramètres de modélisation permettent d'obtenir des résultats proches des résultats expérimentaux avec une erreur expérimentale estimée à $\pm 7\%$ pour H_2S et à $\pm 10\%$ dans le cas de NH_3 . Le modèle ainsi développé a été appliqué par la suite pour dimensionner et configurer la banc d'essai développé par le LNE.

Molécule	Débit de gaz (Q_G) m^3/h	Débit de liquide (Q_L) L/h	Efficacité globale expérimentale (%)	Efficacité globale modélisation (%)
H_2S	5,6	3	55,7	51,3
	15	3	30,1	25,2
	26	7,2	15,8	12,6
NH_3	5	9	73,5	78,8
	16,5	12	51,5	59,9
	20	4,8	32,1	38,4

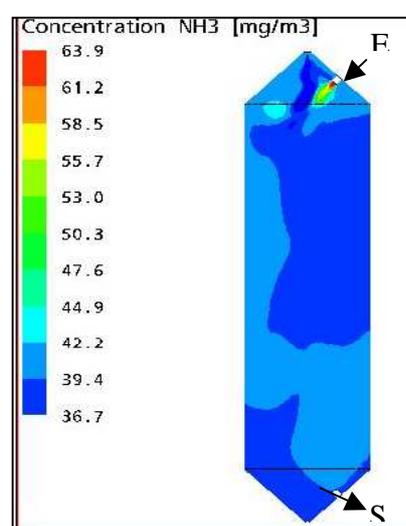
Tableau 9. Comparaison entre les efficacités obtenues expérimentalement et par modélisation (concentration d'entrée H_2S : 10 mg/m^3 , NH_3 : 60 mg/m^3)

➤ *Répartition des concentrations*

La modélisation a permis de déterminer la répartition des concentrations en composé dans le réacteur de l'ENSCR. Le mélange arrive dans la partie supérieure de la colonne.



E : Entrée du gaz pollué
S : sortie du gaz pollué



E : Entrée du gaz pollué
S : sortie du gaz pollué

Figure 10. Répartition des concentrations en H_2S dans le réacteur (Débit de gaz pollué = $25\text{ m}^3/h$, Débit de liquide = $7,2\text{ L/h}$)

Figure 11. Répartition des concentrations en NH_3 dans le réacteur (Débit de gaz pollué = $20\text{ m}^3/h$, Débit de liquide = $4,8\text{ L/h}$)

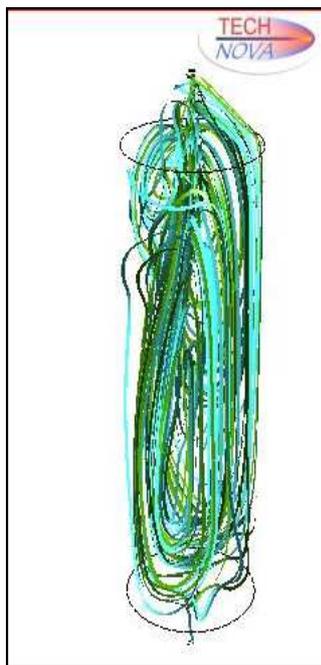
Les figures 10 et 11 présentent les résultats obtenus pour l'hydrogène sulfuré et l'ammoniac. Dans les deux cas, la concentration en composé devient assez vite homogène. De plus, il n'y a pas de stratification observée dans la répartition des concentrations. Les quelques

différences semblent plus dues à la circulation des fluides qu'à des temps de contacts plus élevés.

On peut en conclure qu'un réacteur haut de 2,6 m n'est pas indispensable. En effet, il ne faut qu'une quarantaine de centimètres pour que les concentrations soient suffisamment homogènes dans la colonne.

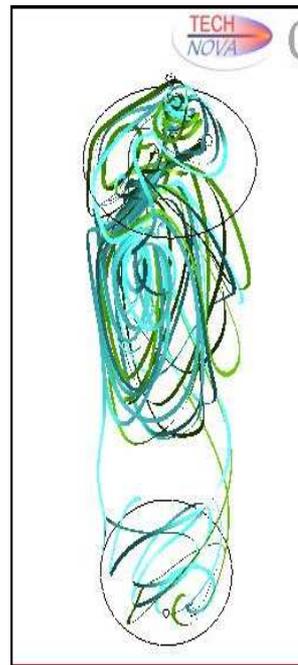
➤ *Influence de la vitesse de gaz*

La modélisation a permis de montrer que plus le débit de gaz était fort, plus l'arrivée de liquide et le panache de la buse étaient perturbés. Sur les figures 12 et 13, on peut observer ce phénomène dans le cas d' H_2S pour un même débit de liquide mais à deux débits de gaz différents.



en bleu : gouttelettes
en vert : gaz

Figure 12



en bleu : gouttelettes
en vert : gaz

Figure 13

Figure 12. Répartition des vitesses de gaz dans le réacteur lors de la brumisation d'eau sur H_2S (Débit de gaz pollué = $5\text{ m}^3/\text{h}$, Débit de liquide = 3 L/h)

Figure 13. Lignes de courant lors de la brumisation d'eau sur H_2S (Débit de gaz pollué = $15\text{ m}^3/\text{h}$, Débit de liquide = 3 L/h)

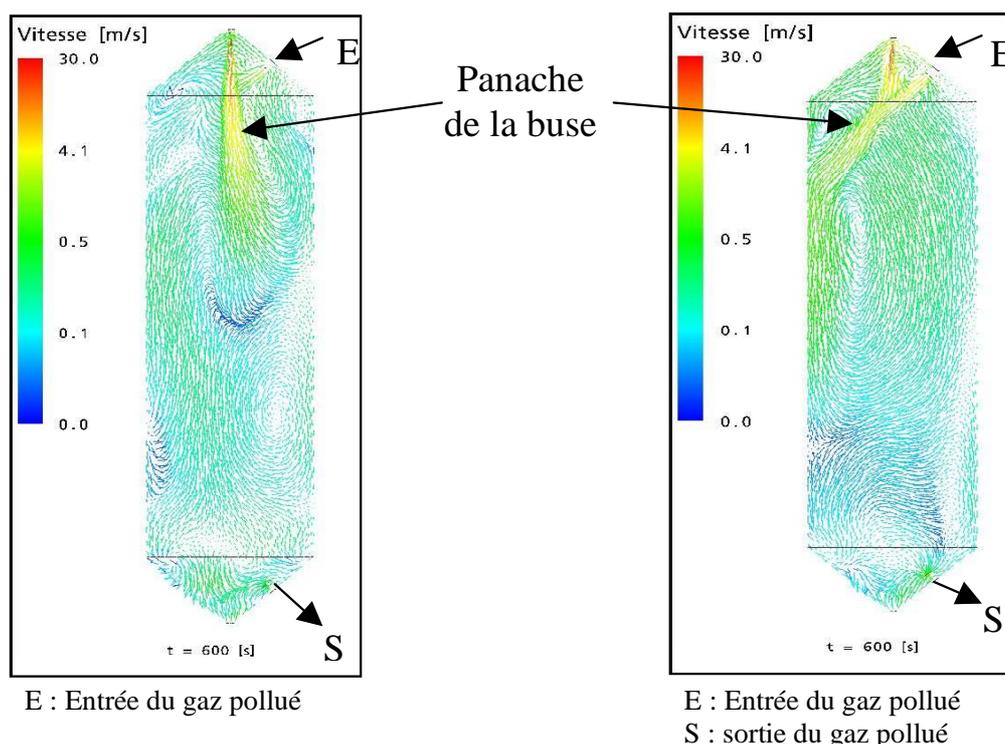


Figure 14. Répartition des vitesses de gaz dans le réacteur lors de la brumisation d'eau sur H₂S (débit de gaz pollué = 5 m³/h, débit de liquide = 3 L/h)

Figure 15. Répartition des vitesses de gaz dans le réacteur lors de la brumisation d'eau sur H₂S (débit de gaz pollué = 15 m³/h, débit de liquide = 3 L/h)

La perturbation du panache de la buse peut induire des effets de parois et modifier la circulation des fluides. Les conditions de mélanges entre les gouttes et le gaz sont différentes en fonction du débit de gaz, comme observé sur les figures 14 et 15 qui présentent les principales lignes de courants.

L'emplacement de l'entrée du gaz pollué dans le pilote a également une grande importance car elle va jouer un rôle sur les conditions de mélange entre les fluides ainsi que leur circulation dans la colonne.

➤ *Influence de la température*

La température des fluides est intuitivement un paramètre important. L'impact de variation de température sur les phénomènes d'abattement n'a pas fait l'objet d'approfondissement lors de l'étude menée à l'ENSCR. La modélisation permet donc ici d'estimer l'influence de ce paramètre.

Le tableau 10 montre que dans le cas d'H₂S, la température du gaz a peu d'influence sur l'efficacité de son élimination alors que pour l'ammoniac, plus la température augmente, plus l'efficacité diminue.

Molécule	Débit de gaz (Q _G) m ³ /h	Débit de liquide (Q _L) L/h	Température du Gaz (°C)	Efficacité globale modélisation (%)
H ₂ S	5,6	3	15	52,2
			20	51,3
			25	51,6
NH ₃	16,5	12	15	65,2
			20	59,9
			25	54,6

Tableau 10. Évolution de l'efficacité en fonction de la température du gaz

Ces influences peuvent être expliquées à partir de la théorie du transfert de matière (annexe 3). A partir de cette théorie, les composés odorants choisis pour le gaz de référence peuvent être classés en trois groupes :

- ✓ Groupe 1 : Hydrogène sulfuré : seule la température du liquide est influente, une modification de celle du gaz n'entraînera pas ou peu de modification au niveau de l'absorption du composé dans les gouttes d'eau.
- ✓ Groupe 2 : Acide butyrique et para-crésol : seule la température du gaz est influente, une modification de celle du liquide n'entraînera pas ou peu de modification au niveau de l'absorption dans les gouttes d'eau.
- ✓ Groupe 3 : Ammoniac et diméthylsulfure : la température des deux fluides est un paramètre influent.

Il est donc nécessaire de travailler dans des conditions maîtrisées de température pour le liquide ainsi que pour le gaz de référence afin que les phénomènes soient les plus reproductibles possibles et que les échanges thermiques dans l'enceinte de contact soient constants.

Cette étude préliminaire a permis d'optimiser le dimensionnement et la configuration du pilote ainsi que les conditions de températures. Ces conclusions ont été prises en compte lors de la conception du banc d'essai de brumisation. La longueur du pilote a donc été réduite, les conditions d'introduction et de mélange des fluides ont été modifiées. Le banc d'essai est situé dans un local climatisé avec des sondes de température placées dans l'enceinte de brumisation permettant de suivre l'évolution de la température.

1.4.2 Conception du réacteur

Un schéma de l'enceinte dans laquelle les produits seront brumisés sur le gaz de référence est présenté sur la figure 16.

Il s'agit d'un réacteur cylindrique en verre de 30 cm de diamètre et de 1,2 m de longueur. Le réacteur est divisé en trois parties, ce qui facilite notamment le nettoyage de l'enceinte et permet éventuellement d'adapter le banc d'essai à d'autres configurations.

Dans la partie 1 de l'enceinte (figure 16) se trouvent les entrées de liquide (buse) et du gaz de référence alors que les sorties de gaz (pour analyse ou surplus) et du liquide se situent dans la partie 3. Cette dernière possède une « cheminée » de 20 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur qui va permettre de procéder à une première séparation des gouttelettes du gaz avant les analyses .

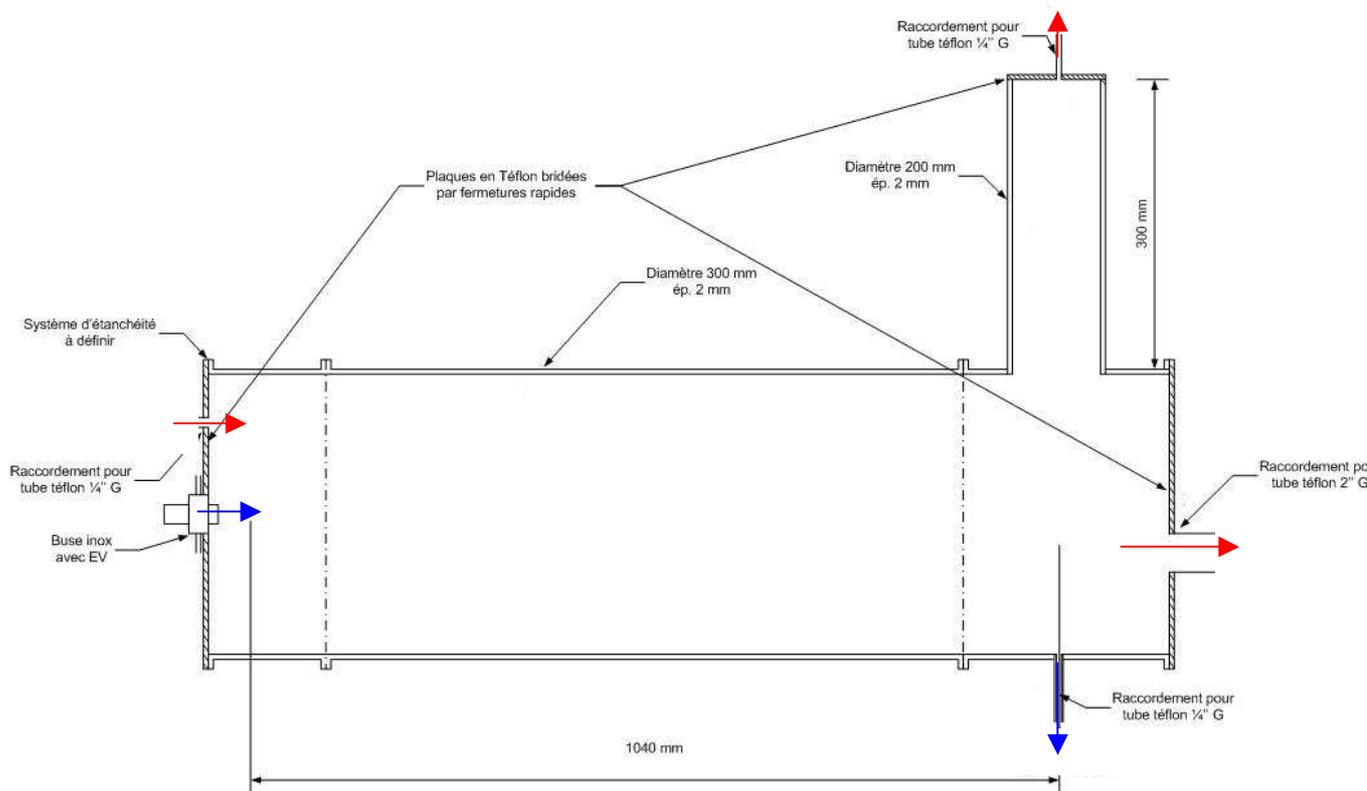


Figure 16. Schéma en coupe du réacteur du banc de brumisation



Figure 17. Photos de l'enceinte du banc d'essai de brumisation

Une modélisation de la circulation des fluides dans l'enceinte du banc d'essai de brumisation a été réalisée par la société TECHNOVA (figure 18). Les traits pleins représentent les principales lignes de courant du liquide, les petites flèches celles du gaz (gaz de référence + air comprimé de la buse) lors de la brumisation d'eau.

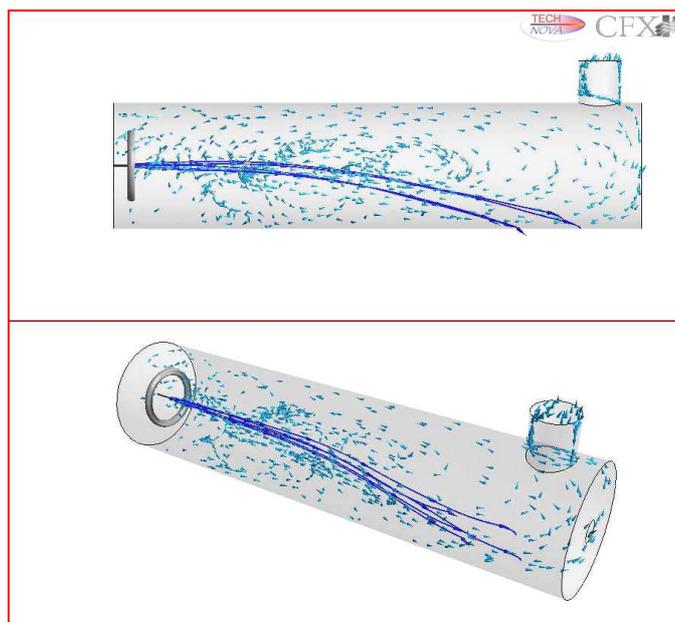


Figure 18. Circulation des fluides dans le réacteur (en trait plein : liquide, flèches : gaz)

1.5 Séparation gaz liquide

La brumisation d'eau ou de produits commerciaux forme un brouillard de très fines gouttelettes en suspension. Il est nécessaire, avant de procéder aux analyses, de séparer ces gouttelettes du gaz. En effet, une partie des composés odorants du gaz de référence va être absorbée dans les gouttes, avec ou sans modification au sein du liquide.

Si les gouttelettes ne sont pas séparées du gaz lors de l'analyse, la quantité de composés odorants solubilisés dans les gouttes va être prise en compte par les instruments de mesures. Le résultat serait alors surestimé. Par ailleurs, les appareils de mesure de la baie d'analyse ne supportent pas l'humidité, ce qui rend nécessaire la déshumidification de l'effluent gazeux en sortie du réacteur.

Le système de séparation des gouttelettes du gaz se déroule en deux étapes :

- ✓ Décantation. Cette étape a lieu dans la troisième partie du pilote (cf. figure 18). Dans la partie haute (« cheminée ») du réacteur, une vitesse très faible est appliquée au gaz. Cette vitesse sera inférieure à celle de chute des gouttes par gravité. En appliquant une vitesse de gaz d'environ 3 mm/s, les gouttes ayant un diamètre supérieur à 10 µm sont de ce fait éliminées.
- ✓ Condensation. Le reste des gouttes est éliminé par condensation en abaissant la température du flux de gaz humide à quelques degrés.

La température de rosée du gaz à analyser à la sortie du réacteur a été mesurée avec un hygromètre. Cette température de l'ordre de 16,5 à 20,5°C selon le débit de liquide reste inférieure à celle de la température ambiante (21°C dans le réacteur et 22 à 24°C dans la salle). Le gaz est donc saturé en humidité mais ne contient pas d'eau liquide. Il circule ensuite dans un réfrigérant contenant de l'eau à 11°C. Une grande part de la vapeur d'eau est condensée durant cette étape. Il n'y a donc pas de condensation d'eau liquide dans la baie d'analyse.

1.6 Analyse des composés odorants

L'efficacité des produits commerciaux neutralisants et/ou réducteurs d'odeur sera évaluée au niveau physico-chimique par des techniques d'analyses chimiques mais également au niveau olfactif par des analyses olfactométriques.

Les instruments sont reliés et installés dans une baie d'analyse (figure 19 et Annexe 4).



Figure 19. Photo de la baie d'analyse

1.6.1 Analyses chimiques

Les différentes techniques qui sont utilisées pour analyser les composés odorants dans le mélange de référence sont présentées dans le tableau 9 .

Composés	Techniques analytiques	Seuils de détection	Temps de réponse
Hydrogène sulfuré Diméthylsulfure	Chromatographie en phase gazeuse avec détection FPD (Flame Photometric Detection) spécifique des composés soufrés	Environ 50 ppb	< 5 min
Ammoniac	Technologie LASER CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)	Environ 10 ppb	1 s
Acide butyrique p-crésol	Chromatographie en phase gazeuse détection par spectrométrie de masse après adsorption sur Tenax puis désorption thermique	Environ 200 ppb Environ 20 ppb	Analyse en différé après piégeage sur cartouche de Tenax

Tableau 11. Techniques d'analyses utilisées pour les composés odorants et principales caractéristiques

Le GC-FPD contient un tube à perméation de diméthylsulfure lui permettant de réaliser des calibrations internes. La stabilité du signal est ainsi vérifiée régulièrement.

1.6.2 Analyses olfactométriques

Les analyses olfactométriques ont été réalisées par l'IRSN.

Les concentrations d'odeur et les intensités ont été déterminées respectivement selon la norme NF EN 13725 (Qualité de l'air – Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique) et NF X 43-103 (Mesures olfactométriques – Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux (méthodes supraliminaires). Le caractère hédonique et l'indice de gêne (indice INO) ont également été mesurés. Les techniques de détermination de ces différents paramètres sont présentées dans l'annexe 5.

2. MISE AU POINT DE LA MÉTHODE

2.1 Modes de fonctionnement

Afin de mettre au point la méthodologie pour évaluer l'efficacité de produits commerciaux neutralisants et/ou réducteurs d'odeur, l'intérêt s'est porté dans un premier temps à leurs conditions d'application sur le terrain. Une seconde étape a été la modélisation des phénomènes qui pourraient avoir lieu dans le réacteur.

2.1.1 Terrain

Les produits à brumiser sont rarement utilisés en continu dans les élevages, que ce soit dans les bâtiments ou en extérieur. Deux grands types de préconisation pour l'application des solutions commerciales peuvent être observés :

✓ Brumisation avec des séquences régulières diffusion de produit/arrêt.

- Exemple : données fabricants : 10 s de diffusion puis 8 s d'arrêt ; 10 s de diffusion puis 20s d'arrêt...

✓ Brumisation ponctuelle.

- Exemple : brumisation de produit pendant 5-10 minutes une à deux fois par jour

En terme de quantité de liquide brumisé sur une journée, les deux méthodes sont similaires. Cependant, les phénomènes d'absorption et les temps de contact entre le produits et les composés odorants sont différents.

Il peut donc être intéressant que la méthode permette de prendre en compte ces deux types de fonctionnement.

A partir des préconisations obtenues des fabricants, il est possible d'envisager deux types de fonctionnement pour le banc d'essai :

✓ Fonctionnement système ouvert (ou séquentiel) : le gaz de référence est amené en continu dans le réacteur et le liquide brumisé par séquences.

✓ Fonctionnement système fermé (ou batch) : le réacteur rempli de manière homogène par le gaz de référence est fermé, l'alimentation en gaz odorant est coupée et le liquide est diffusé en une pulvérisation de quelques secondes.

2.1.2 Modélisation

L'évolution des concentrations en ammoniac et hydrogène sulfuré a été modélisée, sur la base du modèle mathématique validé par les résultats expérimentaux de l'ENSCR, et cela pour les deux types de fonctionnement envisagés du banc d'essai. Les concentrations de départ en H₂S et NH₃ sont respectivement 5 et 25 mg/m³.

➤ *Fonctionnement système ouvert*

Les figures 20 et 21 représentent l'évolution de la concentration en hydrogène sulfuré et ammoniac lors d'une brumisation d'eau de 10 s.

Après les 10 secondes de brumisation, il faut attendre environ 30 minutes pour que les deux composés odorants retrouvent la concentration d'origine de manière homogène dans le pilote. La baisse de concentration est faible dans le cas de l'hydrogène sulfuré (au maximum 5 %) alors qu'elle est plus importante dans celui de l'ammoniac (au maximum 20 %). En réalisant plusieurs séquences diffusion d'eau/arrêt avant que la concentration dans le réacteur ne soit revenue à sa valeur de départ, les abattements sont plus importants. Il est ainsi envisageable de déterminer le nombre de séquences nécessaires pour obtenir, par exemple, une efficacité de 80 %.

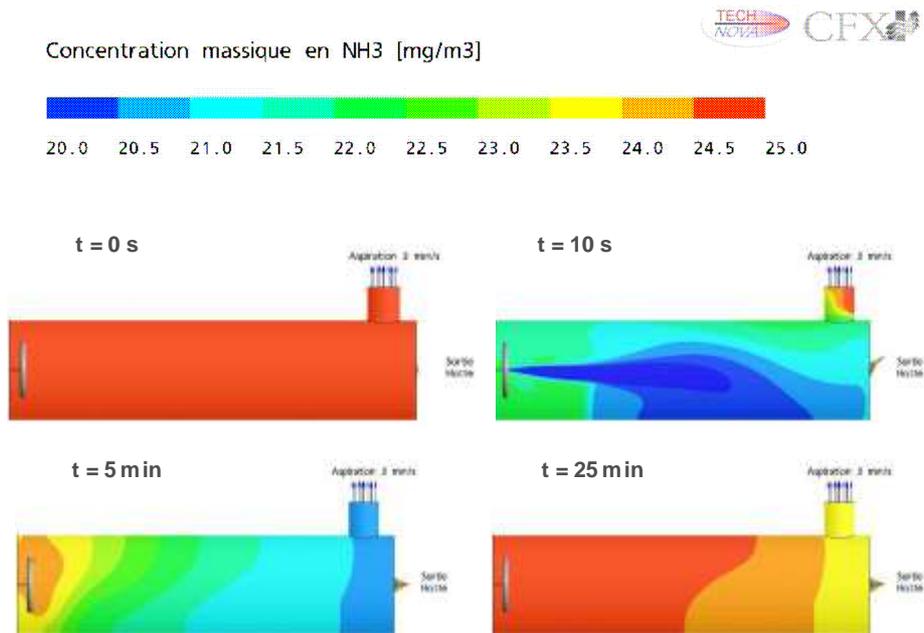


Figure 20. Évolution de la concentration en NH₃ lors d'une brumisation d'eau de 10 s dans le réacteur en fonctionnement ouvert

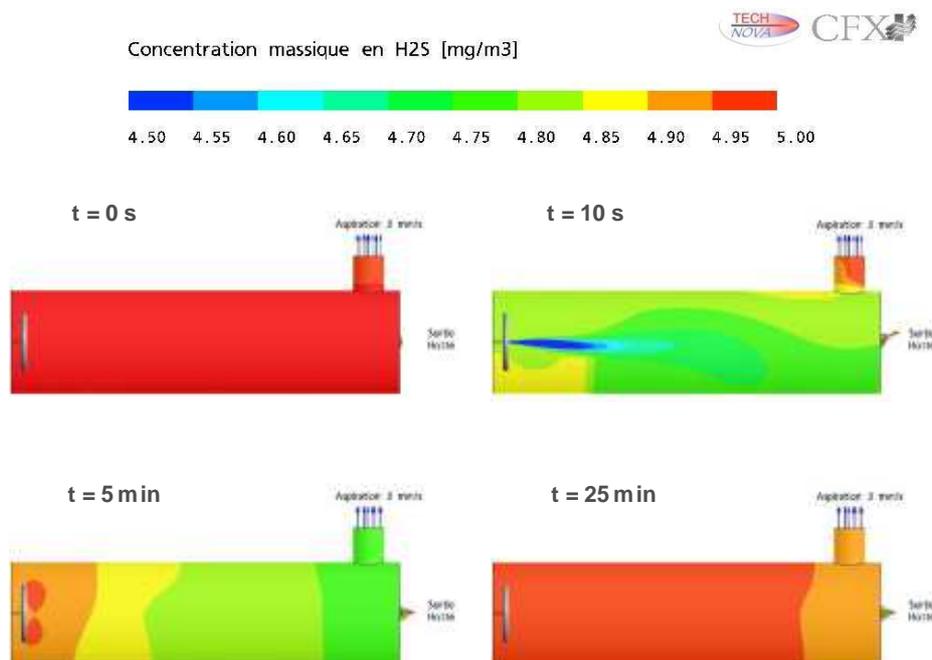


Figure 21. Évolution de la concentration en H₂S lors d'une brumisation d'eau de 10 s dans le réacteur en fonctionnement ouvert

Il est également intéressant de noter que l'écoulement dans le réacteur est peu perturbé. L'écoulement de la phase gazeuse peut être qualifié d'écoulement piston. Cette information est importante car elle permet au cours des essais sur le banc de brumisation d'interpréter

les évolutions de la concentration et le temps de latence entre la sortie du gaz du pilote et son arrivée pour l'analyse.

➤ *Fonctionnement système fermé*

Les figures 22 et 23 représentent l'évolution des concentrations en hydrogène sulfuré et ammoniac lors d'une brumisation d'eau de 5 s dans le fonctionnement fermé du banc d'essai.

Le temps de retour à un état homogène est plus rapide qu'avec le fonctionnement en système ouvert. Dans le cas de l' H_2S , l'abattement est quasiment nul et celui de l'ammoniac est seulement d'environ 10 %. Il peut donc être envisagé de diffuser le liquide pendant une période plus longue ou bien d'effectuer plusieurs séquences. Cependant, le réacteur étant fermé, cette approche risque de générer des ruptures au niveau du protocole du fait de l'augmentation de pression.

Par conséquent, même si les résultats obtenus par cette méthode peuvent être intéressants, au vue de l'étude par modélisation, le fonctionnement en système ouvert semble plus pertinent et est celui qui a été choisi pour le protocole.

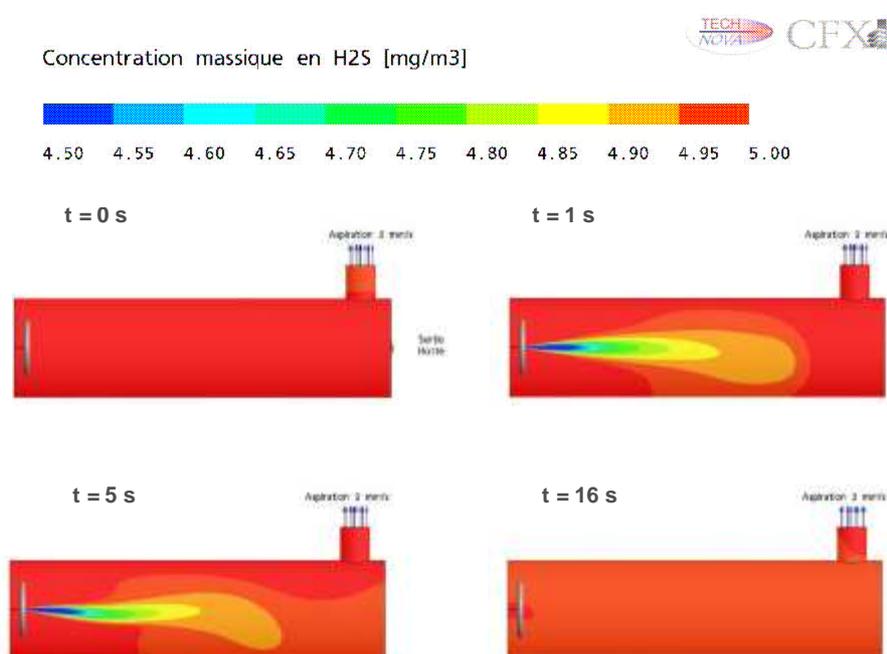


Figure 22. Évolution de la concentration en H_2S lors d'une brumisation d'eau de 5 s dans le réacteur en fonctionnement fermé

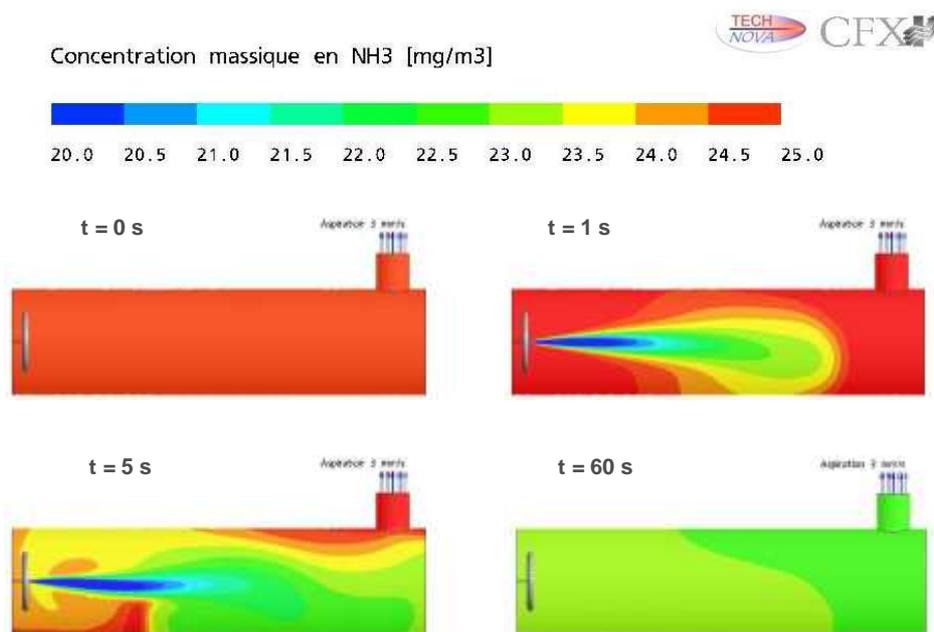


Figure 23. Évolution de la concentration en NH_3 lors d'une brumisation d'eau de 5 s dans le réacteur en fonctionnement fermé

2.2 Mise au point du protocole d'essai – méthode séquentielle

2.2.1 Détermination de la séquence de brumisation

La séquence de brumisation est déterminée à partir des données obtenues par la modélisation (figure 24 et 25). Les modélisations sont réalisées sur l'hydrogène sulfuré et l'ammoniac seuls, non en mélange.

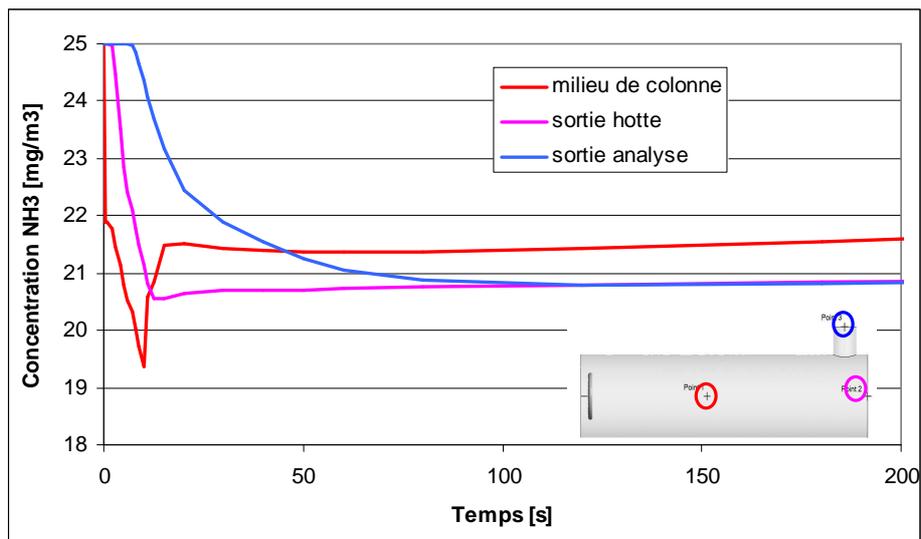


Figure 24. Concentration d' NH_3 lors d'une séquence de brumisation d'eau de 10s

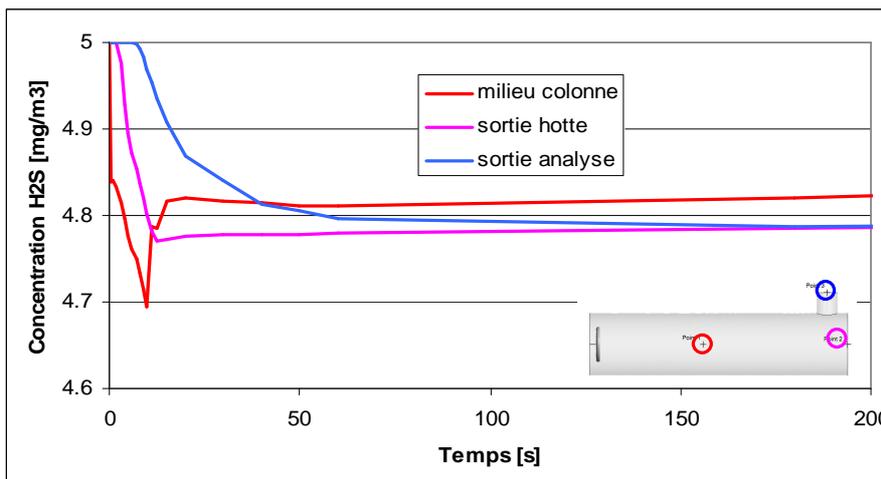


Figure 25. Concentration d'H₂S lors d'une séquence de brumisation d'eau de 10s

Lors d'une brumisation d'eau de 10 s, les minima de concentration pour l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré au niveau de la sortie du gaz vers la baie d'analyse sont obtenus respectivement après 120 s et 180 s.

Cependant, les diminutions de concentrations après 30 s sont très faibles. On peut donc considérer que le minimum est presque atteint au bout de 30 s.

Pour des raisons de temps d'analyses et pour limiter les quantités de liquide utilisées (inférieures à 5 L), la séquence de brumisation retenue est la suivante : 10 s de brumisation et 20 s d'arrêt.

2.2.2 Détermination du nombre de séquences de brumisation

Les figures 26 et 27 présentent l'évolution de l'abattement en composés odorants en fonction du nombre de séquences de brumisation d'eau. Pour L'ammoniac, l'abattement se stabilise après une cinquantaine de cycles alors que pour les soufrés, il n'en faut qu'environ 40.

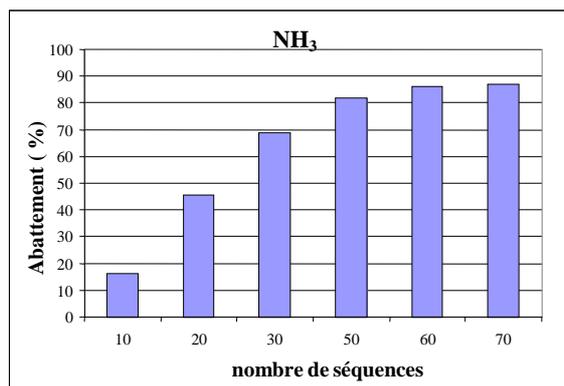


Figure 26. Efficacité de la brumisation d'eau sur NH₃ en fonction du nombre de séquences de brumisation

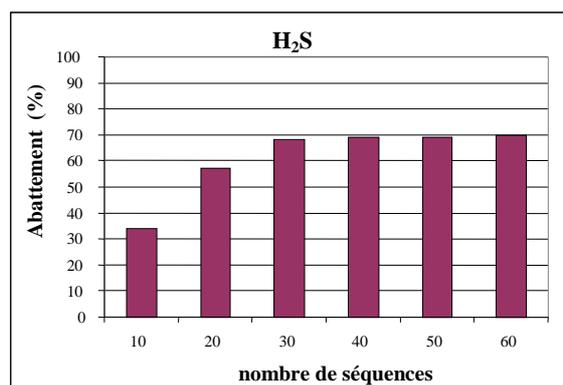


Figure 27. Efficacité de la brumisation d'eau sur H₂S en fonction du nombre de séquences de brumisation

Afin de privilégier un abattement maximum, le nombre de 60 séquences est retenu.

2.2.3 Principe Général

A partir des informations et des choix précédents, il est possible de dégager le principe général de la méthode.

Le gaz de référence est amené en continu dans l'enceinte de brumisation. Les concentrations des gaz en sortie du module de perméation sont mesurées avant l'essai. La brumisation ne démarre que lorsque les concentrations en gaz sont stables dans le pilote. Ce temps de stabilisation est d'environ 30 minutes.

La brumisation du liquide a lieu sous forme de 60 séquences de 10 secondes de brumisation espacées de 20 s. La phase de brumisation dure donc 30 minutes. Le gaz est analysé en sortie du banc d'essai afin de déterminer les concentrations des différents composés et de calculer ainsi l'efficacité du traitement qui est le rapport entre les concentrations du composé gazeux avant et après traitement.

2.3 Caractérisation du gaz de référence

Il est nécessaire de caractériser le mélange gazeux de référence par sa composition chimique mais également par ses caractéristiques olfactives afin de savoir si l'odeur perçue est représentative de celles rencontrées dans les porcheries.

2.3.1 Au niveau chimique

L'effluent gazeux de référence est un mélange de cinq composés dont deux majeurs (H₂S et NH₃). Ce mélange est généré à partir d'un module de perméation. Selon les certificats d'étalonnage des tubes de perméation, les taux de perméation et les concentrations attendues sont présentés dans le tableau 12. Les concentrations obtenues dépendent du débit d'air qui passe dans le module de perméation. Pour générer le gaz de référence aux concentrations souhaitées ce débit d'air est de 5 L/min.

Molécule	N°de série du tube	Taux de perméation (ng/min)	Concentration à 5 L/min (mg/m ³)
NH ₃	4258	106119 à 30°C	21,22
H ₂ S	4259	23715 à 30°C	4,74
p-crésol	43094	371 à 100°C	0,07
DMDS	42942	4542 à 100°C	0,91
Acide butyrique	43077	4441 à 100°C	0,89

Tableau 12. Tubes de perméation utilisés pour générer le gaz de référence

2.3.2 Caractéristiques olfactives

Le mélange gazeux de référence a aussi été caractérisé au niveau olfactif en déterminant notamment sa concentration d'odeur, son intensité et son caractère hédonique.

Concentration d'odeur (UO _E /m ³)	Intensité	Caractère hédonique	Indice de gêne INO
2450 ± 30%	Forte	-4	64 %

Tableau 13. Caractéristiques du mélange gazeux de référence au niveau olfactif

Afin de vérifier que le mélange gazeux de référence a une odeur se rapprochant de celles rencontrées dans l'élevage porcin, il a été demandé aux membres du jury, lors des analyses olfactométriques, de décrire l'odeur sentie.

La figure 28 synthétise leurs réponses.

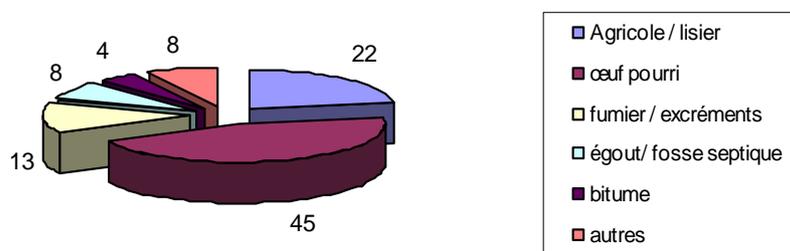


Figure 28. Description de l'odeur du mélange gazeux de référence

Vingt et un prélèvements « entrée banc d'essai » ont été caractérisés par le jury sensoriel. L'odeur d'œuf pourri, l'odeur d'agricole/lisier et l'odeur fumier/excréments représentent à elles seules 80% des commentaires. La description du panel sensoriel conforte les choix de concentration des composés odorants utilisés dans le mélange gazeux de référence.

3. PROTOCOLE D'ESSAI

Le protocole développé est applicable aux produits à disperser dans l'air utilisable dans le domaine de l'élevage porcin. Les essais doivent être réalisés en milieu climatisé : 22 ± 2 °C.

L'efficacité d'une solution commerciale est déterminée en comparant les concentrations (en composés ou bien d'odeur) avant et après traitement d'un mélange gazeux de référence.

Le mélange gazeux de référence dans lequel la solution est brumisée est généré en continu, dans des proportions constantes (25/5/1/1/0,1 en mg/m³) d'ammoniac, d'hydrogène sulfuré, d'acide butyrique, de diméthylsulfure et de para-crésol.

Le banc d'essai peut schématiquement être divisé en trois grande partie (figure 29) :

- le module de perméation pour la génération du gaz odorant de référence,
- l'enceinte dans laquelle est réalisée la brumisation,
- la baie d'analyse contenant les appareils analytiques pour le dosage des composés soufrés, de l'ammoniac, de l'acide butyrique et du para-crésol.



Figure 29. Représentation schématique des éléments du banc d'essai

Le banc d'essai est piloté par un logiciel dédié développé par le LNE.

3.1 Préparation de la solution à tester

Suivant la prescription du fabricant de l'essai en terme de dilution, une solution du produit à tester (4 à 5 L) est préparée par dilution dans de l'eau déminéralisée.

3.2 Mesure de l'efficacité

Selon la configuration du pilote, il est possible de mesurer les concentrations dans le mélange gazeux de référence seul ou pendant la brumisation.

Les instrument de la baie d'analyse permettent :

- de mesurer en continu les concentration en NH₃, H₂S et DMDS;
- de mesurer en séquentiel les concentration en p-crésol et en acide butyrique;
- de caractériser indirectement par olfactométrie les concentrations d'odeurs, le caractère hédonique et l'indice de nuisance olfactive.

3.3 Détermination de l'efficacité du traitement

L'efficacité de la brumisation de la solution est calculé à partir de l'équation 2.

$$Eff_i = 1 - \frac{C_{i,trait}}{C_{i,ref}} \quad \text{Équation 2}$$

Avec :

$C_{i,ref}$: concentration du composé i dans le gaz de référence

$C_{i,trait}$: concentration du composé i après traitement avec la solution à tester

3.4 Estimation des incertitudes

L'estimation des incertitudes a été réalisée pour les gaz NH₃ et H₂S. Les sources d'erreur identifiées par la méthode des 5M sont principalement pour NH₃ la fidélité du signal de

l'appareil et l'écart type expérimental. Pour H₂S, il s'agit des mêmes sources d'erreur avec en plus l'erreur de justesse due à la variabilité de l'étalonnage. L'incertitude de l'efficacité d'un produit à réduire les concentrations des autres composés odorants : acide butyrique et paracrésol n'a pas pu être obtenue dans les conditions d'essais retenues.

D'après les calculs présentés en Annexe 6, les incertitudes calculées sont de :

- 6 % pour l'H₂S
- 2 % pour NH₃

L'incertitude du DMDS a été évaluée à 10 %.

4. APPLICATION DU PROTOCOLE D'ESSAI

4.1 Évaluation de l'efficacité de l'eau seule

Les produits commerciaux sont pour la plupart dilués dans l'eau avant utilisation. Il est donc intéressant de comparer leur efficacité avec celle de l'eau seule. Des essais ont donc été réalisés en brumisant de l'eau déminéralisée sans produit.

4.1.1 Efficacité physico-chimique

La solubilité des composés odorants gazeux s'exprime par l'intermédiaire de la loi de Henry (équation 2).

$$C_{L,E} = \frac{P}{H} \quad \text{Equation 3}$$

Avec :

$C_{L,E}$: concentration « saturante »

P : pression partielle

H : constante de Henry

Plus la constante de Henry est faible, plus le composé gazeux sera soluble et son transfert vers le liquide favorisé. Le tableau 15 présente les constantes de Henry des composés du gaz de référence.

Composé malodorant	H (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Références
Ammoniac	1,432	[41]
Hydrogène sulfuré	899	[41]
DMDS	105	[44]
Ammoniac	1,432	[41]
P-crésol	0,092	[43]
Acide butyrique	0,021	[42]

Tableau 14. Constantes de Henry des composés odorants étudiés dans l'eau et à 20°C

L'acide butyrique et le p-crésol présentent des constantes de Henry inférieures à 1. Ils sont donc éliminés facilement et rapidement avec l'eau. L'étude de l'efficacité sur les trois autres composés et notamment sur les deux majeurs sera donc plus intéressante.

La concentration de ces deux composés est en effet suivi en continue pendant l'essai.

Le tableau 14 présente les efficacités obtenues lors des quatre essais réalisés avec l'eau.

	Abattement (%)				
	NH ₃	H ₂ S	DMDS	Acide butyrique	P-crésol
Essai 1	92,3	63,4	55,3		
Essai 2	92,4	67,6	55,9	>80	>80
Essai 3	91,4	68,9	56,5	>80	>80
Essai 4	94	66,6	65,9	>80	>80
Moyenne	92,5 ± 1,9	66,6 ± 4,0	57,4	>80	>80

Tableau 15. Efficacité de la brumisation d'eau sur les différents composés odorants du mélange gazeux de référence

L'ammoniac, l'acide butyrique et le p-crésol sont éliminés à plus de 80 % simplement par de l'eau. Cela correspond à ce que prévoyait la théorie.

On peut cependant noter que le DMDS est moins bien éliminé que H₂S, ce qui ne suit pas l'ordre des constantes de Henry. Toutefois il est observé que l'efficacité de la brumisation sur H₂S dépendait de la concentration en ammoniac (figure 32). En effet, l'hydrogène sulfuré est mieux éliminé lorsque la concentration en ammoniac est la plus forte. Cette meilleure efficacité est due à la solubilisation de l'ammoniac qui de par son caractère basique entraîne une augmentation du pH dans les gouttes et ainsi favorise le transfert des molécules d' H₂S.

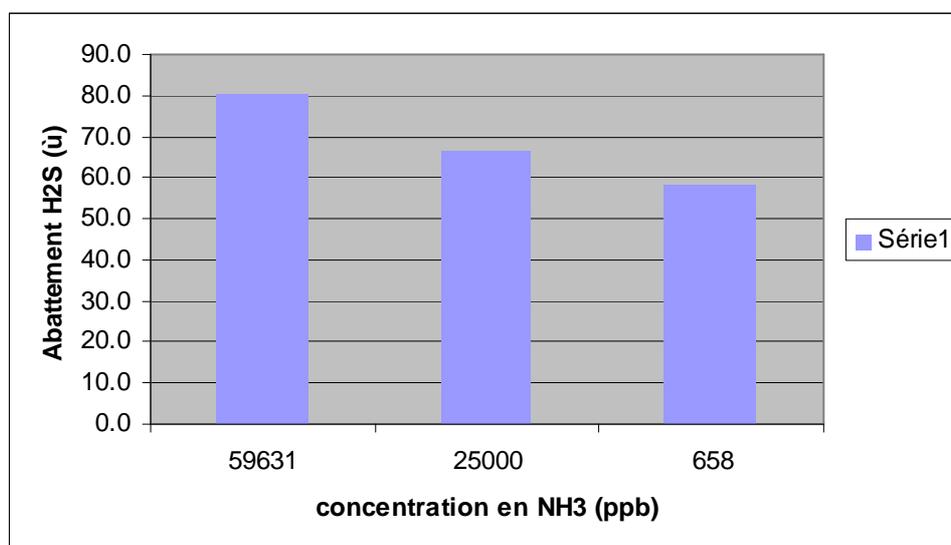


Figure 30. Élimination de H₂S en fonction de la concentration de l'ammoniac dans le gaz de référence

4.1.2 Efficacité olfactive

En complément des mesures analytiques chimiques, des prélèvements pour analyses olfactométriques ont été réalisés.

	Concentration d'odeur (UO _E /m ³)	Intensité	Caractère hédonique	Indice de gêne INO
Entrée	2450 ± 730	Forte	-4	64 %
Sortie	330 ± 130	Forte	-1,7	38 %

Tableau 16. Caractéristiques au niveau olfactif du mélange gazeux de référence après traitement à l'eau

On note une diminution importante de la concentration d'odeur après brumisation d'eau, diminution due à l'abattement en composés odorants. Le caractère hédonique augmente mais reste négatif, l'odeur reste désagréable.

Il a également été demandé aux membres du jury d'olfactométrie de décrire l'odeur sentie. La figure 31 représente les différentes réponses. Les réponses pour la caractérisation de l'odeur sont plus dispersées que pour le gaz de référence avant traitement, mais l'odeur est encore désagréable et on retrouve ses principales caractéristiques (œuf pourri, égout, agricole).

Aucune odeur n'étant rajoutée par l'eau, la diminution de la concentration d'odeur et du caractère hédonique est donc uniquement due à l'abattement des composés odorants.

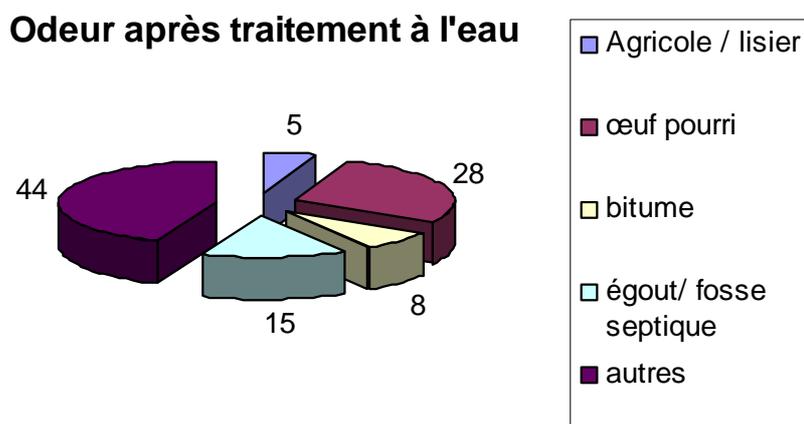


Figure 31. Description de l'odeur après traitement avec de l'eau

4.1.3 Conclusion sur l'efficacité de l'eau

La brumisation de l'eau déminéralisée dans les conditions opératoires optimisées élimine plus de 80 % de l'ammoniac, de l'acide butyrique et du p-crésol. L'eau brumisée élimine également 66 % du dihydrogène sulfuré et 57 % du diméthylsulfure.

La brumisation d'eau déminéralisée dans les conditions opératoires optimisées réduit significativement la concentration d'odeur et de l'indice de gêne. Cependant, l'odeur résiduelle reste désagréable (œuf pourri, égout, agricole).

4.2 Application du protocole à des solutions commerciales

Les fabricants de produits ont été sollicités pour participer à cette étude. Six produits parmi ceux envoyés au LNE ont été choisis pour l'étude. Les critères de choix ont été : le fabricant, le pH, les molécules actives, afin d'avoir la gamme la plus large et variée des produits existants aujourd'hui sur le marché. Afin de garder la confidentialité des produits, ceux-ci ont été numérotés de chiffre allant de 1 à 6.

Le tableau 17 présente les principales caractéristiques des solutions à tester.

Nom	Dilution (%)	pH solution diluée
1	1	6,2
2	1	7,7
3	0,5	7,3
4	1	7,3
5	1	3,2
6	1	10,3

Tableau 17. solutions commerciales testées selon le protocole établi

4.3 Synthèse des résultats

Le tableau 18 rassemble les résultats analytiques et olfactométriques moyens obtenus sur l'eau et les six produits. Ce tableau positionne également chaque produit par rapport à l'eau pour chaque paramètre.

Les résultats analytiques sont des moyennes de trois ou quatre répétitions. Les résultats olfactométriques sont des moyennes de deux ou trois répliques et permettent d'avoir une vision globale de l'efficacité des produits testés sur le critère concentration d'odeur.

Produits Paramètres étudiés	Gaz d'entrée	Eau	Produit 1		Produit 2		Produit 3		Produit 4		Produit 5		Produit 6	
			1 1/ eau	-	2 2/ eau	-	3 3/ eau	=	4 4/ eau	+	5 5/ eau	-	6 6/ eau	+
Efficacité NH ₃		93	87	-	85	-	90	=	99	+	97.5	+	83	-
Efficacité H ₂ S		67	68	=	62	=	62	=	55	-	55	-	83	+
Efficacité DMDS		59	62	=	63	=	62	=	54	-	56	=	53	-
Conc. Odeur	2 450	350	1200	-	1530	-	11270	-	100	+	2235	-	800	-
Carac. Hédonique	-3.8	-1.7	0.5	+	-0.8	+	0.2	+	-0.9	+	0.2	+	1.7	+
efficacité > 80 %														
efficacité < 80 %														
caractère hédonique positif														

Tableau 18. Synthèse des résultats de l'étude

La figure 32 représente sous forme de graphique les résultats d'abattement d'NH₃, H₂S, et DMDS pour l'eau et chacun des six produits testés, ainsi que les concentrations d'odeur.

INTERPRÉTATIONS DES INCERTITUDES DES ANALYSES OLFACTIVES (CARACTÈRE HÉDONIQUE)

- L'écart type des moyennes du caractère hédonique est inférieur à 1 pour tous les produits et est même majoritairement inférieur à 0,5.
- Le gaz d'entrée est évalué de façon constante comme très mauvaise odeur par le jury avec une moyenne de -3,74 et un écart-type de 0,49 sur une échelle allant de - 5 à +5.
- Les caractères hédoniques des gaz de sortie sont plus dispersés. En effet, suivant les produits l'écart-type varie entre 0,17 et 0,88. Ceci s'explique par le fait que l'odeur après traitement est un mélange d'odeurs. Ce mélange d'odeurs peut être perçu très différemment d'une personne à l'autre du fait qu'il est composé de deux odeurs totalement opposées.

En conclusion, les analyses olfactométriques réalisées sont répétables. Malgré sa dispersion, une série est représentative et est confirmée par les autres répétitions.

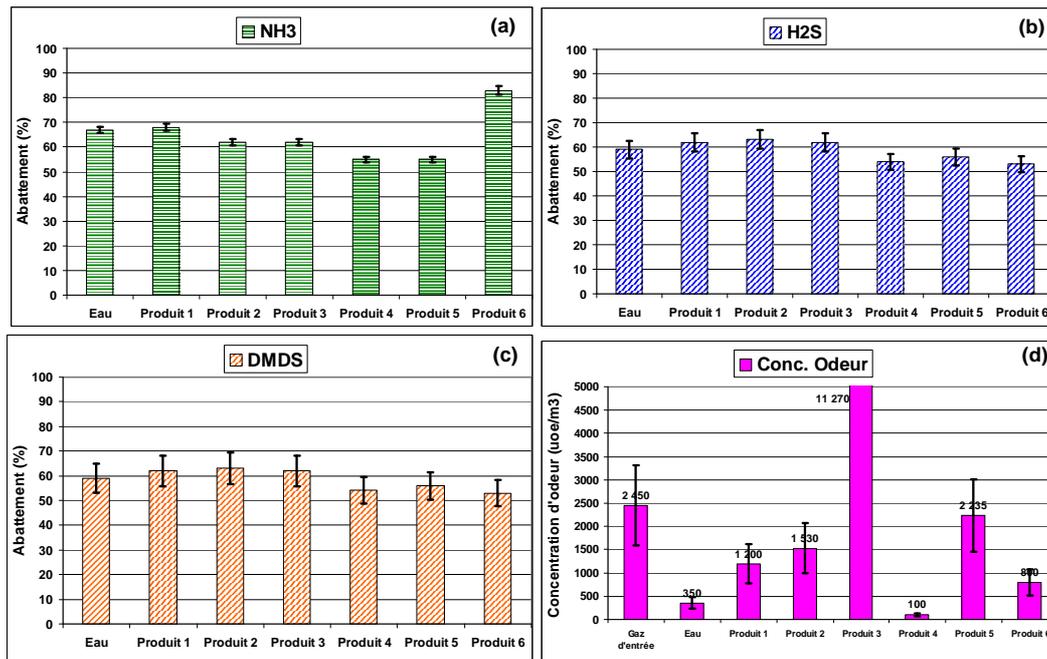


Figure 32. Résultats d'abattements d' NH_3 , H_2S , et DMDS pour l'eau et chacun des six produits testés, ainsi que les concentrations d'odeur.

La figure 33 présente un résumé des principaux résultats obtenus au niveau physico-chimique en comparaison avec ceux obtenus avec l'eau.

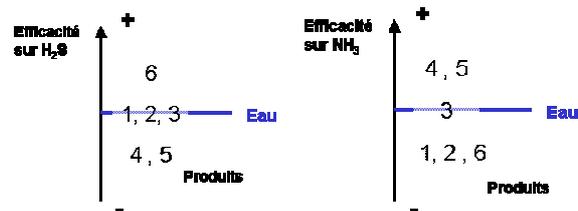


Figure 33. Résumé des résultats d'efficacité au niveau physico-chimique avec les solutions commerciales testées

5. CONCLUSION

Le protocole permet de discriminer les produits sur un ou plusieurs critères d'efficacité.

Les principales observations sont les suivantes :

- Tous les produits et l'eau éliminent l'ammoniac à plus de 80 %.
- Seul un produit élimine l'hydrogène sulfuré à plus de 80 %.
- Aucun produit n'élimine le DMDS à plus de 80 % (maximum 65 %).
- Trois produits et l'eau réduisent d'au moins un facteur deux la concentration d'odeur du mélange initial.
- Un produit augmente fortement (facteur 5) la concentration d'odeur par rapport au mélange initiale (odeur sucrée, chewing-gum).
- Le caractère hédonique des odeurs est systématiquement amélioré mais reste négatif pour deux produits.

Les différents résultats produit par produit sont présentés sous la forme de fiche technique dans l'annexe 7.

Chapitre III. PRODUITS À INCORPORER AU LISIER

1. DÉTERMINATION D'UNE MATRICE DE RÉFÉRENCE

Afin d'évaluer l'efficacité de produits commerciaux à ajouter au lisier, il est nécessaire en premier lieu de déterminer la matrice sur laquelle seront fait les essais.

Deux voies sont possibles : travailler sur un substrat biologique synthétique ou constituer un lisier moyen à partir de lisiers naturels.

1.1 Substrat biologique

Afin de déterminer si le développement d'un substrat biologique est envisageable, il est nécessaire de déterminer les mécanismes biologiques et les microorganismes responsables de la formation des odeurs.

Le lisier est un matériau biologique dans lequel des bactéries vont dégrader des protéines et ainsi provoquer la formation de composés malodorants. La dégradation anaérobie (sans présence d'oxygène) du lisier se déroule en trois phases [50] comme le montre la figure 34. C'est à l'issue de la première étape d'hydrolyse et de fermentation que la plupart des composés odorants sont formés.

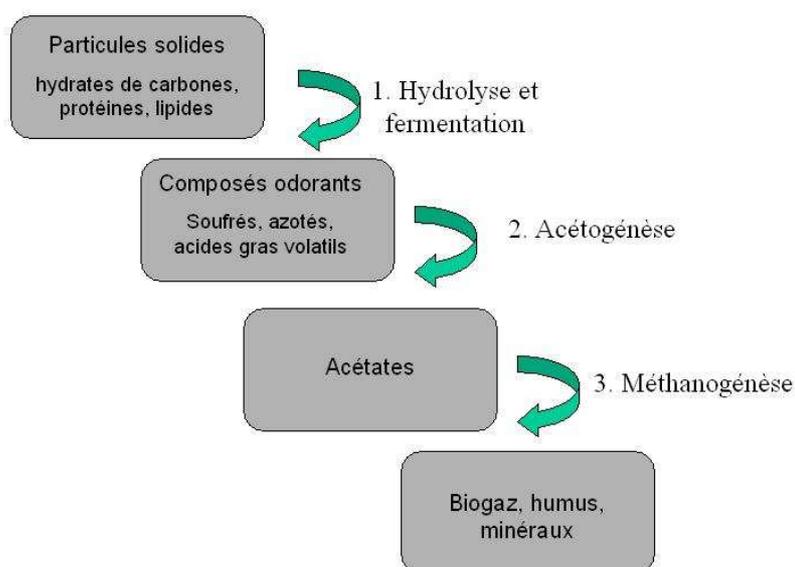


Figure 34. Mécanisme de la dégradation anaérobie du lisier

Les deux genres de bactéries qui semblent être les plus contributeurs pour la formation d'odeurs sont les *Eubacteria* et les *Clostridium* [51]. Cependant, l'écosystème du lisier de porc est très complexe et une grande part des microorganismes présents reste encore inconnue. Seule une faible proportion (10 % à 20 %) des espèces observées sont proches d'espèces isolées et cultivées [52].

Aux vues de ces éléments de la littérature et des échanges qui ont eu lieu avec des scientifiques du domaine (Cemagref, IFIP, ADEME, réunion du 27 janvier 2009), cette voie n'a pas été privilégiée. En effet, le lisier reste une matrice peu connue, notamment vis-à-vis des mécanismes biologiques et des espèces de microorganismes s'y trouvant.

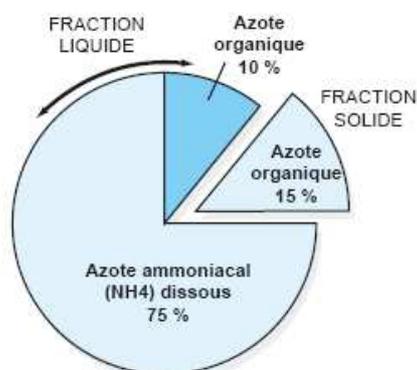
1.2 Détermination d'un lisier « moyen »

Il n'est pas envisageable de substituer facilement une matrice biologique synthétique à du vrai lisier. Il est alors nécessaire de déterminer les caractéristiques d'un lisier « type » ou « moyen » et donc de s'intéresser à la composition du lisier et aux facteurs l'influençant.

1.2.1 Composition du lisier

Le lisier est composé de matières organiques et minérales. En effet, le lisier est une source de multiples constituants minéraux : macroéléments primaires (N, P, K), secondaires (Mg, Ca, Na) et oligo-éléments (Cu, Zn, Mn, Fe, S, B, Mo) [53]. La décomposition de la matière organique va engendrer la formation des composés odorants (acides gras volatils, composés soufrés, azotés...).

Le cas de l'ammoniac est différent car il peut être formé à partir de la matière minérale. En effet, l'azote ammoniacal (NH_4^+) représente 60 à 75 % de l'azote total du lisier (figure 17). Soluble dans l'eau, il est généralement bien réparti dans le lisier. Il pourra ainsi être rapidement utilisé par les plantes lorsqu'il est épandu car directement assimilable. La proportion d'azote minérale dans le lisier de porc est intermédiaire entre celle du lisier de bovins (environ 40 %) et celle de la fiente de volaille (environ 70 %). L'azote organique, solide pour partie, constitue la fraction restante. En cours de stockage, le lisier sédimente, la teneur en azote total du lisier est donc légèrement supérieure dans le fond de la fosse [53]. L'azote fécal se présente sous forme de protéines végétales non digérées et de protéines bactériennes. L'azote urinaire provient de la transformation en urée des acides aminés sanguins non utilisés par l'organisme (Nicks, 1999). C'est principalement l'urée qui est responsable du dégagement d'ammoniac ; en effet le taux d'émission d'ammoniac est linéairement proportionnel à la teneur en urée (Martinez, 1999) [1].



(Coillard, 1997)

Figure 35. Répartition des différentes formes de l'azote dans le lisier de porc [53]

Cependant, la composition des lisiers dépend de paramètres tels l'alimentation des porcs, leur race, leur âge. Elle est donc variable d'un lisier à l'autre. Lors d'expérimentation sur le lisier, il sera nécessaire de réaliser des échantillons témoins et d'évaluer l'efficacité par comparaison entre l'échantillon témoin et celui traité.

1.2.2 Variation de la composition du lisier

La composition du lisier varie selon différents facteurs comme notamment l'alimentation des porcs, leur stade physiologique (maternité, post-sevrage, engraissement...) mais également les conditions de vieillissement du lisier.

1.2.2.1 Vieillessement du lisier [54]

Au cours des premiers jours, la répartition des différentes formes d'azote évolue rapidement. Un lisier frais, âgé de quelques heures, contient 50 % d'azote organique et 50 % d'azote minéral. Ces proportions tendent vers 1/4 et 3/4, pour un lisier âgé de plus de trois jours [53]. En effet, la formation du lisier, issu d'un mélange d'urine et de fèces, est sous l'influence d'uréases contenues dans les fèces et l'azote uréique des urines est transformé en azote ammoniacal (ammonification). De même, une partie de l'azote organique des fèces est hydrolysée sous des formes qui le rendent accessibles au processus d'ammonification. Ce processus sensibilise davantage l'azote au phénomène de volatilisation.

En cours de stockage, les matières organiques sont progressivement dégradées jusqu'à ne représenter plus que la moitié de leur concentration initiale. La quantité de matières minérales reste constante (figure 36).

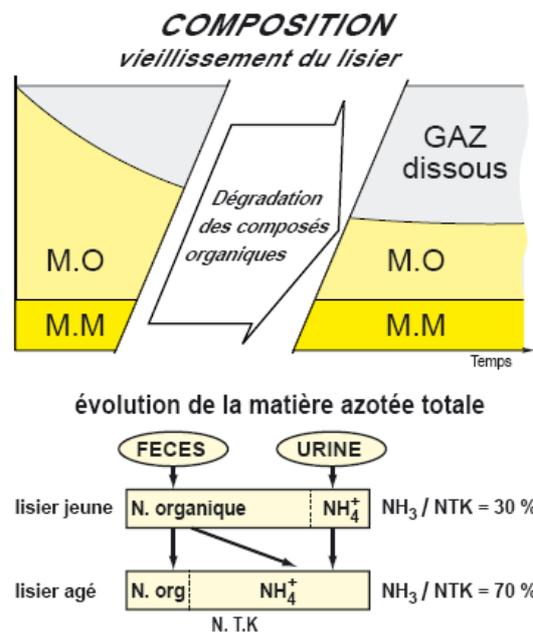


Figure 36. Évolution de la composition du lisier en cours de stockage [54]

1.2.2.2 L'alimentation

Une partie des protéines et aminoacides présents dans l'alimentation des porcs est retrouvée dans les fèces et donc dans le lisier. La composition des excréments varie en fonction de la composition des aliments en protéines et de la capacité de l'animal à les assimiler.

Afin de travailler avec des concentrations dans le lisier les plus constantes possibles, il serait pertinent de travailler toujours au sein du même élevage pour avoir la même alimentation et s'assurer qu'elle ne varie pas.

1.2.2.3 Le stade physiologique

La composition du lisier évolue tout au long de la vie des porcs, mais également entre les porcs et les truies dont le lisier est beaucoup plus liquide. Les tableaux suivants (tableaux 19 et 20) présentent la quantité moyenne d'éléments minéraux produits ainsi que leurs concentrations dans le lisier en fonction des différents stades physiologiques.

	N (kg)	P ₂ O ₅ (kg)	K ₂ O (kg)
Maternité	19,8	13,6	17,3
Post-sevrage	0,5	0,3	0,4
Engraissement	3,6	1,8	2,8

Tableau 19. Quantité moyenne d'éléments minéraux (N : Azote, P : Phosphore, K : Potassium) produits par animal en fonction du stade physiologique pour un élevage naisseur-engraisseur [55]

	N (kg/m ³)	P ₂ O ₅ (kg/m ³)	K ₂ O (kg/m ³)
Truie gestante	3,9	3,8	2,1
Truie allaitante	3,4	2,1	2,1
Post-sevrage	5,3	4	2,8
Engraissement	7,9	5,5	4,5

Tableau 20. Concentration moyenne du lisier en éléments minéraux (N : Azote, P : Phosphore, K : Potassium) en fonction du stade physiologique [55]

Le lisier produit par les truies est moins riche en azote que celui des porcs en engraissement. Cependant, en terme de quantité, elles produisent plus d'azote. Le tableau 21 détaille ces variations. Les truies produisent un lisier moins concentré en azote mais en volume bien plus important. Par conséquent, la quantité d'azote qu'elles produisent est plus grande.

	Volume (L/animal/jour)
Truie gestante	15 à 15,4
Truie allaitante	16,4 à 21,5
Post-sevrage	1,8 à 2,3
Engraissement	3,7 à 4,2

Tableau 21. Volume de lisier produit par animal et par jour en fonction du stade physiologique [55]

Selon la localisation dans la porcherie, la composition du lisier peut être également différente. Lors du stockage du lisier en fosse ou bien de l'épandage, le lisier est un mélange des différents stades physiologiques de l'élevage.

Le tableau 22 présente un exemple de répartition entre les différents stades physiologiques dans un élevage naisseur-engraisseur classique [55] et l'estimation, à partir des données du tableau précédent (tableau 21) de la proportion de lisier de chaque stade dans une fosse où ils seraient tous mélangés.

	Nombre d'animaux	Volume (m ³ /jour)	Volume (%)
Truies	125	1,97	32,5
	dont 105 gestantes		
Post-sevrage	450	0,9	14,9
Engraissement	797	3,18	52,6

Tableau 22. Exemple de répartition des animaux et du lisier selon leur stade physiologique dans un même élevage

Cet exemple montre que le volume le plus important de lisier produit dans un même élevage est celui des porcs en engraissement .

Dans les bâtiments, le lisier qui tombe dans les préfosse provient exclusivement d'un stade physiologique. Or, la majorité des produits commerciaux neutralisants et/ou réducteurs d'odeurs sont à appliquer en bâtiment. Il peut donc être envisagé d'utiliser un lisier provenant d'un stade physiologique unique, ce qui permettrait d'être représentatif des émissions en bâtiment.

Les porcs en engraissement produisent le volume de lisier le plus important au sein d'un élevage mais également le plus concentré en azote. Par conséquent, il semble intéressant de travailler avec un lisier provenant de salles d'engraissement.

2. PRODUITS COMMERCIAUX

Les produits commerciaux à ajouter au lisier peuvent être de deux types :

- ✓ Les produits à action neutralisante au niveau physico-chimique ou olfactif qui sont le plus souvent utilisés au moment de l'épandage car ils présentent une action directe et souvent immédiate sur les molécules odorantes.
- ✓ Les produits qui revendiquent une action biologique, qui ont des temps d'action assez longs (généralement de l'ordre de 28 à 30 jours) et qui demandent pour certains à être réappliqués avec des fréquences allant d'une semaine à un mois. Ce type de produit est presque exclusivement utilisé en bâtiment et lors du stockage.

Les produits à action biologique peuvent agir à deux niveaux [20] :

- ✓ en favorisant la croissance de certaines bactéries qui dégradent la matière organique en substance inodore,
- ✓ en tuant les bactéries indigènes ou en altérant la communauté microbienne pour accélérer la dégradation des composés odorants.

Les fermentations du lisier peuvent être orientées par l'apport de nutriments spécifiques pour le développement d'une flore qui permettra d'assurer une bonne fluidité et homogénéité des lisiers, tout en réduisant les dégagements gazeux. Les produits commerciaux à action biologique peuvent donc contenir :

- ✓ des microorganismes, en nombre et de souches variables afin de générer de nouvelles réactions biologiques ou bien d'induire la formation spontanée d'une nouvelle microflore,
- ✓ des enzymes qui auraient pour but de favoriser la croissance de certaines souches ou bien de dégrader des substances protéiques et glucidiques,
- ✓ des supports liquides ou solides pour l'apport d'éléments nutritifs nécessaires au développement de souches (ex : support à base d'algues) ou d'apport d'énergie afin de développer une réaction chimique ou physique pour transformer le milieu et favoriser une microflore.

Selon les produits, les quantités à appliquer pour traiter 1m³ de lisier varient d'environ 0,1 à 3 L et de 100 à 300 g selon que le produit est liquide ou solide. Pour définir le volume de lisier sur lequel les essais seront réalisés, il est nécessaire de prendre en compte ces quantités. Ainsi, il est envisagé d'utiliser un volume minimum de 500 mL de lisier pour les essais.

3. MISE AU POINT DE LA MÉTHODE

Afin de mettre au point la méthode pour évaluer l'efficacité des produits commerciaux, trois points importants sont à étudier :

- ✓ La logistique : ce point consiste à préciser les conditions d'approvisionnement lisier (manipulation, transport, sécurité...)
- ✓ Le vieillissement du lisier : Les produits commerciaux nécessitent un temps de contact avec le lisier assez long pendant lequel, la composition du lisier évolue. Les conditions d'incorporation et de vieillissement doivent être étudiées avec précision.
- ✓ L'évaluation de l'efficacité : conception d'un banc d'essai ou l'adaptation du banc d'essai existant doit être envisagé afin de déterminer les performances des produits commerciaux.

3.1 Logistique

L'utilisation de lisier pour les essais impliquent une gestion de points de logistique importante. Les points suivants sont essentiels pour la mise en place du protocole et doivent être développés et complétés :

- ✓ Approvisionnement en lisier. Il va falloir déterminer l'élevage dans lequel les prélèvements de lisier seront réalisés. Comme vu précédemment, il sera important de s'assurer que l'alimentation des porcs ne varie pas entre les essais. Cela permettra déjà de s'affranchir d'un paramètre de variation du lisier. Il est envisagé de solliciter une ferme expérimentale de l'IFIP pour se fournir en lisier.
- ✓ Moment de prélèvement du lisier. Le lisier vieillit avec le temps et sa composition peut changer avec l'âge des porcs. Pour s'affranchir de ces facteurs, il faudrait prélever du lisier de porcs au même âge à chaque campagne d'essai. Cela signifie qu'au niveau logistique, les dates de campagnes serait tributaires de celles de l'élevage.
- ✓ Transport de lisier de la porcherie au LNE. Le lisier étant un matériau biologique (température, agitation...), ont une influence sur son évolution au cours du temps. Afin de limiter les évolutions durant le transport jusqu'au laboratoire, il pourrait être envisageable de réaliser des conditionnements sur site et/ou d'utiliser un container ou un véhicule réfrigéré.
- ✓ Précaution vis à vis de la manipulation de lisier. Le lisier contient une flore bactérienne multiple contenant potentiellement des microorganismes pathogènes. Des précautions devront donc être mises en place lors de la manipulation. De plus, il est envisagé de remplir les réacteurs directement à la porcherie ce qui limiterait la manipulation directe de lisier au sein du LNE.
- ✓ Élimination du lisier après les essais. Il est important de déterminer les conditions d'élimination du lisier après les manipulations.

3.2 Vieillissement du lisier

Afin de définir une stratégie pour étudier l'efficacité des produits neutralisants d'odeurs, il est nécessaire de s'intéresser à la gestion du lisier en porcherie et d'en déterminer les paramètres importants.

3.2.1 Conditions de terrain

Les trois localisations majeures des odeurs sont les bâtiments, les fosses de stockage et l'épandage.

3.2.1.1 Dans les bâtiments

Dans les salles d'engraissement, le sol est souvent recouvert de caillebotis sous lesquels il y a des préfosses où s'entasse le lisier pendant 3 à 4 mois. Un ajout de lisier a lieu en continu, en moyenne de 2,4 à 4,8 L/jour pour un porc en fonction de son poids ([6], [55]). La profondeur moyenne des préfosses est de 0,8 à 2 m [32]. La température dans les bâtiments est comprise, suivant les saisons, entre 15 et 25°C.

Dans les préfosses, le lisier n'est pas brassé et des conditions aérobies en surface et anaérobie au fond sont présentes. La surface du lisier est cependant parcourue par des courants d'air dus à la ventilation ce qui engendre une émission d'odeurs en continue. La ventilation est généralement réalisée par dépression. Elle peut être de deux types :

- ✓ Par extraction basse : elle se fait par des cheminées avec prises d'air près du sol et des caniveaux.
- ✓ Par extraction haute : elle se fait par des cheminées avec prises d'air en hauteur.

Selon Bartolomeu et Massabié [57], en 2006, la tendance était en faveur de constructions fonctionnant par extraction basse, ce qui engendre un flux d'air supérieur au niveau du lisier. Le débit de ventilation est généralement compris entre 8 et 60 m³/h/porc ([22],[26], [58]). La vitesse de l'air est inférieure à 0,4 m/s dans les bâtiments [32] mais elle peut être supérieure dans les gaines d'extraction d'air. Le lisier semble le plus odorant aux environs de 30 jours [57].

Concernant les deux composés majeurs, l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré, le tableau 23 reprend des données de la littérature sur leurs émissions surfaciques.

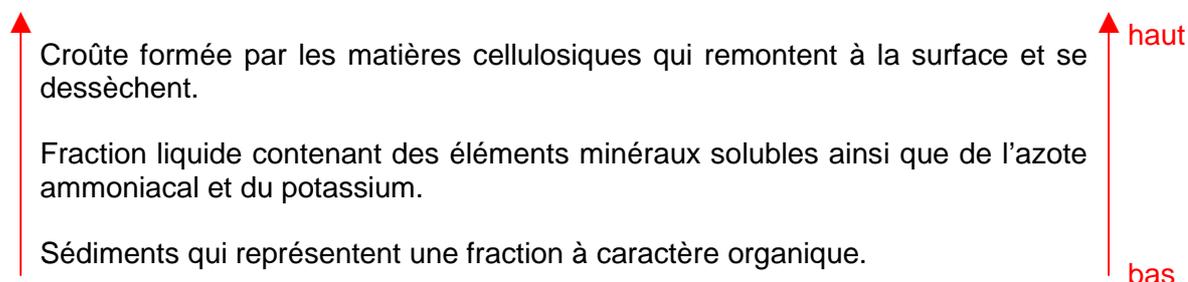
Référence	NH ₃	H ₂ S	Remarques
168		552 à 2168 g/m ² /j	Vitesse de l'air < 2 m/s
186	8,07 g/m ² /j	1,22 g/m ² /j	
226	16 g/m ² /j		Valeur calculée à partir des données de l'article

Tableau 23. Émissions surfaciques d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré observées dans la littérature

Il est important de noter que les valeurs des émissions surfaciques pour H₂S sont très dispersées alors qu'elles sont du même ordre de grandeur pour NH₃. Des valeurs similaires (9 et 20 g/m²/j) ont également été obtenues pour l'émission d'ammoniac lors d'études réalisées en laboratoire ([14], [59]) alors que pour H₂S un taux d'émission d'environ 30 mg/m²/j [59] a pu être calculé. Par conséquent, il semble que l'émission d'H₂S dépende de différents facteurs comme par exemple la vitesse de l'air ou bien la température.

3.2.1.2 Dans les fosses de stockage

Le lisier, lorsqu'il n'est pas accumulé dans les préfossees est envoyé dans des fosses de stockage. Il peut y rester jusqu'à six mois. Les conditions d'oxygène sont plutôt anaérobies car il se forme souvent une croûte à la surface du lisier dans la fosse. Les odeurs sont alors plutôt émises par bouffées (éclatement de bulles de gaz à la surface). Il y a en effet pendant le stockage un phénomène de sédimentation qui peut être décrit comme suit :



Les paramètres importants qui vont influencer les émissions d'odeurs lors du stockage du lisier sont les suivants ([20], [14], [54]) :

- ✓La température.
- ✓Le pH .
- ✓La vitesse de l'air au dessus de la fosse.
- ✓La durée d'entreposage.
- ✓Le volume de lisier.
- ✓Le dimensionnement de la fosse (surface, capacité de stockage, profondeur).
- ✓Les conditions d'oxygène (formation de croûte en surface).
- ✓La régularité et les délais pour l'alimentation des fosses.

Le volume des fosses est compris entre 100 et 2500 m³ avec une moyenne de 890 m³ et leur hauteur varie entre 2,5 et 3,6 m avec une moyenne de 3,1 m ([60], [61]). A partir de ces données, on peut estimer à 287 m² la surface moyenne des fosses.

L'émission d'ammoniac semble plus faible au niveau du stockage que dans les bâtiments, elle a été estimée entre 2,1 et 2,3 g/m²/j en été et 1,2 à 2 g/m²/j en hiver [61].

3.2.1.3 A l'épandage

Un dégagement intense des gaz présents dans le lisier a lieu lors de l'épandage. Cette bouffée d'odeurs fait suite au brassage du lisier dans la tonne d'épandage et à sa projection sous forme de gouttelettes qui engendre une surface d'échange avec l'air importante. Durant les dix premières minutes, ce sont surtout les composés soufrés (dont H₂S) et les composés organiques (dont acides gras volatils) qui sont émis. La teneur en ammoniac augmente avec le temps [6]. L'effet de rémanence lié au dégagement des composés azotés et des acides gras volatils dure pendant au moins 24 heures.

3.2.2 Paramètres à maîtriser

Aux vues du paragraphe précédent traitant de la gestion du lisier en porcherie, le tableau 24 présente les paramètres importants à maîtriser ou au minimum à mesurer lors de la partie vieillissement des essais pour avoir un protocole le plus répétable possible.

Paramètre	Contrôle	Mesure	Remarque
Température	X		Entre 15 et 25°C Salle régulée en température
pH		X	Suivi dans le temps car influence les volatilisations de composés odorants
Vitesse de gaz	X		Inférieure à 0,4 m/s
Composition du lisier		X	A déterminer par analyses dans un laboratoire et/ou par kits de terrains
Volume de lisier	X		0,5 L minimum
Condition d'oxygène	X		Contrôler le flux d'air pendant le vieillissement
Surface	X		
Durée de la maturation	X		Tenir compte des préconisations des fabricants de produits

Tableau 24. Paramètres importants à maîtriser ou mesurer pendant la partie vieillissement du protocole

Il est donc nécessaire de déterminer les valeurs des paramètres à contrôler afin de définir le protocole et de dimensionner les réacteurs pour l'étape de vieillissement. La figure 37 présente un schéma reprenant les principaux paramètres à maîtriser lors de cette étape. Le flux d'air utilisé permet de maintenir des conditions aérobies en surface du réacteur. En effet, dans les bâtiments, le lisier est parcouru en surface par des flux d'air ce qui engendre des conditions aérobies en surface et anaérobies au fond.

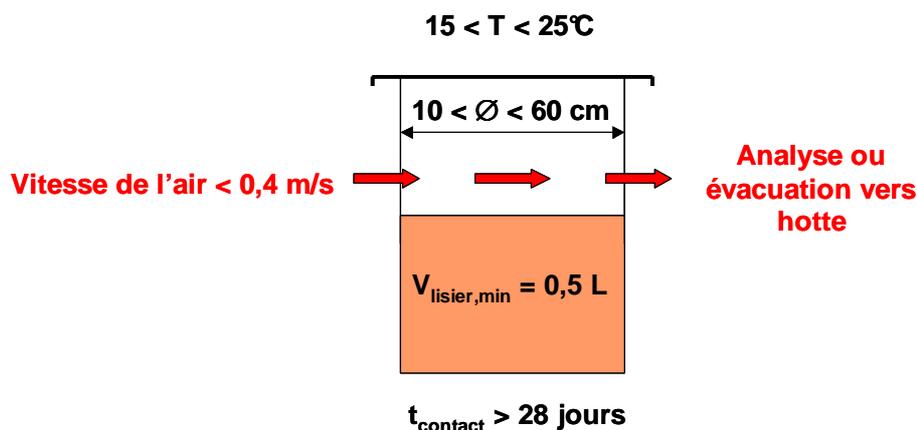


Figure 37. Schéma du réacteur et des paramètres importants pour la partie vieillissement du protocole

L'étude des données de la littérature a permis de définir les grandes lignes du dimensionnement du réacteur pour le vieillissement du lisier. Cependant, certaines données sont très variables, notamment en ce qui concerne les émissions d'hydrogène sulfuré. Par conséquent, une phase de test sur du lisier sera nécessaire afin de déterminer les influences de tous ces paramètres sur l'émission des composés odorants et d'optimiser le dimensionnement du réacteur.

Des questions se posent également sur l'ajout régulier de lisier pendant le vieillissement. En effet, cela permettrait de simuler l'arrivée régulière des fèces dans les préfosse des bâtiments. Cette alternative semble intéressante mais pose des problèmes logistiques pour s'approvisionner régulièrement en lisier. La phase de test sur lisier permettra également de déterminer si une telle démarche se révèle plus pertinente que l'ajout du volume de lisier en une seule fois.

3.3 Évaluation de l'efficacité

Les performances des produits commerciaux réducteurs et/ou neutralisants d'odeurs seront évaluées après la période de vieillissement du lisier. Les produits seront ajoutés à la matrice odorante avant vieillissement sauf pour ceux qui ne sont préconisés que pour l'épandage. Dans leurs cas, ils le seront juste avant le passage sur le banc d'essai.

Le principe de l'évaluation de l'efficacité est de faire passer un flux d'air plus ou moins important afin de favoriser l'émission des composés odorants. Les émissions issues des lisiers traités seront alors comparées avec celles de lisiers témoins ayant subi le même processus de vieillissement.

Le banc d'essai de brumisation sera alors adapté pour les essais sur les produits à ajouter au lisier. Les mêmes moyens analytiques (baie d'analyse) que pour la partie brumisation seront utilisés.

4. CONCLUSION

L'utilisation de lisier naturel comme matrice pour les essais entraîne des difficultés logistiques et techniques. Par conséquent, une phase expérimentale sur le lisier pour déterminer le dimensionnement des réacteurs et les paramètres à maîtriser se révèle nécessaire. Cependant, à partir des informations disponibles, il est d'ores et déjà possible de définir une stratégie pour la réalisation des essais. La figure 38 du présent rapport en présente, de manière schématique, les grandes étapes.

Le travail réalisé sur cette partie du projet a donc consisté en :

- l'étude et le choix de la matrice sur laquelle les essais seront réalisés,
- la détermination des points importants pour le développement de la méthode,
- l'identification des paramètres majeurs pour le dimensionnement des réacteurs et du banc d'essai,
- la détermination d'une stratégie pour le déroulement des essais.

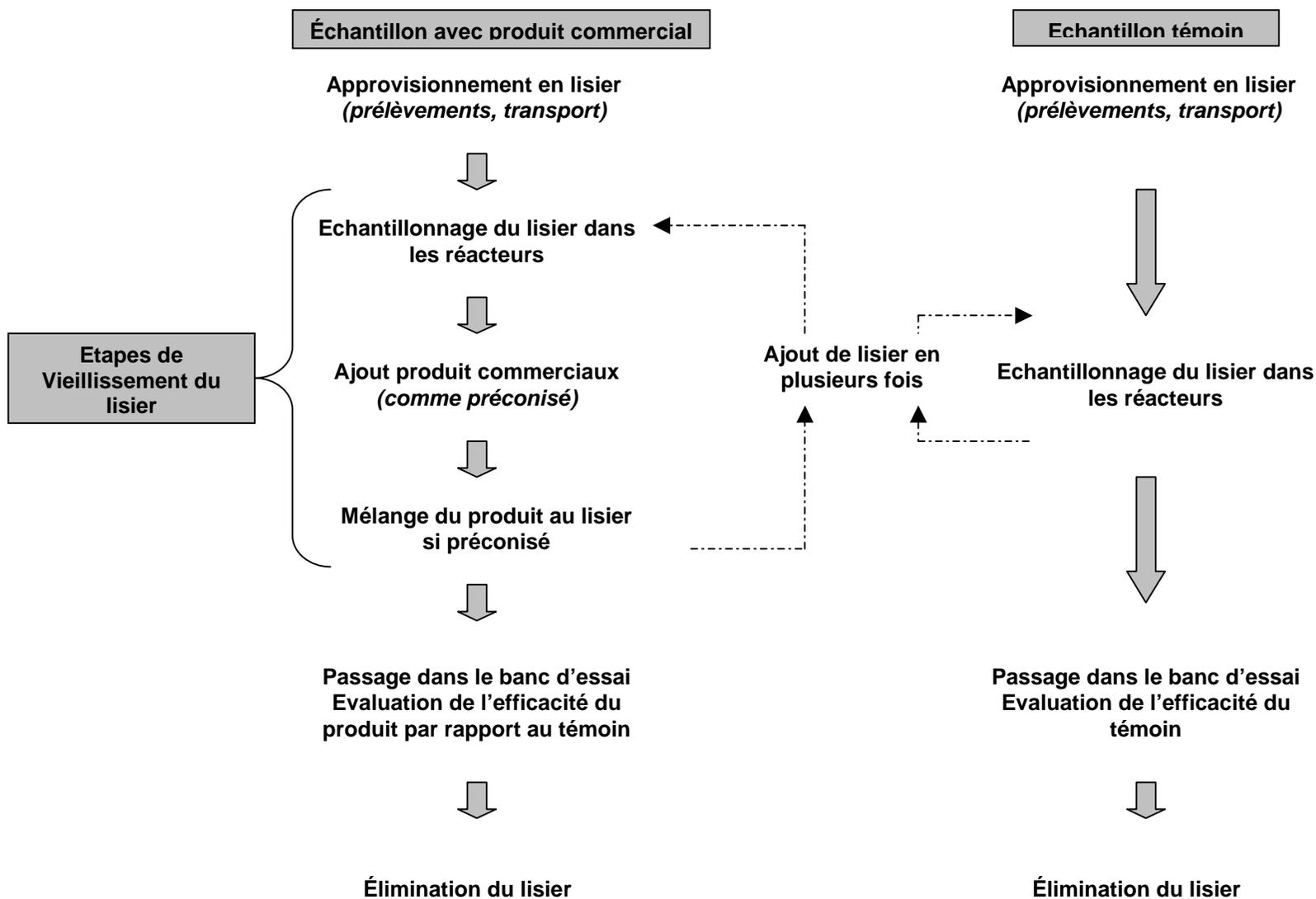


Figure 38. Schéma reprenant les grandes étapes de la stratégie définie pour la réalisation des essais sur les produits neutralisants d'odeurs à ajouter au lisier

Chapitre IV. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **DEGRÉ A., VERHÈVE D., DEBOUCHE C.**, *Emissions gazeuses en élevage porcin et modes de réduction: revue bibliographique*, Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 5 (3), 135-143. 2001.
- [2] **JONCAS R. GODBOUT S.**, *Etat de la recherche et du développement sur les concepts de bâtiments porcins réduisant les odeurs*, N°projet IRDA 140166, Avril 2002.
- [3] **FITAMANT D., GUINGAND N., LAPLANCHE A., DELZESCAUX D.**, *Etude d'un procédé de désodorisation des émissions des bâtiments par l'ozone*. Journées de la Recherche Porcine en France, 32, 67-75, 2000.
- [4] **CHOINIÈRE D.**, *Elaboration et validation d'un protocole d'évaluation des additifs visant à réduire les odeurs de lisiers de porcs*, Fédération des producteurs de porcs du Québec, Juillet 2006.
- [5] **PIGEON S.**, *Les odeurs, les comprendre pour mieux les contrôler*, Journées d'information provinciales, les odeurs et la production porcine : les solutions accessibles, Drummondville, 27 janvier 2004.
- [6] **GOY C.**, *Odeur à l'épandage de lisier - Produits chimiques de désodorisation. Stratégie de validation de formulations*, Thèse Université de Rennes 1, 1995.
- [7] **BELLI FILHO P., MARTIN G.**, *Procédé de réduction des odeurs d'un lisier stocké en fosse couverte*, Journées de la recherche porcine en France, 28, 225-230, 1996.
- [8] **MARTIN G., NEVEU C. ROBIN I., LEMASLE M., MORCEL P. BELLI P.**, *Stratégie de qualification de la nuisance olfactive lors de l'épandage du lisier de porc*, Journées de la recherche porcine en France, 25, 273-276, 1993.
- [9] **FOULDS C., POULIOT F.**, *Les odeurs en production porcine : le tour de la question*, Porc Québec, Octobre 2003.
- [10] **LNE**, rapport d'essai, Dossier G120115, 1996.
- [11] **GUINGAND N., BOULESTREAU A.L., JUIN S., MAUPERTUIS F.**, *Utilisation d'additifs en porcherie : Effet sur l'émission d'odeurs et d'ammoniac en engraissement*, TechniPorc vol 27, n°2, 2004.
- [12] **GUINGAND N., VEYRIER T.**, *Effet d'un additif sur l'émission d'odeurs en engraissement en condition d'élevage*, TechniPorc vol 27 n°4, 2004.
- [13] **NICOLAS J., COBUT P.**, *Etude de l'effet des produits neutralisants de l'odeur dans une porcherie*, Rapport final d'Etude Filière Porcine Wallonne, Université de Liège, 2006.
- [14] **MASSÉ D., CROTEAU F., MASSE L., LAVOIE J.**, *Evaluation de l'impact des additifs de lisier sur l'exposition des travailleurs et l'atténuation des odeurs*, rapport d'étude de la Fédération des producteurs de porcs du Québec, 2004.
- [15] **RAMEL M., BLOQUEL M., PAILLER A.**, *Réduction des nuisances olfactives par pulvérisation de produits de désodorisation*, Pollution atmosphérique, 166, 261-271, 2000.
- [16] **ADEME**, *Pollutions olfactives : Origine, Législation, Analyse, Traitement*, Editions Dunod, Paris, 2005.

- [17] **DECOTTIGNIES V., FILIPPI G., BRUCHET A.**, *Characterisation of odour masking agents often used in the solid waste industry for odour abatement*, Water Science and Technology, **55(5)**, 359-364, 2007.
- [18] **TURPIN-BOUZIN A.**, *Pulvérisation dans des gaz circulant à faible vitesse (transfert de matière et efficacité) - Application à l'évaluation des performances des produits dits « neutralisants d'odeurs »*, Thèse Université de Rennes 1, n°3712, 2008.
- [19] **DELERY L.**, *Analyse des données disponibles pour l'étude de l'innocuité des produits de traitement des odeurs utilisés dans les élevages*, INERIS DCR-06-45955-ERSA LDE n°21, 2006.
- [20] **ADAM K.**, *Produits de désodorisation, étude bibliographique - protocoles d'évaluation de leur efficacité*, INERIS-DRC-05-55897-AIRE n°616-Kad, 2005.
- [21] **GUINGAND N., LOISEAU D.**, *Des produits pour réduire les odeurs... Analyse descriptive des produits disponibles sur le marché*, TechniPorc vol 23 n°5, 2000.
- [22] **KI YOUN KIM, HAN JONG KO HYEON TAE KIM, YOON SHIN KIM, YOUNG MAN ROH, CHEOL MIN LEE AND CHI NYON KIM**, *Quantification of ammonia and hydrogen sulphide emitted from pig buildings in Korea*, Journal of Environmental management, **88(2)**, 195-202, 2008.
- [23] **KI YOUN KIM, HAN JONG KO HYEON TAE KIM, YOON SHIN KIM, YOUNG MAN ROH, CHEOL MIN LEE AND CHI NYON KIM**, *Odor reduction rate in the confinement pig building by spraying various additives*, Bioresource Technology, **99(17)**, 8464-8469, 2008.
- [24] **MASSABIE P., GRANIER R., GUINGAND N.**, *Incidence du système d'extraction et du débit de renouvellement d'air en porcherie d'engraissement sur les concentrations en ammoniac et les performances des animaux*, Journées de la recherche porcine en France, **31**, 139-144, 1999.
- [25] **GUINGAND N.**, *Stockage et épandage du lisier: Impact sur la qualité de l'air en porcheries et sur l'environnement*, TechniPorc vol 21 n°2, 1998.
- [26] **GUINGAND N., GRANIER R.**, *Etude de filières de désodorisation de l'air extrait de porcherie d'engraissement*, Journées de la recherche porcine, **28**, 217-224, 1996.
- [27] **KI YOUN KIM, HAN JONG KO HYEON TAE KIM, YOON SHIN KIM, YOUNG MAN ROH, CHEOL MIN LEE AND CHI NYON KIM**, *Sulfuric odorous compounds emitted from pig feeding operations*, Atmospheric Environment, **41**, 4811-4818, 2007.
- [28] **HOBBS P.J., MISSELBROOK T.H., PAIN F.P.**, *Emission Rates of Odorous Compounds from pig Slurries*, J. Sci. Food Agric., **77**, 341-348, 1998.
- [29] **ZHOU X., ZHANG Q.**, *Measurement of odour and hydrogen sulfide emissions from swine barns*, Canadian Biosystems Engineering, **45**, 6.13-6.18, 2003.
- [30] **BÉLINE F.**, *Le traitement biologique aérobie du lisier de porc : les transformations de l'azote et les émissions gazeuses polluantes*, CEMAGREF 01/0400.
- [31] **ZAHN J.A, DISPIRITO A.A, DO Y.S, BROOKS B.E, COOPER E.E, HATFIELD J.L.**, *Correlation of human olfactory responses to airborne concentrations of malodorous volatile organic compounds emitted from swine effluent*, J. Environ. Qual., **30**, 624-634, 2001.
- [32] **VALLET C.**, *Dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse - Application aux effluents porcins*, Thèse Université de Rennes 1, 2006.
- [33] **DEVOS M., PATTE F., ROUAULT J., LAFFORT P., VAN GEMERT L.J.**, *Standardized human olfactory thresholds*, IRL Press, Oxford, 1990.

- [34] **NAGATA Y.**, *Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. Odor measurement review*, Japan Ministry of the Environment, 118-127, 2003
- [35] **BEGNAUD F., PERES C., MURAT C., LEBOST J., BERDAGUÉ J.L.**, *Mise en place de nouvelles méthodes de caractérisation des atmosphères de porcherie*, Journées de la recherche porcine, 36,39-46, 2004.
- [36] **BICUDO J.R., SCHMIDT D.R, POWERS W., ZAHN J.A., TENGMAN C.L., CLANTON C.J., JACOBSON L.D.**, *Odor and VOC Emissions from Swine Manure Storages*, Odors and toxic Air Emissions 2002, Water Environment Federation, Albuquerque, 2002.
- [37] **CONN K.L., TOPP E., LAZAROVITS G.**, *Factors Influencing the Concentration of Volatile Fatty Acids, Ammonia, and Other Nutrients in Stored Liquid Pig Manure*, Journal of Environmental Quality, 36:440-447, 2007.
- [38] **WRIGHT D.W., EATON D.K., NIELSEN L.T., KUHRT F.W., KOZIEL J.A., PARKER D.B.**, *Improved, GC-Olfactometry Based, Malodor Assessment of Swine CAFOs Utilizing Novel Air Sampling Technologies*, Air & Waste Management Association Symposium Minneapolis, MN, June 21-24, 2005.
- [39] **KAI P., SCHÄFER A.**, *Identification of Key Odour Components in Pig House Air using Hyphenated Gas Chromatography Olfactometry*, Agricultural Engineering International: The GIRC Journal of Scientific Research and Development Manuscript BC04006 Vol. VI, 2004.
- [40] **OEHL L.L., KEENER K.M., BOTTCHE R.W., MUNILLA R.D., CONNELLY K.M.**, *Characterization of Odor Components from Swine Housing Dust Using Gas Chromatography*, Applied Engineering in Agriculture, 17(5),659-661,2001.
- [41] **ROUSTAN M.**, *Transfert gaz-liquide dans les procédés de traitement des effluents gazeux*. Tech.& Doc. Lavoisier, 2003.
- [42] **KHAN I., BRIMBLECOMBE P., CLEGG S.L.**, *Solubilities of pyruvic acid and the lower (C₁-C₆) carboxylic acids. Experimental determination of equilibrium vapour pressures above pure aqueous and salt solutions*, J. Atmos. Chem., **22**, 285-302, 1995.
- [43] **MEYLAN W.M., HOWARD H.P.**, *Bond contribution method for estimating Henry's law constants*, Environ. Toxicol. Chem., 10 , 1283–1291, 1991.
- [44] **PRZYJAZNY A., JANICKI W., CHRZAWSKI W., STASZEWSKI R.**, *Headspace gas chromatographic determination of distribution coefficients of selected organosulphur compounds and their dependence on some parameters*, J. Chromatogr., 280, 249-260, 1983.
- [45] **BEGNAUD F., PERES C., MURAT C., LEBOST J., BERDAGUÉ J.L.**, *Mise en place de nouvelles méthodes de caractérisation des atmosphères de porcherie*, Journées de la recherche porcine, 36,39-46, 2004.
- [46] **BICUDO J.R., SCHMIDT D.R, POWERS W., ZAHN J.A., TENGMAN C.L., CLANTON C.J., JACOBSON L.D.**, *Odor and VOC Emissions from Swine Manure Storages*, Odors and toxic Air Emissions 2002, Water Environment Federation, Albuquerque, 2002.
- [47] **CONN K.L., TOPP E., LAZAROVITS G.**, *Factors Influencing the Concentration of Volatile Fatty Acids, Ammonia, and Other Nutrients in Stored Liquid Pig Manure*, Journal of Environmental Quality, 36:440-447, 2007.
- [48] **WRIGHT D.W., EATON D.K., NIELSEN L.T., KUHRT F.W., KOZIEL J.A., PARKER D.B.**, *Improved, GC-Olfactometry Based, Malodor Assessment of Swine CAFOs*

- Utilizing Novel Air Sampling Technologies*, Air & Waste Management Association Symposium Minneapolis, MN, June 21-24, 2005.
- [49] **KAI P., SCHÄFER A.**, *Identification of Key Odour Components in Pig House Air using Hyphenated Gas Chromatography Olfactometry*, Agricultural Engineering International: The GIRC Journal of Scientific Research and Development Manuscript BC04006 Vol. VI, 2004.
- [50] **ROY C., TALBOT G., MASSÉ D., BEAULIEU C.**, *Les microorganismes responsables des odeurs dans le lisier de porc*, Porc Quebec, 59-60, Avril 2008.
- [51] **ZHU J.**, *A review of microbiology in swine manure odor control*, Agriculture, Ecosystems and Environment, 78, 93-106, 2000.
- [52] **DABERT P., BRUGERE H., PEU P., KEROUREDAN M., POURCHER A.M., DELGENES J.P., GODON J.J.**, *Suivi de la communauté microbienne d'un lisier de porc le long d'une filière d'élevage, approches moléculaire et culturale*, Journées de la recherche porcine, 36, 77-82, 2004.
- [53] **LEVASSEUR P.**, *Composition des lisiers de porc, facteurs de variation et méthodes d'évaluation*, TechniPorc, vol 21, n°3, 19-25, 1998.
- [54] **LEVASSEUR P.**, *Facteurs de variation du niveau des rejets et du volume de lisier produit par le porc*, TechniPorc, vol 21, n°5, 19-29, 1998.
- [55] **LEVASSEUR P.**, *Composition et volume de lisier produit par le porc - Données bibliographiques*, TechniPorc, vol 21, n°4, 17-24, 1998.
- [56] **GUINGAND N.**, *Influence de la vidange des préfosses sur l'émission d'ammoniac et d'odeurs par les porcheries d'engraissement - Résultats préliminaires*, Journées de la recherche porcine en France, 32, 83-88, 2000.
- [57] **BARTOLOMEU D., MASSABIE P.**, *Système centralisé d'extraction d'air : bilan technique*, Techniporc, vol.29, n°1,13-18, 2006.
- [58] **GUINGAND N., BOULESTREAU A.L., JUIN S., MAUPERTUIS F.**, *Utilisation d'additifs en porcherie : Effet sur l'émission d'odeurs et d'ammoniac en engraissement*, TechniPorc, vol 27, n°2, 25-32, 2004.
- [59] **CHOINIÈRE D.**, *Élaboration et validation d'un protocole d'évaluation des additifs visant à réduire les odeurs de lisiers de porcs*, Fédération des producteurs de porcs du Québec, Juillet 2006
- [60] **CHARLES M., LEVASSEUR P.**, *Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des lisiers de porcs : enquête en élevage*, TechniPorc, vol 27, n°6, 29-31, 2004.
- [61] **GUINGAND N.**, *Émission d'ammoniac liée au stockage de lisier de porcs: résultats de laboratoire et de terrain*, Journées de la Recherche Porcine, 34, 161-166, 2002.

Chapitre V. ANNEXES

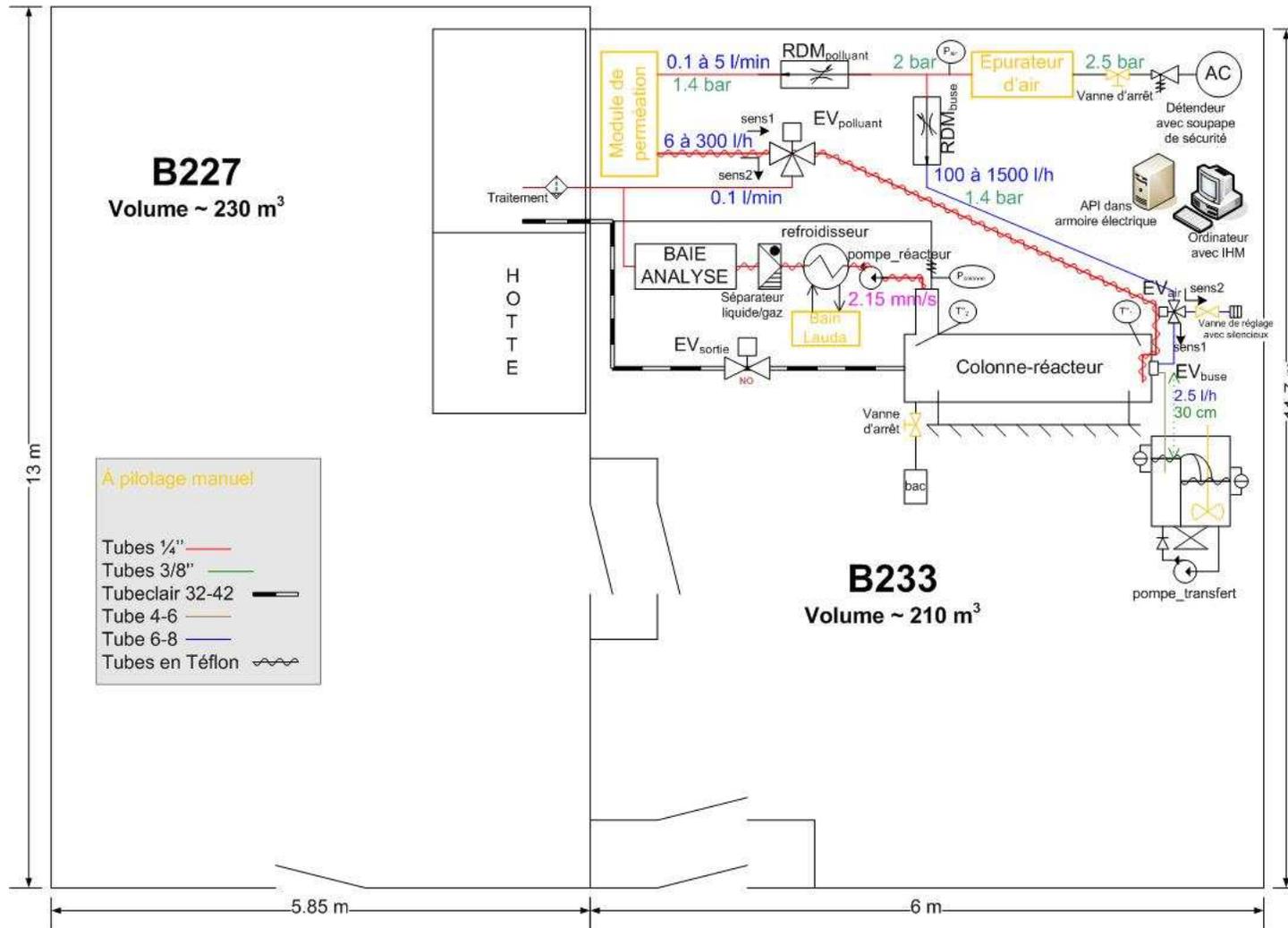
Annexe 1. Composés détectés dans les émissions gazeuses d'élevages porcins

Famille	Composé	[1] ^b	[2] ^b	[6] ^e	[7] ^s	[13] ^b	[16] ^b	[28] ^b	[31] ^b	[32] ^b	[40] ^b	[45] ^b	[46] ^s	[47] ^s	[48] ^b	[49] ^b	Occurrence(/15)	
Soufrés	Diméthylsulfure		X	X		X			X			X		X			6	
	Diméthyldisulfure		X	X		X			X	X		X						7
	Diméthyltrisulfure					X						X						3
	Diméthyltetrasulfure											X						2
Phénols	Phénol	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X			11	
	p-crésol	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X			X	X	13
	Ethyl-phénol							X	X	X		X	X			X		7
Amine	Triméthylamine									X					X		2	
Cétone	3-hydroxy-butan-2-one					X											1	
Aromatique	1,3-diméthylbenzène					X											1	
	Toluène					X											1	
Aliphatique	Propylcyclopropane					X											1	
Alcool	Butan-2-ol					X			X								2	
	Pentan-1-ol					X											1	
	Butan-1-ol					X											1	
Acide carboxylique	Acide propionique		X		X			X	X	X	X		X	X		X	9	
	Acide hexanoïque			X		X			X					X			4	

Famille	Composé	[1] ^b	[2] ^b	[6] ^e	[7] ^s	[13] ^b	[16] ^b	[28] ^b	[31] ^b	[32] ^b	[40] ^b	[45] ^b	[46] ^s	[47] ^s	[48] ^b	[49] ^b	Occurrence(/15)
	Acide butyrique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	14
	Acide iso-butyrique								X	X	X					X	4
	Acide acétique	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			13
	Acide valérique	X				X	X	X	X	X	X	X		X			9
	Acide iso-valérique			X	X				X	X	X	X		X	X		8
Indole	Scatole (3-méthylindole)	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	12
	Indole	X	X				X	X	X	X	X	X	X	X		X	11
Hydrazine	Propylhydrazine					X											1
Aldéhyde	Acétaldéhyde	X					X			X							3
	butyraldéhyde	X					X			X							3
	Valéraldéhyde	X					X										2
	Hexanal			X		X	X										3

^b : bâtiment, ^s : stockage, ^e : épandage

Annexe 2. : Schéma complet du banc d'essai de brumisation



Annexe 3. Effet de la température sur l'efficacité du transfert de matière

Lors de la brumisation, un phénomène d'absorption des molécules gazeuses de composé dans le liquide a lieu.

L'efficacité du traitement peut alors s'exprimer par l'équation 1 :

$$Eff = \frac{C_{G,e} - C_{G,s}}{C_{G,e}} \quad \text{Équation 1}$$

$C_{G,e}$ et $C_{G,s}$: Concentration en composé odorant dans la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie du réacteur (mol.m^{-3}).

L'efficacité peut également être exprimée en fonction de la quantité de composé transférée N (équation 2)

$$Eff = \frac{N}{U_G S C_{G,e}} \quad \text{Équation 2}$$

Avec :

- N : Quantité d'ammoniac transférée (mol.s^{-1})
- U_G : Vitesse superficielle de gaz (m.s^{-1})
- S : Section du pilote (m^2)

Or, la quantité de composé transférée dans les gouttes dépend du coefficient global de transfert coté liquide K_L (équation 3)

$$N = K_L a V (\overline{C_L^E} - C_L) \quad \text{Équation 3}$$

Avec :

- K_L : Coefficient global de transfert côté liquide (m.s^{-1})
- a : Aire interfaciale d'échange par unité de volume de réacteur ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
- V : Volume du réacteur (m^3)
- $\overline{C_L^E}$: Concentration en composé dans la phase liquide à l'équilibre avec la phase gazeuse (mol.m^{-3}),
- C_L : Concentration en composé dans la phase liquide (mol.m^{-3}).

La température intervient dans les termes K_L et $\overline{C_L^E}$ par l'intermédiaire de la constante de Henry et des coefficients de diffusion dans les phases gazeuse et liquide.

1. Effet de la température sur K_L :

Pour connaître les effets de la température sur le coefficient global de transfert côté liquide K_L , il est nécessaire de s'intéresser aux variations des coefficients de transfert de film k_L et k_G ainsi qu'à la localisation de la résistance au transfert de matière.

Des relations existent entre ces paramètres (équation 4, 5 et 6).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H.k_G} \quad \text{Équation 4}$$

$$k_G = \frac{D_G}{\delta_G} \quad \text{Équation 5}$$

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad \text{Équation 6}$$

Avec :

- k_G : Coefficient de transfert de film côté gaz ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).
- k_L : Coefficient de transfert de film côté liquide ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).
- H constante de Henry du composé en $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.
- δ_G : Épaisseur du film côté gaz (m).
- δ_L : Épaisseur du film côté liquide (m).
- D_G : Coefficient de diffusion du composé dans la phase gazeuse ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).
- D_L : Coefficient de diffusion du composé dans la phase liquide ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Pour connaître les effets de la température sur le coefficient global de transfert côté liquide K_L , il est nécessaire de s'intéresser aux variations des coefficients de transfert de film k_L et k_G ainsi qu'à la localisation de la résistance au transfert de matière.

Si la résistance au transfert est localisée dans le film liquide, k_L sera petit et K_L sera peu différent de k_L , si au contraire, la résistance au transfert de matière est localisée dans la phase gazeuse, K_L pourra être considéré égal à k_G .

Prenons les valeurs de k_L et k_G obtenues par TURPIN-BOUZIN (2008) [18] dans les conditions les plus proches de celles de fonctionnement du pilote LNE :

Pilote LNE : $Q_L = 2,5 \text{ L/h}$, $Q_G = 1,3 \text{ m}^3/\text{h}$, $L/G = 1,5$

Pilote ENSCR : $Q_L = 9 \text{ L/h}$, $Q_G = 5 \text{ m}^3/\text{h}$, $L/G = 1,4$

Polluant	$H\cdot k_G$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$E k_L$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Localisation de la résistance	Expression de K_L
Ammoniac	$4,6\cdot 10^{-7}$	$7,9\cdot 10^{-6}$	similaire des deux côtés	$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H\cdot k_G}$
Hydrogène sulfuré	$3,0\cdot 10^{-4}$	$7,9\cdot 10^{-6}$	côté liquide	$K_L = k_L$
Acide butyrique	$6,9\cdot 10^{-9}$	$7,9\cdot 10^{-6}$	côté gazeux	$K_L = k_G$
p-crésol	$3,0\cdot 10^{-8}$	$3,8\cdot 10^{-6}$	côté gazeux	$K_L = k_G$
Diméthylsulfure	$3,7\cdot 10^{-5}$	$7,9\cdot 10^{-6}$	similaire des deux côtés	$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H\cdot k_G}$

Tableau 25. Localisation de la résistance au transfert de matière pour les composés odorants étudiés

Il est observé dans le tableau 1 que selon les composés, la résistance au transfert de matière va être localisée à des endroits différents.

Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, comme $K_L = k_L$ seule la température du liquide sera importante, une modification de celle de gaz n'entraînera pas de modification au niveau du transfert de matière. De manière similaire, pour l'acide butyrique et le para-crésol, c'est la température du liquide qui n'influencera pas l'absorption. Concernant l'ammoniac et le diméthylsulfure, la température des deux fluides sera un paramètre important.

2. Effet de la température sur C_L^E :

La concentration en composé dans la phase liquide à l'équilibre avec la phase gazeuse peut être déterminée à partir de l'équation 7.

$$P = H.C_L^E \quad \text{Équation 7}$$

Avec :

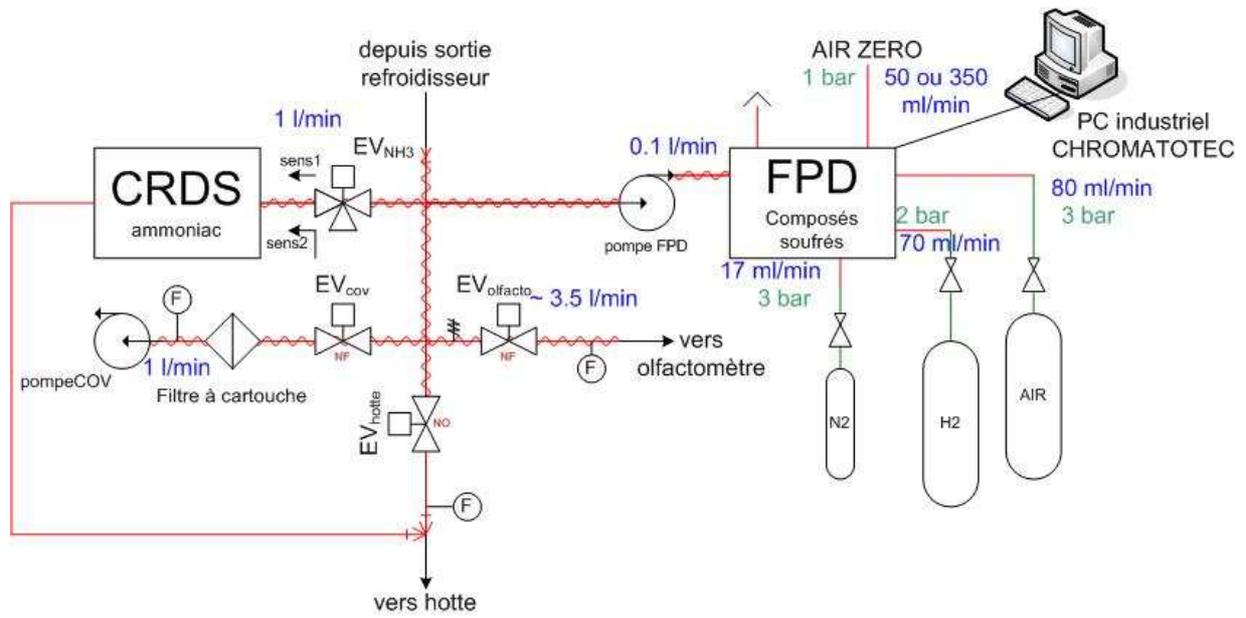
- P: Pression partielle du composé dans la phase gaz (Pa)

A partir de la loi des gaz parfaits, on obtient l'équation 8.

$$C_L^E = \frac{C_G RT}{H} \quad \text{Équation 8}$$

Ce paramètre va donc dépendre directement de la température mais aussi par la constante de Henry. Or il semble que moins le composé est soluble dans l'eau, plus l'influence de la température sur le rapport $\frac{T}{H}$ est importante. Ainsi, C_L^E dépendra de la température dans le cas de l'hydrogène sulfuré alors que pour l'ammoniac la température aura une influence très faible.

Annexe 4. : Schéma de la baie d'analyse



Annexe 5. Méthodes analyses olfactométriques

1. Mesure de la concentration d'odeur de l'échantillon

La caractérisation d'un échantillon odorant est réalisée par la mesure du facteur de dilution au seuil de détection, dont la valeur donne directement accès à la **concentration d'odeur du gaz**.

Un jury de nez sélectionné et qualifié évalue le facteur de dilution moyen $\bar{Z}_{ITE,pan}$ qu'il faut appliquer à l'échantillon pour atteindre la valeur de la concentration d'odeur au seuil de détection du jury ($c_{od\ seuil}$), par définition égale à $1\ uo_E.m^{-3}$. Cette valeur correspond au facteur de dilution auquel l'échantillon odorant a une probabilité de 50 % d'être détecté par la population.

La valeur de la concentration d'odeur de l'échantillon odorant analysé $c_{od\ éch.}$, est donnée par la relation :

$$c_{od\ éch.} (uo_E.m^{-3}) = c_{od\ seuil} * \bar{Z}_{ITE,pan} = 1\ uo_E.m^{-3} * \bar{Z}_{ITE,pan}$$

L'analyse des échantillons sera réalisée selon la norme NF EN 13725¹.

2. Mesure de l'intensité odorante de l'échantillon

Le protocole de mesures d'intensités odorantes est conforme au texte de la norme NF X 43-103². Cette méthode, appelée méthode des équivalences olfactives, consiste à situer l'intensité odorante de l'échantillon par rapport à une échelle de référence au n-butanol (cf. tableau 1) :

Tableau 1 : échelle de référence des solutions de n-butanol dans l'eau.

Codeur	faible		moyen		fort		très fort		
Concentration de n-butanol dans l'eau (vol/vol)	9.10 ⁻⁶	à	5,7.10 ⁻⁵	à	3,6.10 ⁻⁴	à	2,3.10 ⁻³	à	1,4.10 ⁻²

3. Évaluation du caractère/valeur hédonique de l'échantillon

La mesure du caractère hédonique d'une odeur est basée sur la norme VDI 3882³. La valeur hédonique est une valeur relative à la perception d'une odeur (d'extrêmement désagréable à extrêmement agréable). L'échelle hédonique comprend une évaluation qui va de -4 (extrêmement désagréable), en passant par 0 (neutre) jusqu'à +4 (extrêmement agréable).

4. Indice de gêne olfactive / Indice

Le calcul de l'INO est basé sur la formule de Köster :

$$INO_{(\%)} = 100 \times \frac{0 \times N_0 + 0 \times N_1 + 25 \times N_2 + 50 \times N_3 + 75 \times N_4 + 100 \times N_5}{N_{tot}}$$

Avec :

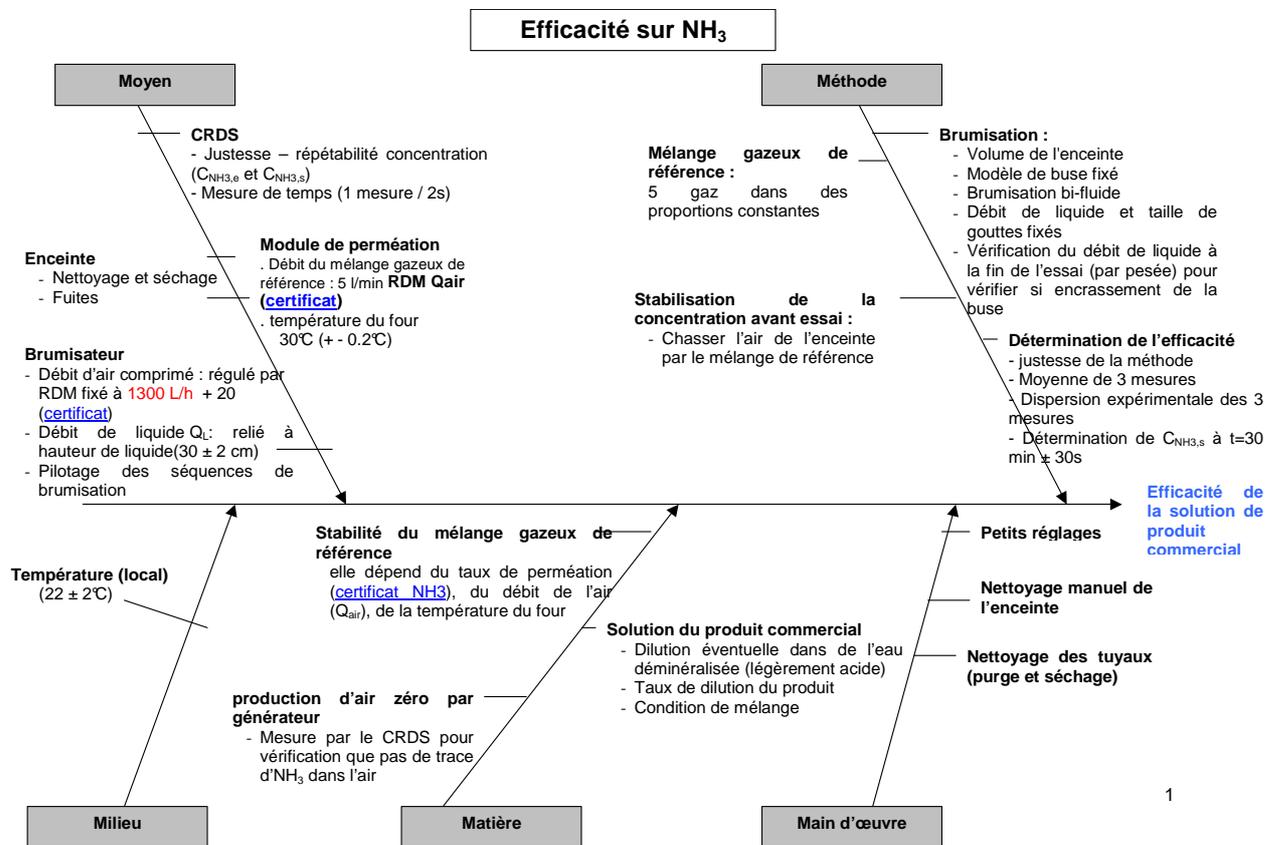
- N_0 le nombre de personnes ne détectant pas d'odeur
- N_1 le nombre de personnes déclarant ne pas être gêné
- N_2 le nombre de personnes déclarant être peu gêné
- N_3 le nombre de personnes déclarant être gêné
- N_4 le nombre de personnes déclarant être très gêné
- N_5 le nombre de personnes déclarant être extrêmement gêné
- N_{tot} le nombre de personnes participant à la caractérisation

Il faut cependant considérer que la valeur de l'INO indiquée pour chacun des échantillons analysés dans cette étude est purement informative et estimative.

En effet, cet indice n'est basé que sur les réponses des personnes ayant participé à la mesure de la concentration d'odeur de l'échantillon. Ce faible nombre n'est pas suffisant pour prétendre à une représentativité correcte du niveau de gêne et du caractère hédonique des échantillons.

Annexe 6. Détermination des incertitudes

1. Incertitude sur la mesure du NH₃



Objectif

Déterminer l'efficacité d'une solution commerciale à dilution fixée, neutralisant d'odeur selon les prescriptions du fabricant (la dilution est effectuée avec de l'eau déminéralisée) appliqué par brumisation. Après agitation, la solution est homogène. L'essai est effectué dans une salle climatisée, mais les températures de la solution liquide et du mélange gazeux de référence ne sont pas fixées. La concentration en NH₃ dans le mélange gazeux de référence (les composés gazeux sont mélangés dans de l'air) est mesurée en dynamique avant passage dans le banc d'essai, et après 30 minutes de brumisation séquentielle (cycles de 10 s de brumisation suivi de 20 s d'arrêt).

NH₃ est généré par la technique de perméation (diffusion à taux constant de la substance à travers une membrane maintenue en température dans un four) ; la concentration d'entrée en NH₃ est de 24000 ppb, celle de sortie (qui dépend du traitement) peut descendre jusqu'à 1000 ppb.

L'efficacité de brumisation est la variation relative de la concentration calculée sur la base de la moyenne de 3 répétitions.

Mesurande

Efficacité d'une solution commerciale de produit neutralisant d'odeur appliqué par brumisation sur un mélange gazeux de référence dans des conditions opératoires fixées (modèle de buse fixé, débit de liquide Q_L = 2,75 ± 0,25 L/h, débit d'air dans la buse Q_{air-buse} =

1300 L/h, débit d'air utilisé pour générer le gaz de référence $Q_{air} = 5$ L/min, durée de brumisation = 30 minutes) exprimée par la variation relative de concentration en NH_3 du mélange gazeux de référence mesurée 3 fois et moyennée. Le mesurande est obtenu par :

$$Eff = \frac{C_{e,NH_3} - C_{s,NH_3}}{C_{e,NH_3}}$$

Avec :

- C_{e,NH_3} Concentration avant brumisation (ppb)
- C_{s,NH_3} Concentration après brumisation (ppb)

Analyse des sources d'erreurs et d'incertitude

Cette analyse est synthétisée dans le diagramme des 5 M. Comme les nombreux paramètres de l'essai ont été fixés, le facteur d'incertitude prépondérant est l'instrument de mesure des concentrations.

Néanmoins, l'échange liquide-gaz et l'écoulement des fluides dans le pilote peuvent induire une dispersion non négligeable des 3 mesures.

Pour tenir compte de cette éventuelle dispersion des 3 mesures, un terme global de dispersion des résultats est ajouté au modèle de mesure :

$$Eff = 1 - \frac{C_{s,NH_3}}{C_{e,NH_3}} + H_{EFF}$$

Quantification des sources d'incertitude

Concentration en entrée (avant brumisation)

La concentration est mesurée par le CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy). Elle est d'environ 18 mg/m^3 (24000 ppb).

L'instrument de mesure a été sélectionné en raison de ses très bonnes performances métrologiques.

L'erreur de justesse sur le rapport des concentrations en entrée et en sortie ($C_{s,NH_3}/C_{e,NH_3}$) est négligeable (il est supposé que ces erreurs sont très proches en valeurs relatives).

L'erreur de fidélité a été estimée par la mesure en continu durant 4000 secondes d'une concentration proche de la concentration en entrée de 26000 ppb. L'amplitude des mesures représente environ 1,6 %, soit un écart-type de 0,9 % en supposant une loi uniforme. En comparaison, la résolution estimée à 100 ppb est négligée.

Note : la concentration d'entrée peut également être calculée par le rapport du taux de perméation de la cartouche d'ammoniac et du débit d'air :

$$C_{e,NH_3} = \frac{Txp}{Q_{air}}$$

Au démarrage de la méthode, il a été effectué une comparaison entre cette concentration calculée et la mesure avec le CRDS pour s'assurer de l'homogénéité du dispositif.

Concentration en sortie (après brumisation) C_{s,NH_3}

Comme la concentration en entrée, la concentration en sortie est mesurée avec le CRDS. Cette concentration se situe entre 260 ppb (efficacité de 99 %) et 5200 ppb (efficacité de 80 %). La fidélité est estimée à 1,6 % en 2 écarts-types (loi uniforme).

Incertitude du rapport des concentrations

Dans ce paragraphe, l'incertitude des concentrations en entrée et en sortie est propagée au rapport des concentrations.

Dans le cas où la grandeur de sortie est obtenue par le rapport des grandeurs d'entrée, les incertitudes se propagent en valeur relative.

Comme les mesures des 2 concentrations sont indépendantes, l'incertitude-type du rapport des concentrations est : $\text{racine}(2) * \text{sfidélité} = 1.414 * 0,9 \% = 1.27 \% \text{ arrondie à } 1,3 \%$.

En supposant une loi normale ($k = 2$), l'incertitude de la mesure est 2,6 %.

Répétabilité de la mesure d'efficacité

Elle est estimée par l'écart type expérimental s_{exp} des trois mesures. Néanmoins, cet écart-type s_{exp} inclut la fidélité de la mesure.

Pour ne pas comptabiliser 2 fois la fidélité, il est décidé de comparer s_{exp} exprimé en valeur relative avec l'écart type de fidélité $s_{\text{fidélité}}$:

cas 1 : s_{exp} est supérieur à $s_{\text{fidélité}}$

considérer seulement l'écart-type expérimental s_{exp}

cas 2 : s_{exp} est inférieur à $s_{\text{fidélité}}$

considérer seulement $s_{\text{fidélité}} = 1.3 \%$

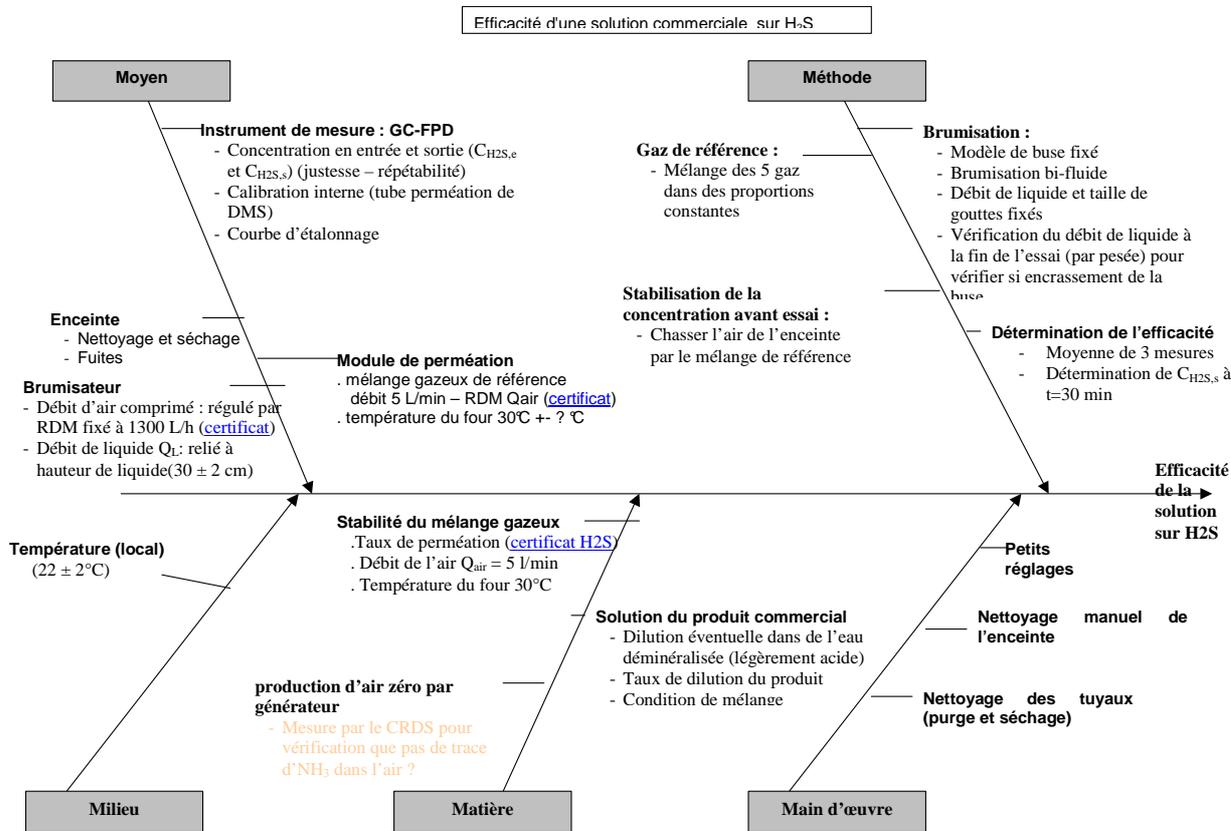
Comme le résultat est la moyenne de 3 mesures, l'écart-type choisi, s_{exp} ou $s_{\text{fidélité}}$, est divisé par $\text{racine}(3)$.

L'incertitude élargie est l'incertitude-type multipliée par le facteur d'élargissement $k = 2$ (loi normale).

Exemple

	Exemple	Efficacité de 99 %		
	Centrée	C sortie	Rapport	Efficacité
valeur	26000	230	0.00884	0.991
incertitude relative	0.90%	0.90%	1.3%	1.3%
écart-type exp				1.40% > 1.3% fidélité
écart-type moyenne				0.808 %
incertitude élargie ($k = 2$)				1.61 %
Résultat final	Efficacité :	99.0 % ± 1.6 % (ou 0.990 ± 0.016)		

2. Incertitude sur la mesure du H₂S



Objectif

Déterminer l'efficacité d'une solution commerciale à dilution fixée neutralisant d'odeur selon les prescriptions du fabricant (si une dilution du produit doit être effectuée avant utilisation, utiliser de l'eau déminéralisée) appliquée par brumisation. Après agitation, la solution est homogène. L'essai est effectué dans une salle climatisée, mais les températures de la solution liquide et du mélange gazeux de référence ne sont pas fixées. La concentration en H₂S dans le mélange gazeux de référence (les composés gazeux sont mélangés dans de l'air dans des proportions constantes) est mesurée avant passage dans le banc d'essai, et après 30 minutes de brumisation séquentielle (cycles de 10 s de brumisation suivi de 20 s d'arrêt).

H₂S est généré par la technique de perméation (diffusion à taux constant de la substance à travers une membrane maintenue en température dans un four) ; la concentration d'entrée en H₂S est de 5 mg/m³, celle de sortie (qui dépend du traitement) peut descendre jusqu'à 0,5 mg/m³.

L'efficacité de brumisation est la variation relative de la concentration calculée sur la base de la moyenne de 3 répétitions.

Mesurande

Efficacité d'une solution de produit commercial neutralisant d'odeur appliquée par brumisation sur un mélange gazeux de référence dans des conditions opératoires fixées (modèle de buse fixé, débit de liquide Q_L = 2,75 ± 0,25 L/h, débit d'air dans la buse Q_{air-buse} = 1300 L/h, débit d'air utilisé pour générer le gaz de référence Q_{air} = 5 L/min) exprimée

par la variation relative de concentration en H₂S du mélange gazeux de référence mesurée trois fois et moyennée. Le mesurande est obtenue par :

$$Eff = \frac{C_{e,H_2S} - C_{s,H_2S}}{C_{e,H_2S}}$$

Avec :

- C_{e,H_2S} Concentration avant brumisation (mg/m³)
- C_{s,H_2S} Concentration après brumisation (mg/m³)

Analyse des sources d'erreurs et d'incertitude

Cette analyse est synthétisée dans le diagramme des 5M. Comme les nombreux paramètres de l'essai ont été fixés, le facteur d'incertitude prépondérant est l'instrument de mesure des concentrations.

Néanmoins, l'écoulement des fluides dans le pilote peut induire une dispersion non négligeable des 3 mesures.

Pour tenir compte de cette éventuelle dispersion des 3 mesures, un terme global de dispersion des résultats est ajouté au modèle de mesure :

$$Eff = 1 - \frac{C_{s,H_2S}}{C_{e,H_2S}} + H_{EFF}$$

Instrument de mesure

La concentration est mesurée avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur FPD (GC-FPD). Le GC-FPD comprend un étalon interne (appelé DMS).

Le suivi de l'appareil est réalisé ainsi :

- l'appareil est étalonné tous les 2 mois avec le tube de perméation H₂S,
- l'étalon interne DMS est redéterminé au début de chaque journée d'essai. La BS = AireDMS/CDMS doit être comprise entre 75000 et 150000.

L'appareil calcule la concentration avec l'expression suivante :

$$C_{s,H_2S} = A \left(\frac{(AireH_2S + AO)}{\left(\frac{AireDMS}{C_{DMS}} \right)} \right)^p + RO = A \left(\frac{(AireH_2S + AO)}{BS} \right)^p + RO \text{ (mg / m}^3\text{)}$$

Avec :

- Aire H₂S : aire associée à la concentration mesurée (unité d'aire)
- AO : aire de correction = 1 (unité d'aire)
- RO : constante de correction généralement égale à 0 (mg/m³)
- A et p : constantes déterminées lors de l'étalonnage par exemple : A=2,25, p=0,54 (sans unité de mesure)

En pratique, la concentration est lue en mg/m³ sur l'appareil (soit environ 5 mg/m³).

Incertitude du rapport des concentrations

Justesse de la mesure

L'erreur de justesse de l'appareil est estimée par le résidu entre la concentration étalon et la concentration modélisée par la fonction d'étalonnage. Ce résidu varie avec le niveau de la concentration mesurée.

L'étude de ces valeurs a permis d'estimer une incertitude de justesse sur le rapport des concentrations et sur l'efficacité de 2 %. En supposant une loi uniforme, l'incertitude-type est de 1,16 %.

La dérive de l'appareil a été calculée sur 2 étalonnages ; cette dérive est inférieure voire du même ordre que l'erreur de modélisation. Elle est supposée incluse dans l'incertitude calculée précédemment.

Répétabilité de la mesure

L'écart-type de répétabilité déterminée lors de l'étalonnage est au maximum d'environ 1,1%.

Cette estimation de l'écart-type de répétabilité inclus la résolution.

Répétabilité de la mesure d'efficacité

Elle est estimée par l'écart-type expérimental s_{exp} des 3 mesures. Néanmoins, cet écart-type s_{exp} inclus la fidélité de la mesure.

Pour ne pas comptabiliser 2 fois la fidélité, il est décidé de comparer l'écart-type expérimental exprimé en valeur relative avec l'écart-type de fidélité :

-cas 1 : l'écart-type expérimental est supérieur à l'écart-type de fidélité

considérer seulement l'écart-type expérimental s_{exp}

-cas 2 : l'écart-type expérimental est inférieur à l'écart-type de fidélité

considérer seulement la fidélité $s_{fidélité} = 1,1\%$

Incertitude de l'efficacité moyenne

Elle est obtenue en sommant l'incertitude due à la justesse et l'incertitude de répétabilité de la mesure d'efficacité :

$$u = \text{racine}(u_j^2 + s_{exp}^2 / 3)$$

$$U = 2 * u$$

Exemple

Justesse - Dérive (en %)	1.15
Répétabilité ou s_{exp} (en %)	5 s_{exp} expérimental
Répétabilité / racine(3) (en %)	2.89
total quadratique (en %)	3.11
U (k = 2)	6.2
Résultat final	
Efficacité %	60.8
Incertitude associée %	3.8

Annexe 7. Fiches résultats produits commerciaux

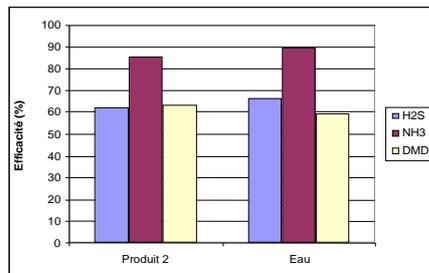
Produit n°1																					
Taux de dilution	1%																				
Observation et commentaires	pH solution = 6,2																				
Efficacité au niveau physico-chimique																					
<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="3">Produit</th> <th colspan="3">Abatement après 30 minutes(%)</th> </tr> <tr> <th colspan="2">Majeurs</th> <th>Mineurs</th> </tr> <tr> <th>NH₃</th> <th>H₂S</th> <th>DMDS</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Produit</td> <td>87,3 ± 1.7</td> <td>67,7 ± 4.0</td> <td>62</td> </tr> <tr> <td>Référence eau</td> <td>92,6 ± 1.9</td> <td>66,6 ± 4.0</td> <td>59.4</td> </tr> </tbody> </table>		Produit	Abatement après 30 minutes(%)			Majeurs		Mineurs	NH ₃	H ₂ S	DMDS	Produit	87,3 ± 1.7	67,7 ± 4.0	62	Référence eau	92,6 ± 1.9	66,6 ± 4.0	59.4		
Produit	Abatement après 30 minutes(%)																				
	Majeurs		Mineurs																		
	NH ₃	H ₂ S	DMDS																		
Produit	87,3 ± 1.7	67,7 ± 4.0	62																		
Référence eau	92,6 ± 1.9	66,6 ± 4.0	59.4																		
<p><i>Comparaison des efficacités obtenues avec le produit et l'eau</i></p>																					
Efficacité au niveau olfactif																					
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentration d'odeur (UOE/m3)</th> <th>Intensité de l'odeur</th> <th>Caractère hédonique</th> <th>Intensité odorante</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Entrée</td> <td>2450 ± 735</td> <td>Forte</td> <td>-4</td> <td>64</td> </tr> <tr> <td>Sortie</td> <td>1200 ± 480</td> <td>Forte</td> <td>0.5</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>Sortie eau</td> <td>350 ± 140</td> <td>Forte</td> <td>-1.7</td> <td>38</td> </tr> </tbody> </table>			Concentration d'odeur (UOE/m3)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante	Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64	Sortie	1200 ± 480	Forte	0.5	30	Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38
	Concentration d'odeur (UOE/m3)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante																	
Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64																	
Sortie	1200 ± 480	Forte	0.5	30																	
Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38																	
<p><i>Comparaison des concentrations d'odeurs avant et après traitement avec le produit et l'eau</i></p>																					
<p><i>Comparaison des caractères hédoniques avant et après traitement avec le produit et l'eau</i></p>																					
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><i>Description de l'odeur avant traitement</i></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><i>Description de l'odeur après traitement avec le produit</i></p> </div> </div>																					
Conclusions																					
<p>Le produit ne présente pas d'efficacité significative de réduction de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré ou du diméthylsulfure</p> <p>Le produit permet de diminuer légèrement la concentration d'odeur, mais moins qu'avec de l'eau.</p> <p>La concentration d'odeur supérieure à celle de l'eau après traitement est due à l'ajout d'une autre odeur (produit d'entretien agrume) qui permet toutefois d'améliorer le caractère hédonique.</p>																					

Produit n°2

Taux de dilution 1%
 Observation et commentaires pH solution = 7,7

Efficacité au niveau physico-chimique

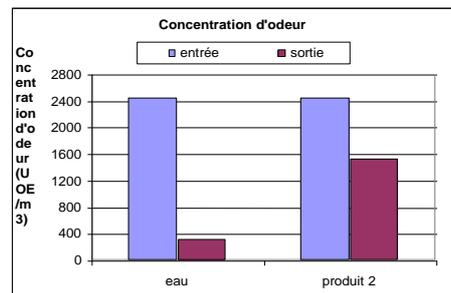
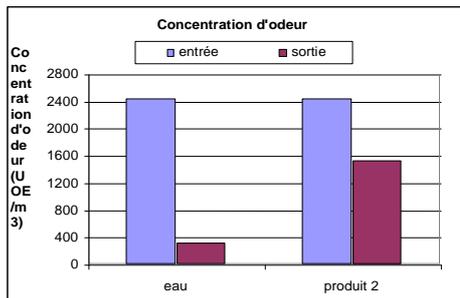
Produit	Abattement après 30 minutes(%)		
	Majeurs		Mineurs
	NH ₃	H ₂ S	DMDS
Produit	85,4 ± 1,7	62,1 ± 3,7	63.2
Référence eau	92,6 ± 1,9	66,6 ± 4,0	59.4



Comparaison des efficacités obtenues avec le produit et l'eau

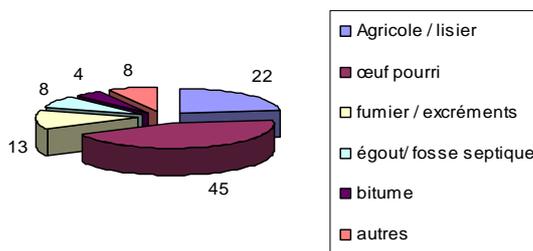
Efficacité au niveau olfactif

	Concentration d'odeur (UOE/m ³)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante
Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64
Sortie	1530 ± 612	Forte	-0.8	24
Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38

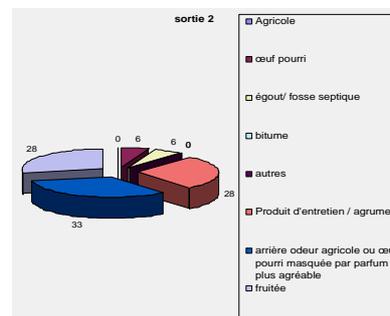


Comparaison des concentrations d'odeurs avant et après traitement avec le produit et l'eau

Comparaison des caractères hédoniques avant et après traitement avec le produit et l'eau



Description de l'odeur avant traitement



Description de l'odeur après traitement avec le produit

Conclusions

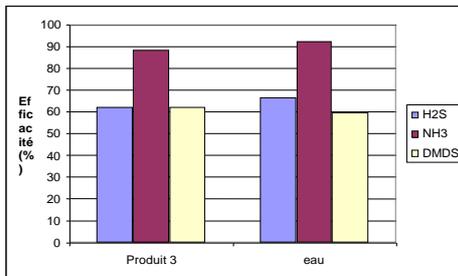
Le produit ne présente pas d'efficacité significative de réduction de l'hydrogène sulfuré et du DMDS.
 Il semble cependant moins efficace que l'eau sur l'ammoniac
 Le produit permet de diminuer légèrement la concentration d'odeur, mais moins qu'avec de l'eau
 La concentration d'odeur supérieure à celle de l'eau après traitement est due à l'ajout d'une autre odeur (produit d'entretien agrume) qui permet toutefois d'améliorer légèrement le caractère hédonique
 On note cependant qu'une arrière odeur désagréable subsi

Produit n°3

Taux de dilution 1%
 Observation et commentaires pH solution = 7,3

Efficacité au niveau physico-chimique

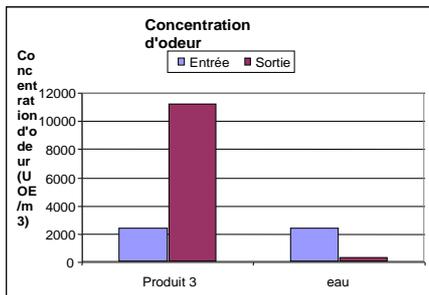
Produit	Abatement après 30 minutes(%)		
	Majeurs		Mineurs
	NH ₃	H ₂ S	DMDS
Produit	90,4 ± 1.8	62,1 ± 3.7	62.0
Référence eau	92,6 ± 1.9	66,6 ± 4.0	59.4



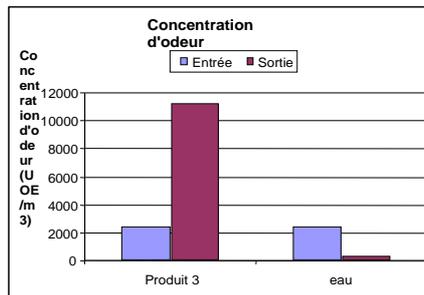
Comparaison des efficacités obtenues avec le produit et l'eau

Efficacité au niveau olfactif

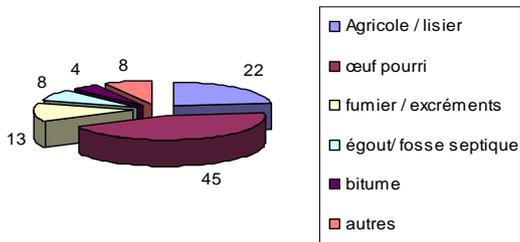
	Concentration d'odeur (UOE/m ³)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante
Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64
Sortie	11270 ± 4500	Forte	0.2	34
Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38



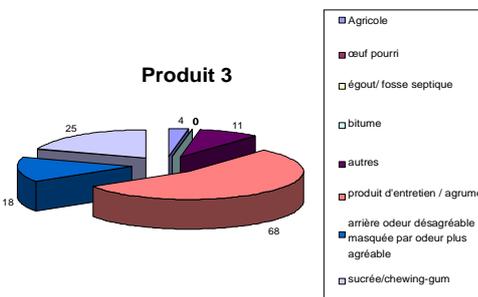
Comparaison des concentrations d'odeurs avant et après traitement avec le produit et l'eau



Comparaison des caractères hédoniques avant et après traitement avec le produit et l'eau



Description de l'odeur avant traitement



Description de l'odeur après traitement avec le produit

Conclusions

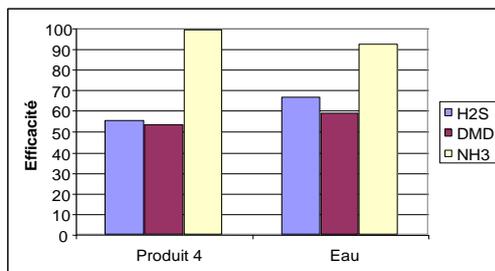
Le produit ne présente pas d'efficacité significative de réduction de l'ammoniac, de l'hydrogène sulfuré ou du diméthylsulfure
 Le produit induit une forte augmentation de la concentration d'odeur
 Cette augmentation est due à l'ajout d'une autre odeur (sucrée, chewing-gum) qui permet toutefois d'améliorer légèrement le caractère hédonique

Produit n°4

Taux de dilution 1%
 Observation et commentaires pH solution = 7,3

Efficacité au niveau physico-chimique

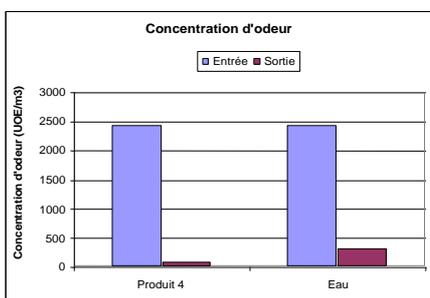
	Abatement après 30 minutes(%)		
	Majeurs		Mineurs
	NH ₃	H ₂ S	DMS
Produit	99,2 ± 2.0	55,4 ± 3.3	53.6
Référence eau	92,6 ± 1.9	66,6 ± 4.0	59.4



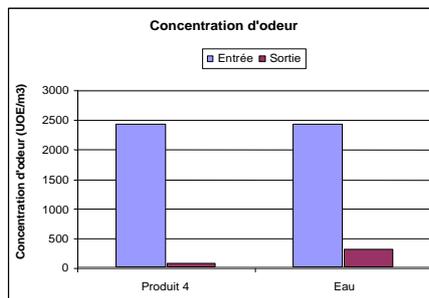
Comparaison des efficacités obtenues avec le produit et l'eau

Efficacité au niveau olfactif

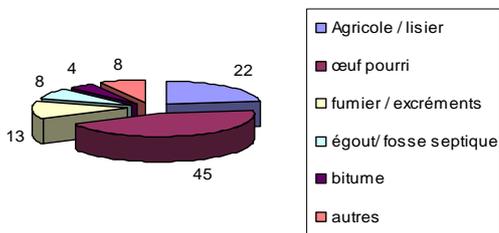
	Concentration d'odeur (UOE/m3)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante
Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64
Sortie	100 ± 40	Forte	-0.9	28
Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38



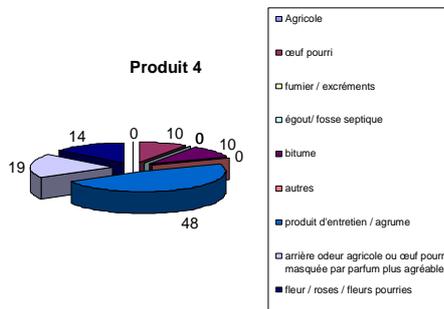
Comparaison des concentrations d'odeurs avant et après traitement avec le produit et l'eau



Comparaison des caractères hédoniques avant et après traitement avec le produit et l'eau



Description de l'odeur avant traitement



Description de l'odeur après traitement avec le produit

Conclusions

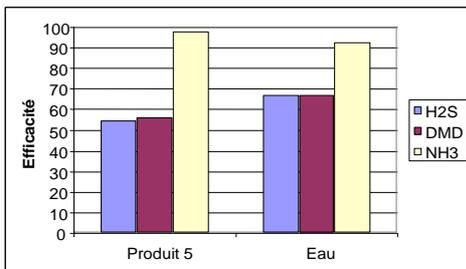
Le produit réduit significativement ammoniac (99%) et plus efficacement que l'eau
 Le produit est moins efficace que l'eau sur le hydrogène sulfuré et le diméthylsulfure
 Le produit permet de diminuer significativement la concentration d'odeur, du même ordre que le traitement à l'eau
 Le caractère hédonique reste cependant inférieur à 0
 La description de l'odeur après traitement montre que l'on arrive encore à sentir une partie de l'odeur d'origine

Produit n°5

Taux de dilution 1%
 Observation et commentaires pH solution = 3,2

Efficacité au niveau physico-chimique

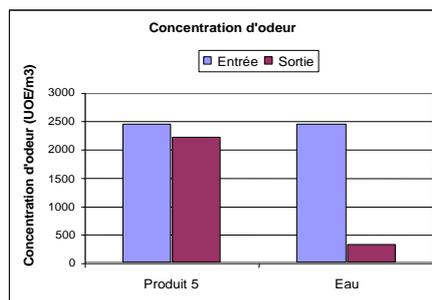
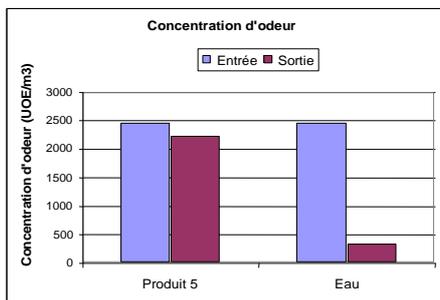
	Abattement après 30 minutes(%)		
	Majeurs		Mineurs
	NH ₃	H ₂ S	DMDS
Produit	97,5 ± 2.0	54,6 ± 3.3	55.7
Référence eau	92,6 ± 1.9	66,6 ± 4.0	59.4



Comparaison des efficacités obtenues avec le produit et l'eau

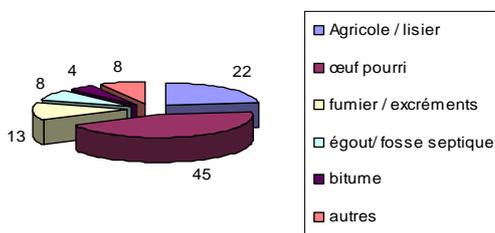
Efficacité au niveau olfactif

	Concentration d'odeur (UOE/m ³)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante
Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64
Sortie	2235 ± 894	Forte	0.2	27
Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38

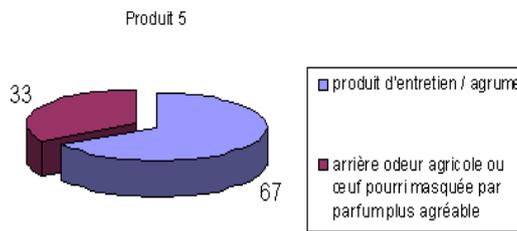


Comparaison des concentrations d'odeurs avant et après traitement avec le produit et l'eau

Comparaison des caractères hédoniques avant et après traitement avec le produit et l'eau



Description de l'odeur avant traitement



Description de l'odeur après traitement avec le produit

Conclusions

Le produit réduit significativement l'ammoniac (99%) et plus efficacement que l'eau
 L'efficacité est moindre sur l'hydrogène sulfuré et le diméthylsulfure
 Le produit ne permet pas de diminuer significativement la concentration d'odeur, même si le caractère hédonique est plus agréable
 On note toutefois que l'odeur de départ est toujours présente en fond

Produit n°6																					
Taux de dilution	1%																				
Observation et commentaires	pH solution = 10,3																				
Efficacité au niveau physico-chimique																					
Abattement après 30 minutes(%)																					
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th colspan="2">Majeurs</th> <th>Mineurs</th> </tr> <tr> <th></th> <th>NH₃</th> <th>H₂S</th> <th>DMDS</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Produit</td> <td>82,7 ± 1.7</td> <td>83,4 ± 5.0</td> <td>52.7</td> </tr> <tr> <td>Référence eau</td> <td>92,6 ± 1.9</td> <td>66,6 ± 4.0</td> <td>59.4</td> </tr> </tbody> </table>		Majeurs		Mineurs		NH ₃	H ₂ S	DMDS	Produit	82,7 ± 1.7	83,4 ± 5.0	52.7	Référence eau	92,6 ± 1.9	66,6 ± 4.0	59.4				
	Majeurs		Mineurs																		
	NH ₃	H ₂ S	DMDS																		
Produit	82,7 ± 1.7	83,4 ± 5.0	52.7																		
Référence eau	92,6 ± 1.9	66,6 ± 4.0	59.4																		
<i>Comparaison des efficacités obtenues avec le produit et l'eau</i>																					
Efficacité au niveau olfactif																					
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Concentration d'odeur (UOE/m³)</th> <th>Intensité de l'odeur</th> <th>Caractère hédonique</th> <th>Intensité odorante</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Entrée</td> <td>2450 ± 735</td> <td>Forte</td> <td>-4</td> <td>64</td> </tr> <tr> <td>Sortie</td> <td>800 ± 320</td> <td>Forte</td> <td>1.7</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>Sortie eau</td> <td>350 ± 140</td> <td>Forte</td> <td>-1.7</td> <td>38</td> </tr> </tbody> </table>		Concentration d'odeur (UOE/m ³)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante	Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64	Sortie	800 ± 320	Forte	1.7	14	Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38
	Concentration d'odeur (UOE/m ³)	Intensité de l'odeur	Caractère hédonique	Intensité odorante																	
Entrée	2450 ± 735	Forte	-4	64																	
Sortie	800 ± 320	Forte	1.7	14																	
Sortie eau	350 ± 140	Forte	-1.7	38																	
<i>Comparaison des concentrations d'odeurs avant et après traitement avec le produit et l'eau</i>																					
<i>Comparaison des caractères hédoniques avant et après traitement avec le produit et l'eau</i>																					
<i>Description de l'odeur avant traitement</i>																					
<i>Description de l'odeur après traitement avec le produit</i>																					
Conclusions																					
Le produit est plus efficace que l'eau concernant la réduction de l'hydrogène sulfuré.																					
Cependant, il élimine moins bien l'ammoniac et le diméthylsulfure que l'eau.																					
Le produit ne permet pas de diminuer de manière significative la concentration d'odeur.																					
Le caractère hédonique est plus agréable après traitement avec le produit.																					
Il n'y a plus de perception d'odeur désagréable dans l'odeur finale après traitement avec le produit.																					