



Les gaz nocifs des égouts, Synthèse bibliographique

Philippe Namour

► To cite this version:

Philippe Namour. Les gaz nocifs des égouts, Synthèse bibliographique. [Rapport de recherche] INRAE. 2022. hal-03629460

HAL Id: hal-03629460

<https://hal.science/hal-03629460v1>

Submitted on 4 Apr 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Les gaz nocifs des égouts

Synthèse bibliographique

Philippe NAMOUR



Projet NoGas

Livrable n°1

Les gaz nocifs des égouts

CETTE SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE (*Les gaz nocifs des égouts*) constitue le livrable n°1 du projet NoGas : *Élimination des gaz toxiques et corrosifs produits en réseau d'assainissement urbain à l'aide de solutions naturelles*. Financé par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse grâce à l'accord cadre de recherche AERMC – SFR OTHU 2019/2024.

Chef de projet NoGas

Pierre Buffière (DEEP, INSA de Lyon)

Équipe de recherche membre de l'OTHU impliqués et correspondant scientifique de l'équipe

- INSA-Lyon, Deep : **Pierre Buffière**, Gislain Lipeme Kouyi, Hassen Benbelkacem
- INRAE-Lyon, Riverly : **Philippe Namour**
- ISA UMR 5280 : **Laure Wiest**

Autres partenaires

- HYDREKA – ENOVEO : **Jean-Michel Monier**, Olivier Sibourg
- Métropole de Lyon : **Samuel Lacaille**, Claire Gibello

Thème de rattachement OTHU – Programme de recherche

Thème D : Impacts environnementaux et sanitaires des systèmes urbains de gestion de l'eau : Production de connaissances sur ces impacts (e.g. impact de l'H₂S sur le personnel et le patrimoine).

Thème F : Métrologie : méthodes, outils et innovations pour la mesure et le suivi (ex : capteurs passifs, dispositifs d'alerte et d'évaluation des performances des technologies de traitement d'H₂S).

Thème H : Gestion patrimoniale des réseaux d'assainissement (ex : corrosion des canalisations à cause de l'H₂S) et des dispositifs de gestion des eaux pluviales à la source.

Axe de rattachement au sein de l'accord cadre AGENCE DE L'EAU RMC /OTHU

Axe 2 : Comment mieux mesurer pour évaluer la qualité des RUTP et leurs impacts

Sous axe 2.c : Méthodes et indicateurs pour évaluer les impacts sanitaires des systèmes d'assainissement (ex : problème H₂S) : mise au point de dispositifs de mesure pour l'alerte, mise au point des écotechnologies pour réduire ces impacts sanitaires (ici la production et la dispersion de l'H₂S en réseau).



Table des matières

1	Gaz d'égout, une menace sous la ville	1
1.1	Egout, facteur de progrès	1
1.2	Egout, surcharge hydraulique des RUTP	2
1.3	Egout, producteur de gaz nocifs	2
1.4	Egout, structure fragile	4
1.5	Egout, patrimoine menacé	4
2	Nature et propriétés des gaz d'égout	5
2.1	Hydrogène : H_2	5
2.2	Méthane : CH_4	5
2.3	Ammoniac : NH_3	6
2.4	Monoxyde de carbone : CO	6
2.5	Phosphane : PH_3	7
2.6	Sulfure d'hydrogène : H_2S	7
2.7	Dioxyde de carbone : CO_2	7
2.8	Oxyde nitreux : N_2O	8
2.9	Composés Organiques Volatils (VOC) & Composés Soufrés Volatils (CSV)	8
3	Impacts sanitaires des gaz d'égout	11
3.1	Gazo-transmetteurs	11
3.2	Toxicité des gaz d'égout	12
3.3	Impacts sociaux	16
4	Formation des gaz en égout	17
4.1	Réactions d'oxydo-réduction	17
4.2	Cycle redox du carbone	20
4.3	Cycle de l'azote	25
4.4	Cycles du fer et du manganèse	29
4.5	Cycle redox du soufre	32
4.6	Cycle du phosphore	36
4.7	Intrication des cycles biogéochimiques	37
5	Bio-corrosion	39
5.1	Sulfo-oxydation bactérienne	39
5.2	Bio-corrosion des bétons	39
5.3	Corrosion des métaux	41
6	Leviers de contrôle des gaz d'égout	43
6.1	Cohérence fonctionnelle des écosystèmes	43
6.2	Notion d'ambiance redox	43
6.3	Solutions fondées sur la Nature (SfN)	44
6.4	Leviers de contrôle biogéochimiques des gaz	45
6.5	Niveaux de contrôle des gaz	49
7	Mesures préventives	51
7.1	Modifier l'hydraulicité	51
7.2	Abaisser la température des eaux usées	52
7.3	Utiliser des biocides	53
7.4	Gérer les conditions redox du milieu	55
7.5	Améliorer la résistance à la bio-corrosion	58
8	Mesures curatives	63
8.1	Piéger dans l'eau usée : dosage chimique	63
8.2	Éliminer les gaz du ciel gazeux	67
8.3	Oxyder les gaz	75
9	Conclusion	85
10	Références citées	87

Résumé

CETTE SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE traite des "gaz d'égout" émis par les systèmes d'assainissement, c'est-à-dire essentiellement des gaz suivants : H_2 , CH_4 , NH_3 , CO , PH_3 , H_2S , CO_2 et N_2O ; et de composés organiques volatils (COV et CSV). Polluants naturels nocifs quand leur concentration dépasse un certain seuil, ces gaz, malgré des risques reconnus, restent encore relativement peu étudiés par rapport aux autres polluants atmosphériques (NO_x ou $PM_{2,5}$).

L'essor du tout-à-l'égout à partir du milieu du 19^{ème} siècle, est facteur d'avancée sociale et de modernité incontestable, permettant une vie saine dans des villes de plus en plus grandes et densément peuplées. Toutefois, les égouts sont des équipements fragiles et leur pérennité soulève des interrogations. En effet, sous l'effet du changement mondial, et notamment du réchauffement climatique facteur d'événements météorologiques extrêmes alternant pluies violentes (Rejets Urbains de Temps de Pluie) et sécheresses sévères, la pression sur des égouts vieillissant s'accroît. De plus les égouts se dégradent sous l'action de processus biochimiques internes, producteurs de gaz délétères et corrosifs pouvant conduire à l'effondrement de sections entières. Résultat d'un investissement séculaire et formant un patrimoine estimé à 6% du PIB, leur reconstruction n'est pas finançable actuellement et leur coût de réhabilitation annuel est $\approx 10\%$ du coût de collecte et traitement des eaux usées, soit 1,2 Md€ en France.

Les égouts abritent des processus naturels de biodégradation de la MO émetteurs des gaz (§ 2, p. 5). Ainsi, les égouts parisiens sont les seconds contributeurs en CH_4 de la ville (1/3 des émissions). Ces gaz menacent la santé des citoyens et en premier lieu celle des égoutiers. En effet si CO et H_2S sont naturellement produits par le corps humain et ont une action métaboliques reconnue en tant que gazo-transmetteurs, le dépassement de seuils entraîne vite des effets toxiques, voire létaux. Car les gaz d'égout sont : irritants (NH_3 et PH_3) ; asphyxiants (H_2 , CO_2 , CH_4) ; explosifs : H_2 , PH_3 , H_2S , CH_4 ; et à effet de serre : CH_4 , N_2O , CO_2 . Ce sont donc des émissions loin d'être anodines (§ 3, p. 11).

Une maîtrise de la production de gaz demande une connaissance approfondie des processus à l'origine de leur formation. Ces gaz sont tous la fraction gazeuse de grands cycles biogéochimiques : cycles du carbone (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) ; de l'azote (NH_3 et N_2O) ; du soufre H_2S et du phosphore (PH_3). Tous résultent de la respiration microbienne et des processus redox associés (§ 4, p. 17). Cette section 4, la plus longue du rapport, est nécessaire. Car c'est dans la compréhension des réactions biogéochimiques que réside les clés du contrôle de la production des gaz en égout. Elle permet d'identifier des voies possibles de maîtrise de cette production. Les mécanismes de la bio-corrosion sont spécifiquement décrits section 5, page 39.

La section 6 (p. 43) passe en revue les différents leviers de contrôle de production et d'émission des gaz d'égout, afin de définir des mesures préventives (§ 7, p. 51), visant à éviter la formation de gaz indésirables, et des mesures curatives (§ 8, p. 63) visant à éliminer les gaz produits avant leurs actions néfastes sur les infrastructures. Pour chaque mesure, ce rapport s'attache à analyser les avantages et inconvénients.

Enfin la conclusion (§ 9, p. 95), propose les deux plus important paramètres à maîtriser :

- a) Potentiel redox. Un redox $E_h > 100$ mV diminue la production de gaz réduits (H_2S , NH_3 et CH_4) ;
- b) Température. Une baisse de $10^\circ C$ divise par 3 l'activité métabolique ($Q_{10} \approx 3$) productrice de gaz nocifs.

Mais plus globalement, la stratégie haussmannienne (adduction d'eau-imperméabilisation des sols-évacuation par égout) semble atteindre ses limites, aussi la gestion de l'eau en ville est sûrement à repenser dans sa globalité.

Abréviations utilisées

ΔG°	Variation d'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre)	MIDND	Mâchefers d'Incineration de Déchets Non Dangereux
ADN	Acide Désoxyribonucléique	MIOM	Mâchefers d'Incineration d'Ordures Ménagères
ADP	Adénosine Diphosphate	MMO	Méthane Mono-Oxygénase
AGV	Acide Gras Volatil	MO	Matière Organique
AMPc	Adénosine MonoPhosphate cyclique	MOB	Methane Oxidizing Bacteria
AOA	<i>Archaea</i> oxydantes de l'ammonium	MOF	Metal-Organic Frameworks (cages métallo-organiques)
AOB	Ammonia-Oxidizing Bacteria	MOS	Oxyde Métallique Semi-conducteur
ATE	Accepteur Terminal d'Electron	NAD ⁺	Nicotinamide Adénine Dinucléotide (forme oxydée)
ATEX	Atmosphère Explosive	NADH	Nicotinamide Adénine Dinucléotide (forme réduite)
ATP	Adénosine Triphosphate	NDIR	Infrarouges Non Dispersifs
BSR	Bactéries Sulfato-Réductrices	NOB	Bactéries Oxydantes du Nitrite
CAG	Charbon Actif Granulaire	NOx	Oxydes d'azote : NO, NO ₂ , N ₂ O, N ₂ O ₄ et N ₂ O ₃
CLP	Classification Labelling & Packaging (UE)	NP	Nanoparticule
CMS	Carbon Molecular Sieve (tamis moléculaire en carbone)	NR-FeOx	NO ₃ -Reducing Fe ²⁺ -Oxidizing bacteria
BRF	Bois Raméaux Fragmentés	NR-SOB	NO ₃ -Reducing, Sulphide-Oxidising Bacteria
COD	Carbone Organique Dissous	OD	Oxygène Dissous
COHb	Carboxyhémoglobine	PCB	PolyChloroBiphényles
COV	Composé Organique Volatil	PCDD	PolyChloroDibenzo- <i>p</i> -Dioxines
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse	PCDF	PolyChloroDibenzo- <i>p</i> -Furanes
CSV	Composé Soufré Volatil	<i>p</i> CO ₂	Pression partielle en CO ₂
DBO ₅	Demande Biochimique en Oxygène 5 jours	PFD	Paraformaldéhyde
DCO	Demande Chimique en Oxygène	PIB	Produit Intérieur Brut
DE ₅₀	Dose efficace 50%	<i>p</i> K _a	Constante de dissociation
DEN	Dénitrification	<i>p</i> K _s	Produit de solubilité (constant d'équilibre)
DL ₅₀	Dose létale 50%	PM _x	Particule atmosphérique de Ø < x µm
DMS	Diméthyl-disulfure	ppb	partie par milliard, un milliardième (1/10 ⁹)
DNRA	Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium	ppm	partie par million, un millionième (1/10 ⁶)
DO	Déversoir d'Orages	PRG	Pouvoir de Réchauffement Global (pour les GES)
EH	Equivalent Habitant	PSB	Purple Sulphur Bacteria (bactéries sulfo-oxydantes)
EPI	Equipement de Protection Individuel	PVC	Chlorure de polyvinyle
eqCO ₂	Equivalent CO ₂ (impact climatique)	SEI	Seuil des Effets Irréversibles
ERO	Espèces Réactives de l'Oxygène (ROS)	SfN	Solution fondée sur la Nature
FADH ₂	Flavine Adénine Dinucléotide (forme réduite)	SHE	Standard Hydrogen Electrode (électrode hydrogène)
G€	Mille Milliards d'euros	SIA	Secondary Inorganic Aerosol
Ga	Giga année (milliard d'années)	SOB	Sulphide-Oxidizing Bacteria (bactéries sulfo-oxydantes)
GES	Gaz à Effet de Serre	SRB	Sulphate-Reducing Bacteria (cf. BSR)
GMPC	Guanosine monophosphate cyclique	STEP	Stations d'Epuration des Eaux Usées
GPRS	General Packet Radio Service	TRL	Technology Readiness Level
GSH	forme réduite du glutathion	UE	Union Européenne
GTP	Guanosine Triphosphate	UV	Ultra-Violet
GWP	Global warming potential	VLE	Valeur Limite d'Exposition
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique	VME	Valeur (limite) Moyenne d'Exposition
IR	Rayonnement Infrarouge		
IRB	Iron reducing bacteria (Bactéries ferro-réductrices)		
IRTF	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier		
<i>K_m</i>	Constante de Michaelis-Menten		
<i>K_s</i>	Produit de solubilité		
LC ₅₀	Concentration létale 50%		
LED	Light-Emitting Diode		
LES	Limite Supérieur d'Explosion		
LIDAR	Light detection and ranging		
LIE	Limite Inferieur d'Explosion		
IoT	Internet des Objets		
Ma	Million d'années		
Md€	Milliard d'euros		
MES	Matières En Suspension		
MFC	Microbial Fuel Cell (Biopile)		
MGGA	Micro portable Greenhouse Gas Analyser		

La nappe d'air est malsaine, elle vient de l'égout. Tous les miasmes du cloaque se mêlent à la respiration de la ville ; de là cette mauvaise haleine. L'air pris au-dessus d'un fumier, ceci a été scientifiquement constaté, est plus pur que l'air pris au-dessus de Paris.
Les Misérables, VI Progrès futur
 V. Hugo 1853

1 Gaz d'égout, une menace sous la ville

LES GAZ D'ÉGOUT NE SONT PAS DE NOUVEAUX POLLUANTS GAZEUX, spécifiques de "l'Anthropocène"¹, même si le Changement Mondial (*Global Change* ex. : réchauffement climatique, croissance démographie, densification, urbanisation et hyper-consumérisme) multiplie et stimule leurs points de production. Les gaz d'égout sont des gaz tout ce qu'il y a de plus naturels, mais certains, sont particulièrement nocifs quand leur concentration dépasse un certain seuil, et polluent nos milieux urbains. Toutefois, malgré des risques reconnus, la recherche scientifique sur les émanations de gaz d'égout peine à émerger même actuellement, et elles restent encore relativement peu étudiées par rapport à d'autres émanations polluantes atmosphériques (NO_x ou PM_{2,5}). Ce retard est sans doute attribuable au peu d'attention que notre culture, encore imbibée de platonisme, attache au sens olfactif, jugé inférieur, trop proche de l'animal, de la matière (Corbin, 2001). L'art est souvent précurseur et anticipateur des expériences urbaines futures, aussi l'émergence depuis ces vingt dernières années d'un art olfactif est l'indice d'une proche réévaluation de l'olfaction. Dès à présent, des plasticiens² sortent l'art contemporain des formes artistiques traditionnelles et accordent dans leurs installations, une place centrale à l'odorat et aux odeurs qu'ils utilisent pour déclencher émotions et souvenirs. Cette réévaluation touche aussi l'archéologie comme le montre la reconstitution du paysage olfactif (*smellscape*) de dignitaires égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie d'après l'analyse des offrandes funéraires leur tombe (La Nasa *et al.*, 2022). L'odorat est une porte d'entrée relativement inexplorée vers le passé collectif, qui peut nous permettre de faire l'expérience du passé d'une manière plus émotionnelle et personnelle. Dans l'attente de cette réévaluation annoncée de l'odorat, la dévaluation culturelle actuelle de l'olfaction se reporte sur les personnes chargées de gérer nos déchets, comme s'ils en étaient responsables.

1.1 Egout, facteur de progrès

Dès le 18^{ème} siècle, transposant au fonctionnement urbain une vision mécanistique du fonctionnement du corps humain, les physiocrates prônent une économie où les richesses doivent circuler, comme le sang circule entre les différents organes. Cette conception économique de flux irrigant un organisme sera reprise par les hygiénistes dès le début du 19^{ème} siècle, qui associeront hygiène physique et hygiène morale, et concevront une représentation organiciste de "ville-machine" alimentée par des flux d'air, eau, lumière, déchets, personnes et biens, dont il s'agit d'assurer une circulation maximale.

Aussi, quand la première vague de choléra du 19^{ème} siècle³ frappe la France et particulièrement les vieux centres-villes médiévaux, là où l'eau est tirée de puits et les déchets sont rejetés dans des fosses d'aisance, ou à la rue, les autorités urbaines décident de prendre au nom de l'hygiénisme des mesures sanitaires radicales : une restructuration de l'espace urbain incluant : 1) la création de systèmes d'adduction d'eau potable ; 2) l'imperméabilisation de surfaces, par un pavage, voire un dallage, systématique afin d'isoler la ville de la souillure du sol et barrer la remontée des puanteurs et miasmes ; et 3) l'évacuation souterraine des eaux souillées (réseau d'assainissement). Cette volonté conduit à partir du milieu du-19^{ème} siècle, au développement de systèmes d'assainissement urbain avec construction de réseaux d'égouts souterrains, puis plus tard de stations d'épuration d'eaux usées (STEP). Ces réseaux se sont multipliés depuis le milieu du 19^{ème} siècle dans toutes les villes d'Europe et d'Amérique du Nord, puis dans le monde entier. La construction de réseaux d'assainissement (le "tout-à-l'égout") devient alors un marqueur social, signe de prospérité et de progrès, et facteur d'avancée sociale et de modernité. Ces conceptions hygiénistes vont permettre le développement de l'urbanisme et l'émergence de la ville industrielle. Une réussite indéniable, le taux d'urbanisation en France passant entre 1900 et 2000, de ≈40% à ≈80%, et l'espérance de vie de 45 ans

¹ Anthropocène : concept proposé par des sociologues pour désigner la période historique où les activités humaines ont une incidence quantifiable sur l'écosystème terrestre. Le début de l'Anthropocène est débattu (du début du Néolithique à la Hiroshima), aussi faute de marqueurs géochimiques précis le terme n'est pas reconnu officiellement, ni considéré comme une période géologique.

² Voir par exemple: Sissel Tolaas (*The Smell of Fear/ The Fear of Smell*), Julie C. Fortier (*Fantosmies*), Martina Wawrzyniak (*Smell me*), Eduardo Kac (*Aromapoetry*) ou Antoine Lie (*Sécrétions Magnifiques*). Voir également les travaux des anthropologues des odeurs ou historiens des sensibilités comme Alain Corbin (*Le miasme et la jonquille*), Melanie Kiechle (*Smell Detectives*), Victoria Henshaw (*Urban Smellscapes*).

³ Pandémies de choléra touchant la France en 1832, 1846, 1863, 1881 et 1899. Cf. pour la seule épidémie de 1832 les *Mémoires d'Outre-Tombe* (R. Chateaubriand) ; *Les Misérables* (V. Hugo) ; *Le Juif errant* (E. Sue) ; et plus récemment *Le Hussard sur le toit* (J. Giono).

à 79 ans, selon l'INED⁴.

1.2 Egout, surcharge hydraulique des RUTP

Cette conception physiologique de la ville guidera toutes les politiques sanitaires urbaines, jusqu'à l'impasse actuelle du trio : adduction d'eau, imperméabilisation des sols, et évacuation souterraine (Barles, 1999). Car si l'imperméabilisation des sols bloque les exhalaisons "morbifiques" et surtout limite les borborygmes dans une ville haussmannienne où l'animal reste encore l'unique moyen de traction ; elle interrompt l'infiltration des eaux, retarde le lessivage des sols par les pluies, empêchant ainsi l'épuration des infections passées ; et elle oblige à évacuer les pluies par les égouts, créant ainsi des surcharges hydrauliques potentiellement dévastatrices pour le réseau d'assainissement. En effet l'écoulement en charge dans un égout, transforme toute variation brusque de la vitesse en une onde de choc ("coup de bélier") pouvant irrémédiablement l'endommager, car un égout n'est pas conçu pour supporter de fortes pressions internes. Pour éviter d'atteindre ces pressions dévastatrices, des soupapes hydrauliques (déversoirs d'orages ; DO) sont chargées de soulager l'égout de ses eaux excédentaires vers un milieu récepteur (généralement un cours d'eau). Ces DO sont à l'origine des rejets urbains de temps de pluie (RUTP) qui impactent sérieusement les cours d'eau récepteurs. En effet, non seulement les RUTP modifient le régime hydraulique du cours d'eau en générant des crues morphogènes déstabilisatrices des ouvrages, mais de plus, par leur action de curage des égouts, les RUTP rejettent des charges organiques importantes, nocives pour l'état chimique et écologique du cours d'eau (Namour *et al.*, 2015). L'étendue des effets nocifs est étroitement corrélée aux taux d'imperméabilisation des sols et à la proportion de surfaces urbaines connectées à l'égout. Aussi la stratégie actuelle vise à déconnecter les eaux pluviales des égouts, réservant ceux-ci uniquement aux eaux usées. Cette stratégie, si elle diminue l'impact des RUTP sur les cours d'eau, diminue aussi les débits dans l'égout qui ne recueille plus que des eaux usées concentrées en matière organique (MO) fermentescible qui, en raison de la disparition des débits de curage assurés par les RUTP, s'accumule sous forme de dépôts sédimentaires anoxiques, producteurs de gaz nocifs.

1.3 Egout, producteur de gaz nocifs

De longue date, les exhalaisons malfaisantes, issues des égouts et fosses d'aisances, sont qualifiées de méphitiques, du latin *mefitis* (puanteur sulfureuse). Nom donné dans l'Antiquité aux sources d'eau sulfureuse (*Charonea*) dans l'Apennin campanien (*Ampsactus* en Hirpinie), et à leur divinité chtonienne : *Mefitis* (Pline, *Nat. Hist.* II, 95). Ces odeurs puantes, jugées morbides, sont associées à la corruption, la maladie et la mort. En effet, avant la Révolution pastorienne, l'origine des maladies était attribuée aux miasmes (théorie miasmatique), au mauvais air (*mal'aria*), et autres exhalaisons fétides et vapeurs toxiques, vecteurs de particules (les *miasmata*) causes de maladies (Corbin, 2001). C'est d'ailleurs l'étude de ses "airs putrides" qui permit à la chimie moderne, de s'affranchir à la fin du 18^{ème} siècle de l'antique doctrine des quatre éléments (terre, air, eau & feu), et de considérer l'air, non plus comme un élément, mais comme un mélange de gaz, dont la qualité est déterminée par les proportions du mélange (cf. Volta 1778, *L'air inflammable des marais* ; Lavoisier, 1783 : *Traité élémentaire de chimie*).

De nos jours, dans nos villes, des *spiracula* exhalent toujours leur haleine fétide et pernicieuse, menaçant la santé des citadins et travailleurs exposés aux gaz d'égout. Car les systèmes d'assainissement produisent de façon tout à fait naturelle des gaz toxiques : CO, H₂S, NH₃ et PH₃ (INRS, 2009) ; explosifs : PH₃, H₂S, CH₄ (Spencer *et al.*, 2006) ; et à effet de serre : CH₄, N₂O, CO₂ (Leverenz *et al.*, 2010). Ces gaz toxiques, corrosifs aux odeurs répugnantes, proviennent des processus naturels de biodégradation de la MO. H₂S est souvent considéré comme le composé le plus problématique des gaz d'égout. En effet, à sa puanteur sulfureuse caractéristique, s'ajoute un risque sanitaire (H₂S est toxique pour l'Humain) ; et des effets corrosifs sur les équipements (H₂S s'oxyde en acide sulfurique : H₂SO₄). Mais comme nous le verrons, s'attaquer aux conditions de production de H₂S, conduit à s'attaquer à l'ensemble des gaz produits en égout.

Et, cette lutte devient urgente, car sous l'effet du changement mondial, la pression sur des réseaux d'assainissement vieillissant s'accroît de façon alarmante : la population augmente et se concentre dans les villes, générant un volume croissant d'eau usée ; le changement climatique induit une augmentation des températures, propice à l'accélération de la biodégradation de MO fermentescibles et à la production de gaz. A cela s'ajoute une modification du régime pluvieux entraînant une diminution des débits d'eau en réseau (Nations unies, 2010). Ainsi, si le réseau de distribution de gaz est la principale source de CH₄ émis par Paris (63% des 190 t/an), le réseau d'assainissement parisien vient en seconde position, avec 33% des émissions de CH₄ (Defratyka *et al.*, 2021). Les égouts sont donc aussi des contributeurs au réchauffement climatique, et demandent des mesures d'atténuation de ces émissions.

⁴ <https://www.ined.fr/fr/tout-savoir-population/graphiques-cartes/graphiques-interpretes/esperance-vie-france/>. Le taux d'urbanisation est variable selon la définition utilisée. En France, un centre urbain est un pôle d'au moins 5000 emplois, additionné de ses communes environnantes qui envoient plus de 40% de leurs résidents travailler dans le pôle.

1.4 Egout, structure fragile

Les égouts assurent indéniablement d'importantes fonctions environnementales et sanitaires. Toutefois, ce sont des infrastructures urbaines fragiles et leur pérennité à l'échelle séculaire soulève des interrogations. Les égouts, vénérables structures enfouies sous la ville et donc invisibles, ne sont repérables en surface que par leurs regards (plaques d'égout). Aussi, vieillissent-ils et se dégradent-ils insensiblement, dans une relative indifférence du citoyen. Or, les égouts transportent un mélange complexe particulièrement réactif de MO, sels minéraux, gaz dissous et micro-organismes. Dans ce milieu réactionnel des processus biochimiques forment des gaz toxiques et corrosifs comme H_2S , qui diffusent vers le ciel gazeux de l'égout, où, en présence d'oxygène se produit une bio-corrosion des conduites, regards, tampons et autres structures des systèmes d'assainissement urbains pouvant conduire à la destruction d'éléments du réseau.

Les gaz d'égout ont donc un coût sanitaire et économique important pour la collectivité, aussi est-il primordial de maîtriser leur production et émission. Ce rapport abordera successivement une présentation de la nature et nocivité des gaz émis par les égouts, regroupés sous le nom collectif de gaz d'égout, les conditions de leur production et émission, et des moyens d'y remédier soit de façon préventive (éviter la production de gaz), soit de façon curative (éliminer les gaz produits).

1.5 Egout, patrimoine menacé

À Lyon, $\approx 500\,000\text{ m}^3$ d'eaux usées sont collectées quotidiennement par plus de 3 300 km d'égout, dont 602 km visitables (hauteur $> 1,50\text{ m}$)⁵. Ce système d'assainissement nous protège des germes pathogènes et des maladies hydriques⁶, combat les conditions insalubres et les odeurs nauséabondes, et permettent ainsi de vivre dans des villes de plus en plus grandes et densément peuplées. Les systèmes d'assainissement actuels résultent d'investissements énormes au cours des deux siècles passés, et constituent maintenant un patrimoine estimé à 6% du PIB, ex 1 G\$ (mille milliards \$) aux États-Unis, pour son PIB 2014 de 17,521 G\$ (Pikaar et al., 2014). Soit pour la Métropole de Lyon un patrimoine estimable en 2017 à de 4,5 Md€⁷. Autant dire un patrimoine précieux dont la reconstruction n'est pas finançable actuellement.

Toutefois ce patrimoine est menacé par des gaz issus des processus biochimiques et microbiologiques internes au réseau. Au niveau mondial, les pertes dues à la bio-corrosion des égouts seraient de plusieurs G\$/an. Cette lente dégradation est estimée à environ 14 Md\$/an rien qu'aux États-Unis (Pikaar et al., 2014). Selon Zhang et al, 2008 le coût annuel de réhabilitation des égouts dégradés est estimé à près de 10% des dépenses totales de collecte et traitement des eaux usées en Flandre, soit $\approx 0,5\text{ Md€}$ (Zhang et al., 2008; Park et al., 2014). Ce qui correspond à un montant de l'ordre de 1,2 Md€ pour les travaux d'urgences en France⁸. En Allemagne, sur les 0,643 Md€ dépensés sur l'exercice 2006-2013 pour réparer ou remplacer les systèmes d'assainissement privés et publics, la DWA⁹, calcule que 10% sont attribuables à la seule bio-corrosion (Berger et al., 2016). Dans le comté de Los Angeles (≈ 5 millions d'habitants à l'époque), Sydney et al (1996) estiment que 208 km de conduites corrodées doivent être remplacées pour un coût de plus de 372 M\$ (Sydney et al., 1996). En Australie, la valeur totale du patrimoine lié aux eaux usées représente $\approx 40\text{ G\$}$, dont 70% sont liés aux $\approx 110\,000\text{ km}$ d'égouts et de conduites qui desservent les secteurs résidentiels et industriels de la communauté. Le coût annuel de réparation des dommages causés par la bio-corrosion varie de quelques dizaines à des centaines de M\$/an (Wells et al., 2009).

De plus, une bio-corrosion avancée peut conduire à de soudaines défaillances catastrophiques entraînées par l'effondrement de sections entières et des dommages considérables aux routes et chaussées environnantes. Bien qu'il fut initié par un glissement de terrain à Bellevue Hill à Sydney, l'effondrement de l'égout a produit un cratère de 25 m de large et a englouti voitures, arbres et poteaux télégraphiques. C'est un exemple des coûts supplémentaires que peut engendrer l'effondrement d'un égout (Wells et al., 2009).

Si les lourds dommages aux infrastructures occasionnées par la bio-corrosion sont relativement faciles à évaluer, d'autres effets économiques dus aux gaz d'égout sont plus difficiles à quantifier, comme les dommages causés à la santé humaine et la qualité de vie urbaine, ainsi qu'à l'impact sur les retombées économiques générées par l'attrait touristique.

⁵Rapport annuel 2019 sur le prix et la qualité des services publics de l'eau potable et de l'assainissement.

https://www.grandlyon.com/fileadmin/user_upload/media/pdf/eau/rapports/20210104_eau_rapport_annuel_2019.pdf

⁶Maladies liées à l'eau, selon l'OMS, chaque année dans le monde, 3,4 millions de personnes meurent de maladies hydriques, soit l'équivalent du crash d'un Boeing 747 toutes les heures. <https://www.voanews.com/archive/who-waterborne-disease-worlds-leading-killer>.

⁷<https://ambassadeurs.onlylyon.com/media/chiffres-cles-lyon-2017.pdf>

⁸Selon l'INSEE, la dépense totale annuelle en assainissement des eaux usées en France pour 2016 a été de 12,201 Md€.

<https://www.insee.fr/fr/statistiques/3676574?sommaire=3696937>.

⁹DWA : Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall. L'association allemande pour l'eau, les eaux usées et les déchets présente une enquête de l'assainissement en Allemagne les réponses portent sur environ 1/3 de la population.

2 Nature et propriétés des gaz d'égout

L'ÉGOUT EST UN REACTEUR BIOGEOCHIMIQUE, vecteur de grandes quantités de MO fermentescibles et de micro-organismes, et dont les sédiments et biofilms, rapidement anoxiques, deviennent producteurs naturels de gaz nauséabonds délétères. Le Tableau 1 présente les gaz d'égout nocifs les plus courants, classés par densité croissante par rapport à l'air.

Tableau 1 : gaz les plus courants produits en égout, leurs propriétés physico-chimiques et risques selon la CLP (Classification Labelling, Packaging) du règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen. LIE : Limite Inférieure d'Explosivité ; LES : Limite Supérieure d'Explosivité.

Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité 25°C (g/L)	Densité par rapport à l'air	Solubilité dans l'eau (mg/L)	LIE (% air)	LES (% air)	CLP # 1272/2008	Point d'auto-ignition (°C)	ref
H ₂	2,016	0,07	-	0,019	4	76		560	
CH ₄	16,04	0,66	0,6	22,7	5	15		535	(Haynes, 2017)
NH ₃	17,03	0,68	0,59	310	15	28	  	651	(INRS, 2021)
CO	28,01	0,81	0,968	27,6	12,5	74	  	605	(INRS, 2009)
PH ₃	34	0,75	1,18	210	1,6	98	  	38	(INRS, 2008)
H ₂ S	34,08	1,39	1,19	4,1	4	46	  	232	(INERIS, 2000, 2011b; INRS, 2014)
CO ₂	44,01	1,97	1,53	1450	so	so	-	so	(INRS, 2020b)
N ₂ O	44,013	1,98	1,53	1500	so	so		so	(INRS, 2018)

Legends de pictogramme de la CLP :  : Toxique ;  : Inflammable ;  : Corrosif ;  : Comburant ;  : Danger pour l'environnement.  : risques mutagènes, respiratoires, cancérigènes ou risques pour la reproduction.

2.1 Hydrogène : H₂

L'hydrogène moléculaire ou dihydrogène (de formule chimique H₂), le "gaz inflammable" isolé par Cavendish en 1766 et nommé hydrogène par Lavoisier en 1783, est un gaz incolore, inodore et extrêmement volatil. Il réagit violemment avec l'air, O₂, les halogènes et les oxydants forts, avec des risques d'incendies et d'explosions. H₂ est un produit intermédiaire des processus de fermentation qui sera consommé lors de la méthanogenèse hydrogénotrophe (production de CH₄ à partir de CO₂ et H₂).

2.2 Méthane : CH₄



Figure 1 : à gauche, la collecte de gaz dans les marais du Lago Maggiore à Angera (Italie) et inflammation du gaz dans la bouteille de prélèvement. Gravure tirée de la publication française d'Alexandre Volta sur "L'air inflammable des marais" en 1778, (à droite).

Le méthane (de formule chimique CH₄), le gaz des marais, est un gaz fugace (densité : 0,6) et inodore. C'est le plus simple des alcanes et le principal composant du gaz naturel et du biogaz. Il a été identifié scientifiquement pour la première fois en 1776, sur le Lac Majeur, près d'Angera (Italie) où Alessandro Volta, curieux de la composition chimique des "miasmes putrides" s'exhalant des marais, a remué le fond boueux du lac avec un bâton et observer beaucoup de bulles de gaz éclater.

en surface. Ayant recueilli un peu de ce gaz, il découvrit qu'il était inflammable. Il l'appela "*air inflammable des marais*". CH₄ constitue plus de 90% du grisou, gaz inflammable et explosif des mines de charbon.

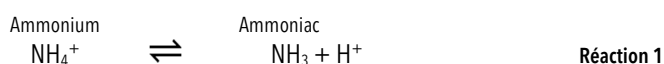
CH₄ est un gaz à effet de serre (GES) plus puissant que le CO₂, classé deuxième plus important GES avec un potentiel de réchauffement global (PRG) 28 à 36 fois supérieur à celui du CO₂ sur une période standard de 100 ans (Balcombe *et al.*, 2018). Toutefois, sa durée de vie dans l'atmosphère est plus courte (durée de demi-vie ≈ 10 ans), de sorte que son impact relatif sur le climat diminue rapidement avec le temps (Myhre *et al.*, 2013).

2.3 Ammoniac : NH₃

L'ammoniac (de formule chimique NH₃), de *sal ammonicum* (sel d'Ammon, NH₄Cl, le *Salmiac* des alchimistes) extrait dans l'Antiquité, près du temple du dieu oraculaire aux cornes de bélier (*corniger*) Ammon de Siwa, dans le désert Libyque (Pline, *Nat. Hist.* XXXI, 39)¹⁰, est un gaz incolore, suffocant et irritant, de densité très faible par rapport à l'air (d=0,59) et très soluble dans l'eau (Tableau 1).

Les seuils olfactifs humains sont très variables selon les individus, selon l'Anses, ce seuil se situerait ≈ 0,04 à 53 ppm¹¹ soit 0,03 à 37,5 mg/m³ (Anses, 2021). Il est en moyenne de 46,8 ppm (32,6 mg/m³) avec une valeur minimale de 3,9 ppm (3,7 mg/m³) pour les individus les plus sensibles (INERIS, 2003).

Dissous dans l'eau, NH₃ donne une solution d'ammoniacale, où NH₃ est en équilibre avec sa forme ionique NH₄⁺ (ion ammonium) en fonction du pH (cf. réaction ci-dessous). Si le pH augmente l'équilibre se déplace vers la forme toxique non ionique NH₃.



La forme non ionique NH₃ dissoute dans l'eau traverse facilement les membranes des organismes aquatiques (ex : branchies des poissons, peau des batraciens) et passe dans le sang. L'équilibre est sensible à la température et au pH. Les méthodes chimiques d'analyse dosent toutes les formes présentes, ionique (NH₄⁺) et non ionique (NH₃), sous l'unique forme NH₄⁺ et elles ne permettent pas de mesurer séparément NH₃ et NH₄⁺. Aussi, pour connaître le % de NH₃ présent en fonction du pH et de la température, il faut le calculer à partir de la concentration totale en NH₄⁺, via les équations empiriques suivantes (Emerson *et al.*, 1975) :

$$pK_a = 0,0901821 + \frac{2729,92}{T} \quad \text{Équation 1}$$

$$[\text{HN}_3 \%] = \frac{1}{[10^{(pK_a - \text{pH})} + 1]} \quad \text{Équation 2}$$

Où :

T : Température en Kelvin (K = T°C + 273,15)

pK_a : Constante de dissociation de NH₄ en NH₃ + H⁺

Connaissant la concentration totale [NH₄⁺ + NH₃], il est possible de déduire la concentration de NH₃.

2.4 Monoxyde de carbone : CO

Le mono-oxyde de carbone (formule chimique CO) est un gaz inflammable, toxique, incolore, inodore et insipide, dont la densité est légèrement inférieure à celle de l'air (Tableau 1). C'est un sous-produit de combustion incomplète de la MO. CO est gaz extrêmement inflammable formant des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 12,5 à 74 % en volume (INRS, 2009).

¹⁰ Pline l'Ancien, avec son gout pour l'étymologie parfois fantasque, attribua l'origine du nom de *sal ammonicum* à sa genèse dans les sables du désert : ἄμμος = sable en grec

¹¹ De nombreux rapports et articles utilisent le terme *ppm* qui signifie *partie par million*, ainsi que l'expression *partie par milliard* [billion (États-Unis) et trillion (Royaume-Uni)], et leurs abréviations respectives *ppb* et *ppt*. De plus, pour ajouter à la confusion, le terme *ppm* est parfois lu comme *partie par millier*. Aussi, comme la signification de ces termes varie selon la langue, il est préférable d'éviter de les employer. La formule de conversion des ppm en mg/m³ en condition standard de température et de pression (25°C et 1 bar : volume molaire = 24,79 L/mol) est la suivante :

$$[\text{gaz}]_{\text{mg/m}^3} = [\text{gaz}]_{\text{ppm}} \cdot \frac{\text{Masse molaire du gaz}}{\text{Volume molaire}}$$

2.5 Phosphane : PH₃

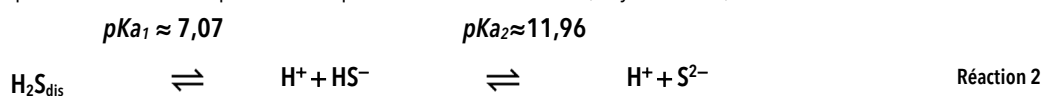
Le phosphane ou la phosphine (de formule chimique PH₃) est un gaz à l'odeur d'ail ou de poisson. Les légendaires *feux follets* seraient dus à l'inflammation de CH₄ par des émanations de PH₃. Car, CH₄ ne s'enflammant pas spontanément, son inflammation spontanée résulterait de la présence complémentaire de PH₃ dans le gaz de marais, qui pour s'enflammer spontanément, doit être contaminé par une petite quantité de diphosphane P₂H₄ (INERIS, 2007; INRS, 2008).

Contrairement aux flux gazeux des principaux éléments biogènes (carbone, azote, oxygène, soufre) l'importance de la formation et de l'émission de composés phosphorés réduits gazeux tels que PH₃ (phosphane, gaz de marais), P₂H₄ (diphosphane) ou CH₃PH₂ (méthylphosphine) dans les écosystèmes aquatiques a été peu étudiée. PH₃ existe dans le milieu naturel principalement sous deux formes : PH₃ gazeux libre et PH₃ lié à la matrice. Le premier a été détecté dans le gaz de marais (Dévai & Delaune, 1995; Geng *et al.*, 2005), les rizières (Niu *et al.*, 2013), les eaux usées et les eaux d'égout (Dévai *et al.*, 1999), le fumier et les excréments d'animaux (Zhu *et al.*, 2011). Le second, lié à la matrice, a été détecté dans divers types de fèces, les sédiments estuariens et côtiers (Zhu *et al.*, 2011).

2.6 Sulfure d'hydrogène : H₂S

L'hydrogène sulfuré ou sulfure d'hydrogène (de formule chimique H₂S) est un gaz incolore, à l'odeur caractéristique d'œuf pourri. Le seuil olfactif du nez humain au gaz H₂S est extrêmement bas et la perception olfactive est très variable au sein de la population, allant de 0,002 à 0,1 ppm (INERIS, 2000, WERF, 2007), soit de 2,7 à 137 µg/m³. H₂S est hautement inflammable dans l'air à des concentrations comprises entre 4 et 46% en volume (INRS, 2014) et brûle avec une flamme bleu pâle. Il est modérément soluble dans l'eau (4,1 g/L à 20°C) et a une densité de 1,19 g/L à 25°C et 1 atm (INRS, 2014), près de 1,2 fois celle de l'air ambiant (INERIS, 2011b). H₂S étant plus lourd que l'air, il a tendance à s'accumuler en partie basse où il peut atteindre des concentrations dangereuses.

H₂S est un acide selon Bronsted. C'est-à-dire que dans l'eau il capable de céder des protons (cf. Réaction 2) en se dissociant en deux espèces, en fonction du pH, selon l'équilibre ci-dessous, à 18°C (Haynes, 2017).



H₂S est oxydé rapidement par des oxydants comme : O₂, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou les radicaux hydroxyles (•OH) présents dans l'eau et les aérosols, pour former du dioxyde de soufre (SO₂) puis de l'acide sulfurique (H₂SO₄). Cette production chimique de H₂SO₄ dans les égouts, couplée à l'oxydation biologique, est un problème majeur conduisant à la bio-corrosion des parois en béton et équipements métalliques (cf. § 5, p.39)

L'ion sulfure (S²⁻) a une forte affinité avec les "métaux lourds", avec lesquels il forme des précipités insolubles, comme l'indiquent les produits de solubilité (K_s) très bas des "métaux lourds" suivants (Stumm & Morgan, 1996) : PbS (galène) K_s = 3.10⁻²⁸ ; CdS (jaune de cadmium) K_s = 1.10⁻²⁷ ; CuS, K_s = 8.10⁻³⁷ ; et HgS (cinabre) K_s = 2.10⁻⁵⁴. La formation de précipités en présence de sulfures est même à l'origine du terme "métaux lourds" en chimie qualitative (= dont le sulfure tombe au fond du tube).

H₂S dissous (H₂S_{dis}) de la réaction 2 est en équilibre avec H₂S_{gaz} du ciel gazeux de l'égout. Aussi une partie de H₂S générée dans la phase aqueuse de l'égout est émise dans le ciel gazeux des égouts gravitaires et des puits des stations de pompage, où elle présente un risque pour le personnel de maintenance, avant de s'échapper dans l'atmosphère urbaine, via les regards, tampons et autres bouches d'égouts (WERF, 2003).

2.7 Dioxyde de carbone : CO₂

Le dioxyde de carbone (de formule chimique CO₂), "*l'air fixé*" des Anciens, est un gaz acide incolore et inodore. CO₂ est un gaz lourd dont la densité (1,53/air) est supérieure d'environ 50% à celle de l'air sec (Tableau 1). Il s'accumule en nappes dans les points bas des réseaux. CO₂ est un gaz endogène synthétisé par les organismes vivants (respiration). CO₂ est le principal GES d'origine anthropique sur notre planète et contribue fortement à son réchauffement. Plus de 80% du CO₂ proviennent des combustibles fossiles avec une contribution répartie de la façon suivante : ≈1/3 charbon, ≈1/3 pétrole et ≈1/5 gaz. La teneur atmosphérique en CO₂ varie de 0,03 à 0,06% environ (355 à 1065 mg/m³). Selon les relevés du Earth

Systems Research Laboratories de Mauna Kea (Hawaï) la teneur mensuelle moyenne en CO₂ a atteint 735 mg/m³ (414,24 ppm) décembre 2020¹².

2.8 Oxyde nitreux : N₂O

L'oxyde nitreux ou protoxyde d'azote (de formule chimique N₂O), nommé "*air nitreux phlogistique*" par son découvreur, Joseph Priestley, en 1772, est plus connu sous le nom de *gaz hilarant*. C'est un gaz incolore, ininflammable, d'odeur et de saveur légèrement sucrées. N₂O est un gaz ininflammable, mais il est toutefois un puissant agent comburant qui permet et accélère la combustion, à l'origine de réactions pouvant devenir violentes (jusqu'à l'incendie ou l'explosion) au contact des matériaux combustibles (bois, papier, huiles, graisses), des gaz combustibles comme NH₃, CO, H₂, H₂S, CS₂ et PH₃ (INRS, 2018). Il est utilisé dans le spatial¹³ pour suppléer le manque de O₂, la compétition automobile et l'aéromodélisme (kits NOS : Nitrous Oxide Systems).

A noter que N₂O n'est traditionnellement pas comptabilisé parmi les oxydes d'azote (NO_x) dans les inventaires de rejet. N₂O est présent à l'état de trace dans l'atmosphère, sa durée de vie est estimée à 121 ans (Myhre *et al.*, 2013). N₂O a un PRG par unité de masse 265 fois supérieur à celui du CO₂ (Myhre *et al.*, 2013). Enfin, N₂O contribue à la destruction de la couche d'O₃ stratosphérique (Forster *et al.*, 2007). La concentration de N₂O augmente à un taux de ~ 0,2 à 0,3%/an, principalement attribué à l'expansion des terres agricoles et à leur fertilisation azotée (Forster *et al.*, 2007).

2.9 Composés Organiques Volatils (VOC) & Composés Soufrés Volatils (CSV)

En plus de H₂S et NH₃, deux composés odorants minéraux présents dans les égouts, on trouve de nombreuses autres substances odorantes organiques issues des processus de fermentation. Beaucoup de ces composés odorants organiques contiennent un atome de soufre sous forme de sulfhydryle (thiol : R-SH) ou thioéthers (R-S-R). Tous ces composés peuvent être produits naturellement à partir d'eaux usées domestiques et de sédiments organiques. Des composés minéraux comme H₂S, NH₃ et SO₂, sont inclus dans le Tableau 2 à des fins de comparaison de leur caractéristique olfactive.

Bien que de nombreux composés odorants soient produits dans les réseaux d'égouts, le composé le plus couramment associé aux plaintes relatives aux odeurs semble être H₂S, cela est dû en partie à sa présence universelle dans les systèmes d'eaux usées et à la sensibilité du nez humaine à des concentrations extrêmement faibles de ce gaz. Si de l'air contenant H₂S et des composés odorants organiques s'échappe d'un égout, H₂S dominera généralement l'odeur dans l'environnement. Cependant, le gaz exhalé contient également des composés odorants organiques qui peuvent être à l'origine de plaintes en l'absence de H₂S (WERF, 2007).

Afin d'en savoir plus sur la relation entre perception odorant et composition des émissions de gaz libérés par les égouts en environnement urbain, Pandley *et al.* (2016) ont mesuré en novembre matin et après-midi les concentrations des principaux composés gazeux odorants, y compris 22 composés cibles désignés comme odorants indésirables par le Ministère coréen de l'Environnement. L'évaluation de l'intensité de l'odeur et de la valeur d'activité de l'odeur a confirmé la dominance des gaz odorants clés comme H₂S, CH₃SH (méthane-thiol) et NH₃, ainsi que de divers acides gras volatils (AGV) : acides propanoïque (acide propionique), butanoïque (acide butyrique), 3-méthylbutanoïque (acide isovalérique) et pentanoïque (acide valérique) et un phénol (*p*-crésol). Les concentrations étaient plus élevées l'après-midi que le matin (H₂S était jusqu'à 70 fois plus élevé l'après-midi que le matin). En revanche, les concentrations en phénol, AGV et esters y étaient insignifiantes, inférieures à quelques µg/L (Pandey *et al.*, 2016). CH₃SH s'est avéré être aussi le CSV le plus abondant (95 %) des CSV mesurés par Zhange *et al.* (2022). CH₃SH semble être le principal CSV à l'origine de problèmes d'odeur. Une attention particulière devrait donc lui être portée en raison de son seuil olfactif extrêmement bas : < 5.10⁻⁴ ppm, soit < 0,7 µg/m³ (Zhang *et al.*, 2022).

Enfin des solvants de synthèse peuvent également être détectés dans le ciel gazeux des égouts, ainsi que l'α-pinène et le limonène, deux mono-terpènes utilisés comme désodorisants pour leur pouvoir masquant d'odeurs (Shammy *et al.*, 2016).

¹² Mauna Loa observatory, du *Earth System Research Laboratory* de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), mesure depuis 1957 la teneur atmosphérique en CO₂, dont c'est le site référence. https://gml.noaa.gov/dv/data/index.php?parameter_name=Carbon%2BDioxide&site=MLO

¹³ L'avion spatial SpaceShipTwo de Virgin Galactic, est équipé d'un moteur-fusée au propergol hybride brûlant N₂O et un dérivé du poly-butadiène hydroxy-téléchélisé (PBHT), <https://www.nationalgeographic.fr/espace/2021/07/apres-son-vol-reussi-virgin-galactic-ouvre-la-voie-au-tourisme-spatial>.

Tableau 2 : quelques composés odorants identifiés dans le ciel gazeux d'égout. Les seuils olfactifs sont seulement indicatifs, car la sensibilité de l'odorat aux gaz varie considérablement d'un individu à l'autre.

Groupe	nom	Formule chimique	Structure	Odeur	Seuil olfactif $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Référence
Alcool	Isobutanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$		d'alcool, agréable	33	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Aromatique	<i>p</i> -Xylène	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$		Sucrée et piquante	248	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Aromatique	Styrène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$		Pénétrante désagréable	147	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Aromatique	Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		Aromatique	1 227	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Acide gras	Butyl-acétate	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		Fruitée	74	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Acide gras	Acide butanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$		Beurre rance	0,7	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Acide gras	Acide 3-méthylbutanoïque	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$		Acide, âcre, fromage	0,3	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Acide gras	Acide pentanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$		Fruitée	0,2	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Acide gras	Acide propanoïque	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$		Chou aigre	17	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Cétone	Méthylisobutyl-cétone	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$		Camphre	687	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Cétone	Butanone Méthyléthyl-cétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$		Piquant, acétone	1 280	(INRS, 2020a)
Azoté	Ammoniac	NH_3		Irritant piquant	26	(Pandey <i>et al.</i> , 2016; Montreer, 2019)
Azoté	Scatole 3-Méthylindole	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$		Fécal	0,75	(Montreer, 2019)
Azoté	Indole	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NH}$		Fécal	2,9	(Montreer, 2019)
Azoté	Méthyl-amine	CH_3NH_2		Putride, de poisson.	1,1	(INRS, 2005)
Azoté	Triméthylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$		Piquent, de poisson	0,1	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Azoté	Cadavérine 1,5-Diamino-pentane	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$		Putréfaction	0,75	(Montreer, 2019)
Soufré	Sulfure d'hydrogène	H_2S		Œuf pourri	0,7	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Soufré	Disulfure de carbone	CS_2	$\text{S}=\text{C}=\text{S}$	Ethérée	23,9	(INRS, 2013; Montreer, 2019)
Soufré	Dioxyde de soufre	SO_2		Piquant, irritant	2,8	(INERIS, 2005)
Thiol	Méthyl-mercaptan Méthane-thiol	CH_3SH		Chou pourri	0,14	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Thiol	Diméthylsulfure Thioéther	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$		Chou pourri	7,8	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Thiol	Diméthyldisulfure	$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$		Viande pourrie	8,4	(Pandey <i>et al.</i> , 2016)
Thiol	Diéthylsulfure 1,1-Thiobiséthane	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$		ail	16	(Janlo & Carre, 2006)
Thiol	Ethyl-mercaptan Ethanethiol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$		œuf pourri, ail, oignon chou pourri	1,9	(INRS, 2005)
Thiol	Amyl-mercaptan 1-Pentanethiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$		putride	0,8	(van Gemert, 2011)
Thiol	Allyl-mercaptan Prop-2-ène-1-thiol	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SH}$		ail	0,04	(van Gemert, 2011)
Thiol	Benzyl-mercaptan Toluène-thiol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$		Désagréable fort	13	(van Gemert, 2011)
Thiol	Thio-crésol Méthylbenzothiol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$		puant, irritant	14	(van Gemert, 2011)

3 Impacts sanitaires des gaz d'égout

DEUX GAZ D'ÉGOUT (CO & H₂S) sont des substances à effets biologiques variables selon la dose : à faibles doses ils ont un effet bénéfique sur l'organisme ; et leur effet toxique n'apparaît qu'après une certaine valeur seuil. En effet, CO et H₂S sont à faibles concentrations de médiateurs endogènes (gazo-transmetteurs), alors qu'à fortes concentrations ce sont des toxiques létaux.

3.1 Gazo-transmetteurs

Comme le monoxyde d'azote (NO), CO et H₂S sont des neuro-modulateurs gazeux (gazo-transmetteurs). C'est-à-dire des molécules gazeuses produites par l'organisme, ayant la capacité de traverser les membranes et de transmettre des informations dans des cellules cibles, sans nécessiter de récepteurs membranaires. En revanche elles ont des récepteurs moléculaires spécifiques intracellulaires impliqués dans la transduction de signaux et la modulation des systèmes métaboliques, dans des conditions tant physiologiques que pathologiques. Elles jouent ainsi un rôle majeur dans l'équilibre physiologique humain. Ces trois gaz partagent certaines cibles biologiques. Par exemple, ces trois gaz ciblent les hémoprotéines et contrôlent les canaux potassiques ATP-dépendants. Ils sont considérés comme de nouveaux facteurs impliqués dans la pathogenèse de l'anxiété. CO et H₂S ont des cibles définies dans les neurones ou les cellules gliales, et agissent généralement via l'activation d'une cascade de messagers secondaires : GMPc et AMPc. Enfin, il est important de noter que l'indice thérapeutique¹⁴ de ces substances est relativement étroit (Pałasz *et al.*, 2021).

3.1.1 CO

CO est un gazo-transmetteur naturellement produit par l'hème oxygénase-1 dans le corps humain (dégradation de l'hème en biliverdine, Fe²⁺ et CO). Il module les fonctions cardiovasculaires ; inhibe l'agrégation et l'adhésion des plaquettes sanguines ; et supprime, inverse et répare les dommages causés par les réponses inflammatoires. Il limite les lésions aux tissus grâce à de puissantes actions cyto-protectrices et anti-inflammatoires (Olas, 2014, Wallace *et al.*, 2015).

3.1.2 H₂S

H₂S a un effet pléiotrope sur la physiologie humaine qui explique une grande partie des pathologies rencontrées chez les égoutiers (Abe & Kimura, 1996; Kimura, 2011; Ren *et al.*, 2011; ANSES, 2016). Comme NO, H₂S est un antioxydant, mais contrairement à celui-là, H₂S ne forme pas directement de radicaux. H₂S est naturellement synthétisé dans les êtres vivants supérieurs par l'action de deux enzymes, la cystathionine γ -lyase et la cystathionine β -synthase, toutes deux impliquées dans le métabolisme de la cystéine. En raison de ses propriétés chimiques (diacide ionisable, sensible aux conditions redox), H₂S est doué d'une grande diffusibilité, et d'une forte capacité à se lier aux enzymes respiratoires. H₂S est impliqué dans divers processus physiologiques et physiopathologiques tels que la potentialisation synaptique à long terme (PLT : augmentation durable de l'efficacité synaptique par mise en mémoire d'un souvenir) ; la vaso-relaxation ; la modulation des processus pro- et anti-inflammatoires ; la régulation de l'ionotropisme cardiaque ; et la cardio-protection (Mancardi *et al.*, 2009; Wallace *et al.*, 2015). Son action sur les canaux potassiques à ATP et son inhibition de la cytochrome c oxydase, désignent H₂S comme un protecteur des lésions oxydatives inflammatoires provoquées par le syndrome post-réanimation. H₂S conduirait à un état dit "suspendu", caractérisé par un ralentissement du métabolisme, susceptible de donner un délai aux réanimateurs lors de la prise en charge thérapeutique d'arrêts cardiorespiratoires. Ainsi, H₂S pourrait être une molécule neuro-protectrice dans l'arrêt cardiorespiratoire (Sayouri *et al.*, 2015). Cette action vasodilatatrice et facteur angiogénétique¹⁵ aurait en contrepartie pour résultat de faciliter la croissance, la prolifération, la migration et l'invasion des cellules cancéreuses (Peng *et al.*, 2022). Ce large spectre d'action de régulation métabolique, couplé à un indice thérapeutique très faible (dose thérapeutique $\approx$ 2-5 mg-NaHS/kg chez le rat (Pałasz *et al.*, 2021), pour une DL₅₀ $\approx$ 500 mg/m³ en 2 h toujours chez le rat, (INRS, 2014), induira des effets délétères en cas de surdosage de H₂S, comme nous allons le voir ci-dessous (§3.2).

¹⁴ L'indice thérapeutique est le rapport de la dose létale d'un médicament pour 50% de la population (DL₅₀) sur la dose minimale efficace pour 50% de la population (DE₅₀).

¹⁵ angiogénétique : favorisant l'angiogenèse c'est-à-dire la formation de nouveaux vaisseaux depuis un réseau préexistant.

3.1.3 N₂O

On ne sait pas si N₂O est réellement un gazo-transmetteur endogène comme H₂S ou CO. Mais les propriétés analgésiques et euphorisantes de N₂O (gaz hilarant) connues de longue date, interrogent encore les scientifiques. Toutefois, il est déjà utilisé en médecine, en mélange avec O₂ (50/50), en milieu hospitalier sous le nom de Meopa (mélange équimolaire oxygène / protoxyde d'azote) pour ses propriétés anxiolytiques et analgésiques.

Les gazo-transmetteurs sont actuellement considérés comme de nouveaux facteurs dans la pathophysiologie des dysfonctionnements neuropsychiatriques, notamment les troubles anxieux. De plus il ne serait pas étonnant que d'autres molécules gazeuses minérales tels que le dioxyde de soufre (SO₂), le sous-oxyde de carbone (dioxyde de tri-carbone : C₃O₂) ou même l'acide cyanhydrique (HCN) puissent jouer un rôle de neuro-modulateurs endogènes dans certaines structures cérébrales (Palasz *et al.*, 2021).

3.2 Toxicité des gaz d'égout

Tous les gaz d'égout n'ont pas le même effet toxique. Certains (H₂, CO, CH₄) ont un effet physique asphyxiant. L'augmentation de leur concentration relative dans l'air respiré diminue la part de O₂ disponible pour la respiration, conduisant à une hypoxie puis une anoxie létale. Certains ont un domaine d'explosivité plus ou moins large, défini par leur LIE et LES (cf. Tableau 1), allant des plus larges avec H₂ (4% à 74%) et CO (12,5% à 74%), aux plus étroits avec H₂S (4% à 46%) et CH₄ (5% à 15%). Enfin PH₃ est même auto-inflammable en présence de O₂. D'autres ont une toxicité chimique reconnue, c'est-à-dire qu'ils réagissent chimiquement avec l'organisme pour induire des effets physiologiques pouvant être létaux (CO, H₂S). D'autres enfin sont à la fois explosifs et toxiques comme CO et H₂S. En plus, en mélange dans le ciel gazeux de l'égout, les effets de l'inhalation de ce cocktail gazeux sont encore difficilement prévisibles. Car évaluer l'exposition aux gaz en utilisant uniquement des valeurs moyennes d'exposition sur huit heures et une valeur limite, ne permet pas une mesure des risques réels d'un phénomène caractérisé par des bouffées de gaz de composition variable selon le lieu et le temps. Cette difficulté explique l'indigence des publications sur l'évaluation des risques toxiques chroniques, révélée par Muzaini *et al.*, (2021). Une recherche bibliographique sur les risques respiratoires chimiques et biologiques liés aux égouts, portant sur plus de 5 600 publications, ne permet d'identifier que 26 études portant sur l'exposition aux risques respiratoires professionnels chez les égoutiers, qui de plus ne répondaient pas à tous les critères prérequis de qualité scientifique. Aussi, des études supplémentaires sont encore attendues pour clarifier les risques sanitaires encourus par les égoutiers exposés aux gaz d'égout (Muzaini *et al.*, 2021). En effet, toute mesure réelle du taux d'exposition doit prendre en considération l'intensité, la durée et le nombre de bouffées auxquelles sont exposés les égoutiers, ce qui demande une mesure en continu de l'atmosphère gazeuse (Austigard *et al.*, 2018). Là aussi, il convient de garder en tête la possibilité d'effets cocktails toujours difficiles à caractériser.

3.2.1 H₂

H₂ est un gaz inodore asphyxiant simple qui dilue O₂ dans l'air. Les principaux symptômes associés à l'asphyxie simple vont des maux de tête, des nausées, des vertiges, de l'incoordination, des difficultés respiratoires, une perte de conscience, jusqu'à la mort par asphyxie. H₂ montre aussi une large zone d'inflammabilité (domaine d'explosivité) avec une LIE et LSE respectivement de 4% et 76%, qui le rend particulièrement dangereux dans des atmosphères confinées.

3.2.2 CH₄

Comme H₂ et CO₂, CH₄ a un pouvoir asphyxiant en remplaçant de façon importante à O₂ dans l'air, pouvant conduire à l'asphyxie. La teneur minimale en O₂ à respecter sur un lieu de travail est de 19%. Enfin, le domaine d'explosivité de CH₄ est relativement étroit, ses LIE et LSE sont respectivement de 5 et 15% (INERIS, 2011a).

3.2.3 NH₃

En raison de sa forte hydro-solubilité, NH₃ est rapidement transformé en ammoniacque : NH₄⁺ et OH⁻ (alcalinisation locale importante et action caustique) et provoque des irritations sévères, voire des brûlures au niveau des muqueuses du système respiratoire. Chez l'être humain, la principale cible de la toxicité de NH₃ inhalé est l'appareil respiratoire (ex : toux, aphonie, trachéite, bronchiolite). Une exposition aiguë à de fortes concentrations endommage gravement les tissus bronchiolaires et alvéolaires, entraînant des lésions permanentes pouvant être létales à terme. Des effets ont été observés plusieurs années

après une exposition aiguë à l'ammoniac (Anses, 2021). Le seuil des effets irréversibles (SEI) pour l'Homme est estimé à 395 mg/m³ (500 ppm) en 30 min (INERIS, 2021a). Il est aussi particulièrement toxique dissous (forme ammoniacale) pour la faune aquatique et pour cette raison il est classé dangereux pour l'environnement (INERIS, 2003). Les valeurs limites d'exposition sont : 0,07 mg/m³ pour une exposition à long terme (travail) ; et de 0,1 mg/m³ pour une courte durée (Anses, 2021).

Ajoutons la possible participation des émissions NH₃ à la pollution atmosphérique par la formation chimique d'aérosols minéraux secondaires (SIA : *secondary inorganic aerosols*) sous forme de PM_{2,5} de (NH₄)₂SO₄ et de NH₄NO₃ (Bauer *et al.*, 2016; Juda-Rezler *et al.*, 2020). Ces PM_{2,5} anthropiques entraîneraient une surmortalité d'environ 2,23 millions de décès par an au niveau mondiale (Silva *et al.*, 2016). Toutefois, aucune publication sur la présence de SIA dans les ciels gazeux d'égout n'a été trouvé. La présence de particules aéroportées d'origines microbienne ou fongique (bio-aérosols) est sans doute plus préoccupante (Haas *et al.*, 2010; Duquenne *et al.*, 2014).

3.2.4 CO

La toxicité de CO résulte de son affinité pour l'hémoglobine, altérant la capacité de celle-ci à transporter O₂. En raison de sa structure moléculaire, CO se lie environ 200 fois plus fortement à l'hémoglobine que O₂, pour former la carboxyhémoglobine (COHb), et il empêche O₂ de s'y fixer. De plus, même si CO ne se lie qu'à un, deux ou trois des quatre sites de la molécule d'hémoglobine, il réduit la capacité des autres sites à libérer leur O₂. Par conséquent, en cas d'intoxication au CO, les globules rouges sont moins aptes à capter O₂ pour le transporter des poumons vers le reste de l'organisme, et sont également moins capables de libérer O₂ qu'ils captent. CO se fixe aussi réversiblement sur d'autres hémoprotéines : myoglobine (10 à 15%), cytochrome c-oxydase (d'où inhibition de la respiration mitochondriale), cytochrome P₄₅₀, des peroxydases et catalases (INRS, 2009).

CO étant un gaz endogène produit en faibles quantités par la dégradation et le remplacement normaux des globules rouges par l'organisme (sous-produit de la dégradation de l'hème catalysée par l'hème oxygénase), les personnes non exposées à du CO externe ont généralement un taux de COHb compris entre 0,3 et 0,7% et ne présentent aucun symptôme. Les fumeurs de cigarettes présentent des taux plus élevés, environ 5 et 6% de COHb.

Tableau 3 : effets toxiques de CO en fonction de la concentration (%) en carboxyhémoglobine (COHb) dans le sang.

COHb (%)	Effets (INRS, 2009)
0,3 - 0,7	Taux normal
< 10	Pas de modifications hématologiques, cardiaques ou cérébrales
10	Premiers symptômes cliniques : dyspnée à l'effort, réduction de l'efficacité mentale
20	Dyspnée à l'effort plus marquée, réduction des vitesses de conduction nerveuse et éventuellement des céphalées
30	Apparition de troubles visuels, irritabilité, céphalées et altération du jugement. A ce stade, l'intoxication peut être confondue avec une imprégnation alcoolique, une intoxication alimentaire ou un besoin de sommeil
40 - 50	Troubles précédents aggravés et accompagnés d'une confusion, d'agitation, de nausées, de vomissements et de perte de conscience au moindre effort
> 60	Coma avec convulsions et mort en moins de 20 min

L'exposition à de fortes concentrations de CO est rapidement mortelle. Ainsi, le 4 août 1997, un ouvrier a été intoxiqué par CO dans un regard récemment installé. Deux autres ouvriers ont été intoxiqués en le secourant. Un a récupéré l'ouvrier inconscient, et l'autre est mort dans le regard, tous les ouvriers avaient des niveaux élevés de COHb, dépassant 25%, et atteignant jusqu'à 33% pour le cas fatal (Deitchman *et al.*, 1998). Selon le Ministère de l'Intérieur, chaque année on dénombre en France ≈ 5 000 intoxications au CO dont un millier nécessitent une hospitalisation. Une centaine de ces intoxications ont une issue fatale. Elles résultent le plus souvent de l'utilisation d'un appareil de chauffage défectueux ou mal entretenu ¹⁶. Enfin CO présente un large domaine d'explosivité avec une LIE de 12,5% et une LSE de 74%.

3.2.5 PH₃

PH₃ est commercialement utilisée comme insecticide pour la fumigation des céréales, des aliments pour animaux, des feuilles de tabac, et comme rodenticide. Sa LC₅₀ en 4 h est 15 mg/m³ chez le rat (Roels & Verstraete, 2001). Elle est létale pour l'être humain à des doses > 400 ppm (564 mg/m³) et provoque des atteintes neurologiques, respiratoires et cardiaques sévères pouvant conduire à la mort en 30 min à une heure. Mais des effets graves peuvent également résulter

¹⁶<https://www.interieur.gouv.fr/A-votre-service/Ma-securite/Conseils-pratiques/A-votre-domicile/Monoxyde-de-carbone-attention-danger>

d'expositions de 5 à 10 ppm (7 à 14 mg/m³) pendant plusieurs heures (INRS, 2008). Enfin, ses LIE et LSE, respectivement de 1,6% et 98%, indiquent son caractère hautement inflammable, et même auto-inflammable à l'état de trace en présence de O₂. Aussi, PH₃ est généralement oxydée dès son émission dans le ciel gazeux de l'égout, en revanche en cas de curage de bassins de dessablement, PH₃ peut initier l'explosion d'autres gaz inflammables présents.

3.2.6 H₂S

H₂S présente une toxicité aiguë élevée pour la plupart des organismes vivants et des cas d'intoxications mortelles par H₂S sont bien documentés. Mais en raison de ses effets pléiotropes sub-toxiques, H₂S provoque aussi des intoxications chroniques sans aucun signe clinique. Lorsqu'il est inhalé, H₂S passe dans le sang sous ses formes dissociées HS⁻ et S²⁻, qui se fixe sur les métalloprotéines, inhibe la catalase et le complexe IV de la chaîne respiratoire mitochondriale en se liant plus fortement que O₂ au centre Fe-Cu de la cytochrome c oxydase, bloquant ainsi la réduction de O₂ en H₂O (comme l'ion cyanure (CN⁻) et CO), et conduisant à l'asphyxie cellulaire.

Le seuil olfactif humain à H₂S est très bas : autour de 0,5.10⁻³ ppm, soit 0,7 µg/m³ (INERIS, 2011b; Pandey *et al.*, 2016), mais H₂S provoque rapidement une anesthésie olfactive. A des concentrations supérieures à 150 ppm (210 mg/m³), le système olfactif humain est annihilé et le nez ne peut plus détecter son odeur caractéristique d'œuf pourri, laissant ainsi le personnel d'entretien descendant dans les égouts inconscient du danger de concentrations mortelles (INRS, 2014). H₂S provoque également une irritation des yeux à des concentrations aussi faibles que 50-100 ppm (70-140 mg/m³), tandis que 300-500 ppm (420-700 mg/m³) peuvent entraîner une intoxication grave, conduisant à la perte de conscience et à la mort (INRS, 2014). Le Ministère du Travail impose une Valeur (limite) Moyenne d'Exposition (VME) de 5 ppm (7 mg/m³) et une Valeur Limite d'Exposition (VLE) de 10 ppm (14 mg/m³).

Plus concrètement, en 2007, dans le Sud-Est de la France, un égoutier âgé de 22 ans est décédé moins de 24 heures après une nécrose myocardique massive suite à une forte inhalation de H₂S pendant son travail (Christia-Lotter *et al.*, 2007). Plus près de nous, à Lyon, en juin 2012, une intoxication grave eu lieu en surface lors d'un curage. Et sur la période 2013-2016, pas moins de 215 alertes H₂S ont été déclarées, autant en réseau qu'en surface (Gibello, 2017).

Tableau 4 : effets toxiques de H₂S en fonction de la concentration en gaz. Facteur de conversion dans l'air à 25°C) : 1 ppm H₂S = 1,39 mg/m³ (INERIS, 2011b).

Valeur seuil		Durée d'exposition	Effets
(ppm)	(mg/m ³)		
0,12-0,9.10 ⁻²	0,17-1,3.10 ⁻²		Niveaux de perception olfactive
5	7	30 min	Baisse du taux d'O ₂ dans le sang (VME)
10	14	15 min	Accélération de la ventilation respiratoire (VLE)
50-100	70-140		Céphalée, asthénie, troubles de la mémoire, nausées, anorexie
250	350		Anoxie cellulaire, signes neurologiques céphalées
500	700		Signe neurologiques sévères, perte de connaissance
1 000	1 400	qq sec à qq min	Perte de conscience ("coup de plomb"), détresse respiratoire, apnée, œdème pulmonaire

En ce qui concerne la toxicité chronique de H₂S, les données épidémiologiques néo-zélandaises (Bates *et al.*, 1998) semblent indiquer un risque accru de troubles du système nerveux et des yeux, chez les populations exposées aux émissions naturelles de H₂S de sources géothermales. Une étude islandaise indique une augmentation de la mortalité cardiovasculaire et respiratoire suite à l'exposition au H₂S géogénique (2,6 µg/m³), en particulier si les concentrations dépassent 7 µg/m³ sur 24 heures durant les mois d'été (Finnbjornsdottir *et al.*, 2015). L'exposition chronique des niveaux ~14 mg/m³ de H₂S, anthropiques ou naturelles, provoque fréquemment des insuffisances respiratoires chez l'enfant et l'adulte. Lorsqu'ils sont signalés, ces effets semblent être temporaires. Quelques données suggèrent des symptômes et des troubles oculaires associés à une exposition chronique de faibles concentrations de H₂S chez l'adulte, apparemment pas chez l'enfant (Lewis & Copley, 2015). Des expositions chroniques à des concentrations de l'ordre de 4 µg/m³ ne permettent pas à Muriel-Garcia *et al.* (2016) de détecter une menace pour la santé des mineurs due aux émissions de H₂S émises par le terminal pétrolier de Paraiso City au Mexique (Muriel-García *et al.*, 2016).

H₂S est aussi un gaz inflammable avec un domaine d'explosivité relativement large, allant d'une LIE de 4% à une LSES de 46%. Son mélange avec d'autres gaz plus inflammables comme H₂, CO ou CH₄ pourrait expliquer les explosions d'égout rapportés dans les médias, souvent attribuées à de seules fuites de gazoducs ou d'oléoducs¹⁷.

¹⁷ Cf. <https://www.dailymail.co.uk/news/article-2713259/Five-massive-explosions-caused-gas-leak-sewage-kill-25-injure-hundreds-rip-port-city->

Enfin, dernier point illustrant la potentielle et redoutable toxicité de H_2S . La plus grande extinction massive du Phanérozoïque, à la transition Permien/Trias (≈ -252 Ma), qui vit la disparition de 95% des espèces marines et 70% des espèces de vertébrés terrestres, pourrait être due, suite à un réchauffement climatique rapide ($>10^\circ C / <60\,000$ ans), à une libération de massive H_2S , suite à un Black Bloom mondial, un phénomène d'euxinisme¹⁸ généralisé, induite par une remontée de la redoxclines¹⁹ à la surface des océans (Cao *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2021).

3.2.7 CO_2

Bien que CO_2 ne soit pas directement toxique, il a un pouvoir asphyxiant en se substituant de façon importante à O_2 dans l'air, provoquant ainsi une concentration insuffisante en O_2 (hypoxie, voire anoxie). De plus, une augmentation de la pression partielle en CO_2 (pCO_2) augmente la concentration de CO_2 dans le sang qui diminue le rapport HCO_3^-/pCO_2 et fait baisser le pH du sang en dessous de 7,35, conduisant à une acidose (cf. Figure 5, p 21). De fortes concentrations en CO_2 entraînent une détresse respiratoire pouvant conduire au coma. La perte de conscience se produit au bout de 1 min à 30%, ou en 5 à 10 min à 10% de CO_2 (Anses, 2013). Les valeurs limites réglementaires et/ou normatives de qualité du renouvellement d'air en France et au niveau international, varient usuellement entre 1 000 et 1 500 ppm (1,8-2,7 g/m³) de CO_2 (Anses, 2013). Selon l'INRS (2020) la sévérité des troubles en fonction de la concentration (%) de l'atmosphère en CO_2 , s'échelonne de la façon suivante :

- 2% : Augmentation de l'amplitude respiratoire ;
- 4% : Fréquence respiratoire accélérée et la respiration peut devenir pénible chez certains sujets ;
- 5% : Apparition de céphalées, de sensations de vertige ainsi que de premiers effets cardiovasculaires et vasomoteurs (augmentation de la fréquence cardiaque et de la pression artérielle, vasodilatation périphérique) ;
- 10% : Apparition de troubles visuels, de tremblements, d'une hypersudation et hypertension artérielle avec perte de connaissance, chez certains sujets, si l'exposition dure une dizaine de minutes ;
- 20% : Apparition de troubles graves : dépression respiratoire, convulsions, coma et mort.

L'inhalation de concentrations comprises entre 2 et 10% peut entraîner une broncho-dilatation chez l'asthmatique en crise. Ces intoxications peuvent se compliquer d'une lyse musculaire.

Les exemples de morts accidentelles liées à l'inhalation de fortes concentrations de CO_2 accumulées dans des lieux confinés sont nombreuses, comme les cas d'asphyxies dans des silos de stockage (Mastrodicasa *et al.*, 2018), les caves et cuves de fermentation ; ou lors de catastrophes environnementales comme les éruptions limniques des lacs méromictiques Monoun, dans la nuit du 15 au 16 août 1984 (37 morts à Njindoun) ; et Nyos (1746 morts dans un périmètre de 14 km) le 21 août 1986 au Cameroun (Molo, 2019). Enfin, il existe des sources géogéniques de CO_2 : les mofettes. Ainsi, Pfanz *et al.* (2019) ont mesuré dans les vapeurs de la grotte située sous le Plutonéon de Hiéropolis (Pamukkale, Turquie), dont les vapeurs étaient réputées venir de l'Hadès et/ou être l'haleine de Cerbère, des teneurs en CO_2 de 4% à 53%, selon la hauteur au-dessus du sol, concentrations atteignant pendant la nuit 91% et capables de tuer facilement un être humain en une minute (Pfanz *et al.*, 2019). Ces concentrations mesurées sur site éclairent le texte de Strabon (XIII, 4, 14) relatant la mort mystérieuse d'animaux offerts en sacrifices pendant les cérémonies religieuses du Plutonéon. Seuls les prêtres de Cybèle (les galls), immunisés par protection divine contre le souffle infernal, pouvaient franchir la Porte de l'Enfer. Ces exemples illustrent bien la dangerosité du CO_2 non seulement en milieu confiné, mais aussi en extérieur dans le cas des éruptions limniques.

3.2.8 N_2O

N_2O est surtout connu sous le nom de "gaz hilarant" car inhalé il procure euphorie, vertiges et distorsion de la voix. Il n'y a pas de donnée sur la toxicité aiguë de N_2O , il faut attendre des expositions à des doses importantes (40 m³ de Meopa sur 3 mois, soit plus de 400 L/j) pour enregistrer des troubles neurologiques (INRS, 2018), des valeurs difficilement imaginables en égout. L'exposition au N_2O peut provoquer des manifestations digestives et des neuropathies périphériques en cas d'utilisation prolongée ou répétitive (de Haro *et al.*, 2007). La VME est fixée pour N_2O à 25 ppm (45 mg/m³) dans l'air des lieux de travail où sont effectuées des anesthésies (INRS, 2018). Enfin un phénomène de dépendance au N_2O peut apparaître. Une recrudescence de cas d'intoxications graves en lien avec la toxicomanie a conduit à encadrer la vente de N_2O (cartouches de

Taiwan.html; <https://youtu.be/ux4hTi4tzNg>; <https://youtu.be/MxC2gZq7pFw>; <https://youtu.be/aKHBwDWylsc>; <https://youtu.be/wwPOB5JJGmc>; blob:<https://www.nbcnews.com/0478e20f-32d9-4bd6-94a2-0210caa8ca54>; <https://youtu.be/6gDHYTkTso0>; <https://youtu.be/eB6Pqcw0rl8>

¹⁸ L'euxinisme, de "Pont Euxin", ancien nom de la mer Noire, désigne un système aquatique aux conditions anoxiques conduisant à l'apparition de H_2S dissous. <https://www.aquaportal.com/definition-12319-euxinisme.html>

¹⁹ Redoxcline : couche d'eau, à fort gradient vertical d'oxydoréduction, séparant l'eau oxygénée supérieure et l'eau anoxique inférieure.

gaz pour siphon interdites de vente aux mineurs), mais il semblerait que cet usage détourné soit en régression (de Haro *et al.*, 2007). Toutefois ces cartouches de N₂O demeurent un problème pour les fours d'incinération d'ordures ménagères, où leur explosion cause des dégâts importants (Le Figaro du 04/08/2021)²⁰.

Tableau 5 : tableau récapitulatif des toxicités sur l'homme des différents gaz produits en égout

Formule	Règlement européen CLP # 1272/2008	Valeurs seuil Effets irréversibles	Seuil de létalité	Reference
CO		1,7 g/m ³ 30 min	4,8 g/m ³ 30 min	(INERIS, 2010)
CO ₂	-	4%	20%	(Anses, 2013)
CH ₄		-	-	(INERIS, 2011a)
N ₂ O		-	-	(INRS, 2018)
NH ₃		395 mg/m ³ 30 min	3 593 mg/m ³ 30 min	(INERIS, 2021a)
H ₂ S		140 mg/m ³ 30 min	661 mg/m ³ 30 min	(INERIS, 2000; INRS, 2014)
PH ₃		7-14 mg/m ³ qq h	564 mg/m ³ 30 min-1 h	(INERIS, 2007)

3.3 Impacts sociaux

La fonction de l'égout est de nous protéger tous, en nous assurant un environnement sûr et propre, prévenant ainsi les maladies hydriques propagées par les eaux souillées. Toutefois, ce même égout est producteur de gaz nocifs délétères, potentiellement sources de maladies chroniques, telles que des troubles neurologiques, cardiovasculaires, respiratoires et même oculaires, comme nous venons de le voir ci-dessus. Cette pollution gazeuse nocive est particulièrement plus présente dans les zones urbaines en déprise, habitées par des classes sociales modestes, aux conditions de vie souvent précaires. Elle, impacte ainsi surtout l'espérance de vie des personnes démunies et constitue en soi une inégalité supplémentaire. De plus, les effets gazeux délétères frappent plus directement le personnel chargé de la maintenance des égouts, et exposé en première ligne. Les égoutiers, acteurs majeurs de ce système de prévention urbain, sont exposés à de nombreux risques menaçant leur santé et leur sécurité (ANSES, 2016), et de surcroît sont l'objet d'une stigmatisation sociale comme s'ils en étaient responsables de nos déchets (Gomathi & Kamala, 2020). Car ceux qui manipulent nos déchets, s'ils ne sont pas mis au ban de la société, ne jouissent cependant que d'une faible estime. Et l'épidémie de Covid-19 confirme encore une fois leurs fonctions primordiales au sein de la communauté. Fonctions qui mériteraient d'être reconnues plus largement.

Comme certains déterminants de la santé sont sociaux, les remèdes doivent l'être aussi. Il est nécessaire d'agir sur ces déterminants sociaux sous-jacents de la santé. Aussi, une politique sociale intégrant l'environnement est-elle cruciale dans la lutte contre les inégalités en matière de santé (Marmot, 2005). Il est prioritaire de résoudre les injustices environnementales maintenant, principalement là où les tensions et le mal-être des habitants dus aux ambiances nocives, voire toxiques, peuvent rapidement devenir un problème sanitaire général. La lutte contre les grandes maladies dites civilisationnelles, et l'amélioration de la santé de la population, liée aux améliorations socio-économiques, passe par la revalorisation du déchet *lato sensu*. De rebut, de résidu inutilisable, de déchu, le déchet doit être penser comme ressource. C'est un prérequis essentiel si nous voulons développer une culture du recyclage, indispensable à l'émergence d'une société durable sinon écologique (Dagognet, 1998). Des voies seront esquissées dans la dernière section : solutions préventives, où les technologies proposées ouvrent la voie vers la valorisation des eaux usées.

Cette dimension sociale de la santé, comme sa dimension environnementale, s'intègre au concept *One Health*, "Une Seule Santé" ou plutôt "Une Santé Globale" reconnaissant l'antique interdépendance hippocratique des santés animale, humaine et environnementale, et encourageant ainsi une approche intégrale de la santé, dans l'esprit des hygiénistes du 19^{ème} siècle.

²⁰ <https://www.lefigaro.fr/societes/les-bonbonnes-de-gaz-hilarant-cauchemar-des-usines-de-traitement-des-dechets-20210804>

4 Formation des gaz en égout

L'ÉGOUT EST UN BIO-GEOREACTEUR siège de réactions appartenant à tous les grands cycles géochimiques (C, O, N, P, S, Fe et Mn). Les réactions d'oxydo-réduction, ou redox, sont à la base des cycles biogéochimiques. En effet, ceux-ci sont régis par un réseau complexe de processus biogéochimiques redox qui, dans de nombreux environnements, sont étroitement couplés à la dynamique des processus hydrologiques et à une micro-biocénose diversifiée (voir ci-dessous concept "forme-flux-biocénose", Figure 14, p. 43). Cette micro-biocénose extrait à partir de molécules organiques l'énergie nécessaire à sa croissance, qu'elle stocke dans des molécules d'ATP²¹ selon une suite de réactions d'oxydoréduction spécifiques : la chaîne respiratoire (sauf chez des microorganismes primitifs qui synthétisent l'ATP directement lors de réactions d'oxydation de substrats (cf. ci-dessous, processus fermentaire, § 4.2.2, p 21).

4.1 Réactions d'oxydo-réduction

Le long de la chaîne respiratoire, des composés organiques ou minéraux agissent comme donneurs d'électrons primaires, et des médiateurs redox transfèrent ces électrons à des accepteurs terminaux d'électrons (ATE). Ainsi, Figure 2 : deux couples redox (1 et 2) composés de l'oxydant et de son réducteur conjugué (l'oxydant réduit). Le réducteur oxydé devient un oxydant et inversement, l'oxydant réduit devient un réducteur. Lors de chaque réaction d'oxydoréduction, une molécule (réductrice) perd des électrons (oxydation) et une autre molécule (oxydante) accepte des électrons (réduction).

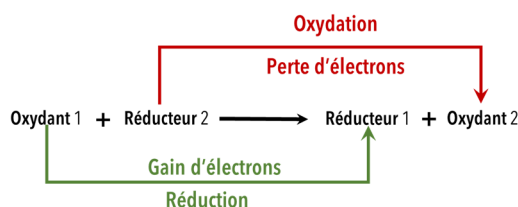


Figure 2 : deux couples redox (1 et 2) composés de l'oxydant et de son réducteur conjugué (l'oxydant réduit). Le réducteur oxydé devient un oxydant et inversement, l'oxydant réduit devient un réducteur.

Le couple composé d'un oxydant et de sa forme réduite, est appelé un couple redox. Lors de la réaction redox il y a un transfert d'énergie. L'aptitude d'un composé à perdre ou recevoir des électrons est caractérisée une force électromotrice : son potentiel redox (E_h), et sa constante de dissociation : K_d . L'énergie transférée se calcule avec la formule :

$$\Delta G^0 = nF \cdot \Delta E_h \quad \text{Équation 3}$$

Où :

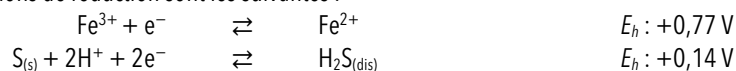
- ΔG^0 : Variation d'énergie libre standard (kcal/mol) à pH 7
- n : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction
- F : Constante de Faraday (96 500 C)
- ΔE_h : Variation de potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène de référence (SHE)

Chaque couple redox est caractérisé par une variation de potentiel redox ΔE_h exprimé en volt (V) qui définit l'affinité des deux formes pour les électrons. Donc plus la différence de potentiel ΔE_h entre deux couples redox est grande, plus l'énergie extraite par l'organisme lors de la réaction de respiration sous forme d'enthalpie libre ΔG^0 est importante et plus la croissance de l'organisme sera favorisée. Il en résulte que les organismes pouvant transmettre leurs électrons à un ATE de haute ΔE_h seront favorisés par rapport aux organismes incapables d'utiliser ce ATE, et ils resteront dominant tant que cet ATE à haut potentiel sera disponible (forme oxydée du couple redox).

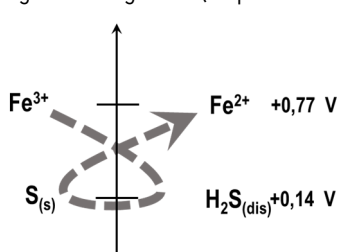
²¹ ATP : Adénosine triphosphate. L'énergie chimique de la molécule, stockée dans la liaison avec son 3^{ème} groupe PO_4^{3-} , est libérée lors du clivage de cette liaison (obtention d'ADP : Adénosine diphosphate) et son énergie est utilisable pour les réactions de biosynthèses, la locomotion ou le transport de molécules à travers les membranes cellulaires.

4.1.1 Sens des réactions redox : règle du gamma

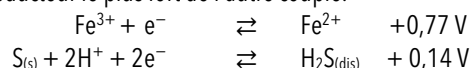
Une réaction redox met en jeu deux couples redox (Figure 2). La connaissance de leur potentiel redox respectif permet de savoir dans quel sens va évoluer la réaction. Par exemple, dans le cas de l'ajout d'un ATE comme le fer ferrique Fe^{3+} dans une eau contenant H_2S , les deux équations de réduction sont les suivantes :



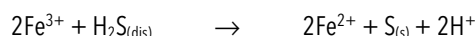
L'ajout d'ATE dans une ambiance redox donnée, ne va pas seulement influencer le métabolisme microbien, ces ATE vont également réagir avec les espèces redox déjà présentes. Dans notre exemple, du fer ferrique Fe^{3+} dans une eau contenant H_2S , leur potentiel standard en volt (V) par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) sont : Fe : +0,77 V ; et S : +0,14 V. Ces potentiels redox vont permettre de classer ces deux réactions et déterminer le sens de la réaction globale selon la règle dite du gamma (d'après la forme de γ que prend le trajet liant les couples redox).



La réaction redox peut uniquement se produire entre l'oxydant le plus fort d'un couple avec le réducteur le plus fort de l'autre couple.



Le potentiel redox de chaque réaction indique le sens de la réaction redox globale (règle du gamma, cf. schéma ci-contre) et la réaction globale sera donc la suivante :



Le fer ferrique Fe^{3+} ajouté va donc à la fois être un ATE pour les microorganismes ferri-réducteurs (cf. § 4.4.2, p 30) et un oxydant de H_2S . Ce type de compétition entre réactions purement chimiques et réactions biochimiques est permanente dans l'environnement, aussi les équilibres chimiques décrits ci-dessous dans les cycles géochimiques élémentaires devront être lus comme simplifiés, en gardant à l'esprit les possibilités d'interrelations entre les différents composés de différents cycles (cf. § 4.7, p. 37).

4.1.2 Respiration source d'énergie

Dans la respiration aérobie, par exemple, les composés riches en énergie comme le glucose (composé réducteur) sont oxydés en CO_2 , et l'ATE O_2 (oxydant) récupère les électrons et est réduit en H_2O . Toutefois, en plus de O_2 , les microorganismes utilisent d'autres ATE. Le potentiel redox (E_h en V) indique la force thermodynamique motrice de la réduction ou de l'oxydation. La quantité d'énergie récupérable est dépendante de cette différence de potentiel redox (Figure 3).

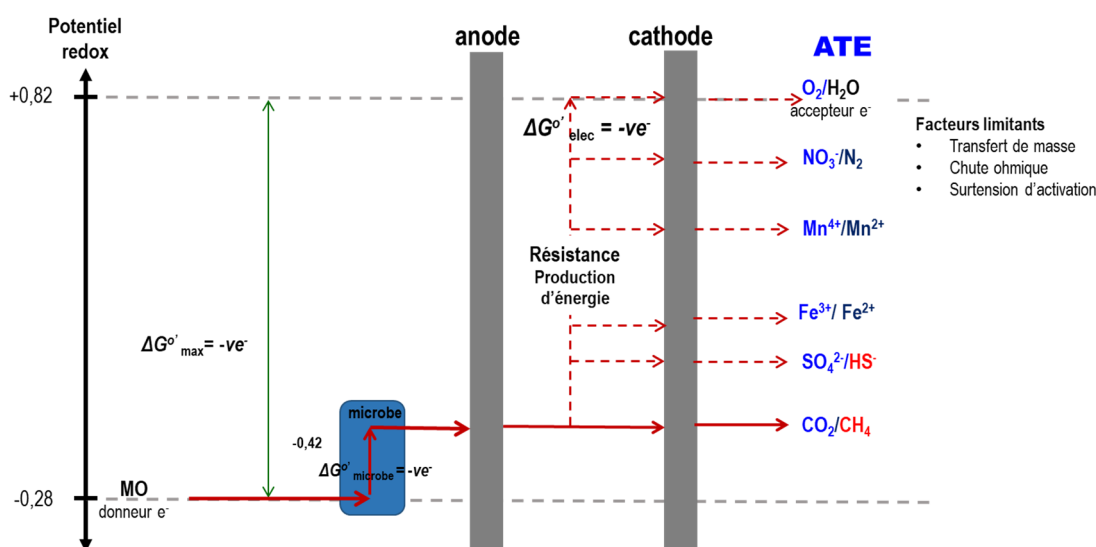


Figure 3 : chaîne des potentiels redox exploités par les microorganismes pour leur respiration, avec leur ATE en bleu (les gaz d'épout indésirables sont en rouge). Plus la différence d'enthalpie libre ΔG° est élevée, plus le micro-organisme extrait d'énergie sous forme d'électrons de la réaction redox, et plus sa croissance sera favorisée par rapport aux micro-organismes utilisant des couples redox d'enthalpies plus faibles.

Une séquence de réactions redox s'échelonne (Figure 3) selon le gain d'énergie libre ΔG^0 extrait de l'oxydation du composé par l'ATE, et la disponibilité de celui-ci. Cette échelle redox implique que l'ATE avec la plus haute ΔG^0 sera consommé en premier. Une fois que celui-ci est épuisé, l'ATE suivant dans l'échelle des potentiels sera utiliser, et ainsi de suite.

De plus, ces propriétés redox ne sont pas fixes, mais dynamiques. Elles varient dans le temps et l'espace, sous les effets, d'une part, de conditions environnementales modulant l'apport des ATE, et contrôlant fortement le fonctionnement biologique des acteurs microbiens impliqués dans ces processus ; et d'autre part, des phases redox métastables peuvent se développer le long d'une série de réactions entre des substances redox solides et dissoutes sensibles au cycle redox. Ces couples redox métastables ne correspondent pas au minimum de ΔG^0 pour une composition chimique donnée et reflètent des états de non-équilibre thermodynamique. Ils peuvent participer à des réactions d'oxydoréduction en tant que donneurs ou accepteurs d'électrons, dans lesquelles ils sont réduits ou oxydés de manière stœchiométrique, couvrant ainsi une large gamme de potentiels redox (cf. couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, § 4.4.3, p. 31). Ces états métastables conduisent à la formation de "cryptocycles" élémentaires, c'est-à-dire une production et consommation rapide d'intermédiaires redox réactifs à courte durée de vie, présent dans le milieu qu'à très faibles concentrations (mais dont le flux est intense).

Enfin, ces réactions biogéochimiques productrices de gaz ne sont pas spécifiques aux égouts, ce sont des réactions naturelles dont certaines sont très anciennes, voire archaïques. En effet il y a $\approx 2,4$ Ga, avant la *Grande Oxydation*, due à la production de O_2 sur Terre (Holland, 2006; Lyons *et al.*, 2014; Olejarz *et al.*, 2021), la composition de l'atmosphère terrestre était proche de celle du ciel gazeux d'un égout. Elle était composée principalement de gaz réduits (CH_4 , H_2 , H_2O , N_2 , et NH_3) plus CO_2 (Zahnle *et al.*, 2010; Xia & Gao, 2021). Des émissions de O_2 , initiées vers 2,4 Ga par des cyanobactéries (stromatolithes), vont oxyder les ATE utilisés jusque-là par une micro-biocénose anaérobie primitive, supprimant ainsi leur possibilité de respiration. A partir de là une micro-biocénose aérobie va prospérer et ouvrir la voie aux organismes multicellulaires dont nous sommes issus. La survivance de cette micro-biocénose primitive anaérobie relictuelle sous le sol de nos villes tient aux conditions environnementales particulières propices à une vie anaérobie diversifiée régnant dans les égouts : milieu anoxique à forte concentration en MO. Aussi, le taux de production d'un gaz d'égout est étroitement inféodé l'activité réelle de cette micro-biocénose particulière (Dubey *et al.*, 2013; Lyautey *et al.*, 2013).

4.1.3 Cycles biogéochimiques

Tout bon manuel de bio-géochimie ou de chimie environnemental décrit les cycles des éléments biogéochimiques majeurs (le "CHONPS" pour carbone : C ; hydrogène : H ; oxygène : O ; azote : N ; phosphore : P ; et soufre : S) et leurs diverses transformations dans la Nature. Ce chapitre 4 est centré sur les cycles des éléments dans l'écosystème particulier que constitue l'égout, avec ses parois de béton, son ciel gazeux, ses eaux usées riches en MO, ses dépôts sédimentaires et ses micro-biocénoses (biofilms pariétaux et sédiments). De plus, ce chapitre 4 aborde de façon fonctionnelle l'implication des différents cycles biogéochimiques dans la production de gaz en égout, sans accorder une attention particulière à la taxonomie des espèces microbiennes impliquées. Favorisant ainsi plus une approche focalisée sur les processus biogéochimiques à maîtriser ou combattre, que sur la recherche des espèces responsables dans la foule des acteurs microbiens impliqués dans ces processus.

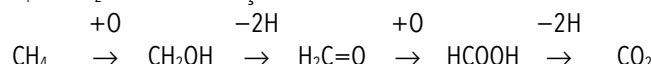
Pour expliquer les différentes réactivités électrochimiques des éléments chimiques impliqués dans les cycles biogéochimiques, ce chapitre utilise la "règle de l'octet", à savoir : les atomes de numéro atomique $Z \geq 4$ tendent à se combiner de façon à saturer leur couche de valence (8 électrons sur leur couche périphérique), afin d'acquérir un état stable proche de la structure électronique du gaz inerte le plus proche. Cette règle s'applique en toute rigueur qu'aux éléments la 2^{sd} période de la table de Mendeleïev (C, N et O), elle sera aussi appliquée aux autres éléments comme P et S (3^{ème} période) et Mn, Fe, (4^{ème} période). Le formalisme de la théorie des orbitales moléculaires, même si celle-ci est plus éclairante sur la réactivité des composés organiques, apporterait lourdeur qui nuirait à la clarté nécessaire dans rapport destiné à un public de non-chimistes.

4.2 Cycle redox du carbone

Élément fondamental des êtres vivants, le carbone constitue environ 50% de la MO, et est la principale source d'électrons dans les eaux usées. La chimie des composés du carbone constitue un domaine particulier de la chimie : la chimie organique. Ce qualificatif "organique" est hérité du 17^{ème} siècle, aux débuts de la chimie et de son affranchissement des notions vitalistes (Namour, 1999). C'est une chimie essentiellement fondée sur le partage d'électrons (chimie covalente) où les termes d'oxydation et réduction ont une signification spécifique :

- Une oxydation est l'addition d'un atome électronégatif ou l'élimination d'un hydrogène ;
- Une réduction est une addition d'un atome d'hydrogène ou l'élimination d'un atome électronégatif.

Ainsi, l'oxydation de $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ est vue de la façon suivante :



Deux gaz du cycle biogéochimique du carbone sont importants pour notre propos :

- CO_2 : forme la plus **oxydée** du carbone (état d'oxydation +IV) ;
- CH_4 : forme la plus **réduite** du carbone (état de réduction -IV).

Le déséquilibre entre les sources et les puits de ces deux gaz conduit de sérieuses crises, telles que le réchauffement de la planète et son cortège de perturbations climatiques. La Figure 4 montre le cycle redox simplifié du carbone avec les deux grands degrés d'oxydation du carbone, de -IV pour CH_4 à +IV pour CO_2 . Les deux grandes voies cataboliques selon les conditions redox du milieu sont les respirations :

- 1) Aérobie ou aérobiose, se produisant en condition oxygène : O_2 est l'ATE utilisé ;
- 2) Anaérobie, ou anaérobiose, se produisant en conditions anoxiques, où de nombreux ATE seront utilisés en fonction de leur disponibilité et donc des conditions redox du milieu.

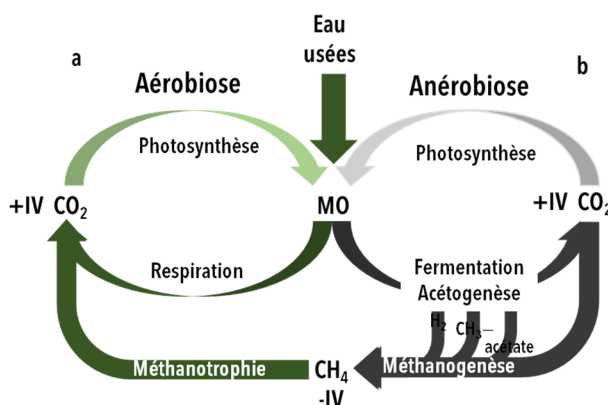


Figure 4 : cycle redox simplifié du carbone montrant les différents degrés d'oxydation du carbone : a) par voie aérobie : CO_2 (degré d'oxydation +IV) ; et b) par voie anaérobie : CH_4 (degré d'oxydation -IV). Seuls sont présents en égouts les voies aphotiques, l'apport de MO étant continu, le cycle fonctionne sans les apports photosynthétiques (il existe une voie de fixation microbienne de CO_2 en MO, non indiquée sur la figure).

La partie du cycle de carbone impliquée dans la production de gaz d'égout est constituée de : a) la respiration aérobie ; b) la fermentation ; et c) la méthanogénèse. Les voies anaboliques (synthèse de MO) demandent de la lumière (photosynthèse), peu présente dans les égouts. La photosynthèse anaérobie des bactéries phototrophes sulfo-oxydantes sera abordée plus loin, car elles sont aussi des fixatrices de N_2 (§ 4.3.1, p. 26 ; & § 4.5.4, p. 35).

4.2.1 Respiration aérobie

En milieu oxygène, la MO des eaux résiduaires est susceptible de se dégrader en totalité par voie biologique, mais à une vitesse variable. La biodégradation de la MO en aérobiose est une suite de réactions redox, utilisant comme ATE O_2 réduit en H_2O , oxydant la MO jusqu'au stade ultime de CO_2 , éléments minéraux (NO_3^- et PO_4^{3-}) et fournissant de l'énergie sous forme de différents médiateurs redox (ex : NADH , FADH_2), aux cellules pour leurs réactions anaboliques (cf. Figure 4a). La

respiration aérobie en égout constitue le principal consommateur de O_2 dissous (OD). Au cours de sa dégradation, la MO va libérer des composés intermédiaires toxiques (ex : diamines).

L'oxydation aérobie du glucose va fournir aux microorganismes, via la chaîne respiratoire microbienne, de l'énergie au cours des étapes suivantes :

- 1) Glycolyse $\rightarrow$ 2 moles de pyruvate $\Rightarrow$ 2 NADH et 2 ATP ;
- 2) Oxydation du pyruvate $\rightarrow$ Acétyl-CoA $\Rightarrow$ 2 NADH ;
- 3) Cycle de l'acide citrique (cycle de Krebs) $\Rightarrow$ 6 NADH, 2 $FADH_2$, et 2 GTP.

Selon Lehninger (1985), l'oxydation aérobie d'une mole de glucose donne un rendement total de 30 ATP/glucose (Lehninger, 1985), à comparer aux 2 ATP/glucose fournies par la fermentation. La respiration aérobie, utilisée par tous les organismes pluricellulaires, est la respiration à plus fort rendement énergétique parmi toutes les respirations. Aussi en milieu oxygène, les microorganismes aérobies auront toujours un développement plus rapide que celui des anaérobies.

L'acide carbonique (H_2CO_3), l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-), l'ion carbonate (CO_3^{2-}) et $[CO_2]$ dissous issus de l'oxydation de la MO, sont en équilibre avec $[CO_2]$ du ciel gazeux. Comme le montre la Figure 5, la dissolution de CO_2 dans l'eau conduit à une acidification par formation d'acide carbonique H_2CO_3 .

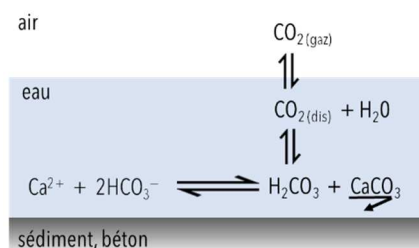
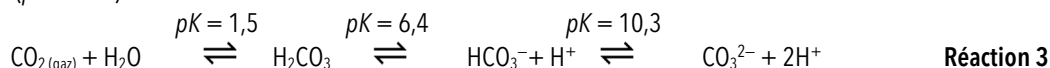


Figure 5 : équilibre calco-carbonique entre le ciel gazeux d'égout et les eaux usées.

Les différentes espèces carbonatées sont en équilibre avec la calcite ($CaCO_3$) en fonction du pH de l'eau. La précipitation de $CaCO_3$ déplace donc les équilibres acido-basiques et conduit à une baisse du pH (Stumm & Morgan, 1996), cf. la réaction ci-dessous (pK à $25^\circ C$) :



Si la pCO_2 dissous est en équilibre avec celle du ciel gazeux, l'excès de CO_2 lié à la limitation de la calcification va diffuser vers le ciel gazeux.

4.2.2 Fermentation

La fermentation est un processus métabolique, se déroulant dans des conditions anoxiques, dans lequel la MO est utilisée comme ATE : une partie de la MO est oxydée en CO_2 et une autre partie est réduite en petites molécules organiques très odorantes, telles que des AGV comme les acides acétique, propanoïque et butanoïque, COV et CSV (cf.

Tableau 2) ; des alcools (ex : méthanol, éthanol), des amines méthylées, et des résidus sulfhydryles libres (méthyl-, diméthyl- et triméthyl-sulfures), et H_2S . La fermentation est un mode de respiration primitif dont le système cellulaire de transfert d'électrons est au niveau de la réaction de glycolyse, sans l'implication d'une chaîne respiratoire membranaire. Son rendement énergétique est faible : 2 ATP par mole de glucose à comparer avec les 30 ATP extraits par la phosphorylation oxydative aérobie. Les cellules convertissent le NADH et le pyruvate issus de la glycolyse en NAD^+ et autres médiateurs redox, en fonction de l'espèce microbienne (Figure 6).

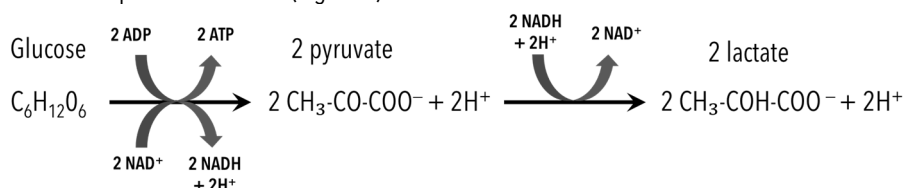


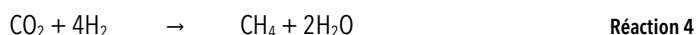
Figure 6 : Réaction de fermentation du glucose en acide lactique, avec la synthèse de 2 ATP et 4 protons H^+ .

Les différents produits de la fermentation sont libérés dans l'eau interstitielle et deviennent alors disponibles pour d'autres organismes anaérobies. De plus, la fermentation abaisse le pH (libération de 4 H^+ par mole de glucose), ce qui favorise la dissolution des minéraux et leur utilisation ultérieure par les micro-organismes. Dans les égouts gravitaires, les biofilms et les sédiments submergés sont dans des conditions partiellement ou totalement anoxiques même lorsque O_2 est présent, en raison de la faible solubilité de O_2 dans l'eau et de la grande avidité des micro-organismes pour O_2 en tant que ATE. Aussi, dans les biofilms d'une épaisseur de quelques dixièmes de mm, où la MO est le seul ATE et les micro-biocénoses essentiellement anaérobies, les processus de fermentation sont particulièrement actifs.

4.2.3 Méthanogenèse

La méthanogenèse est la biodégradation de la MO en CH_4 par des micro-organismes dits méthanogènes, essentiellement des *Archaea* (les archéobactéries), un domaine phylogénétiquement distinct d'*Eukaryota* (les eucaryotes) et de *Bacteria* (les bactéries). La méthanogenèse est une forme de respiration anaérobie (O_2 est un inhibiteur des méthanogènes), où les ATE sont des petites molécules organiques de faible poids moléculaire issues de la fermentation (AGV, acides organiques, alcools). Au cours du processus de biodégradation, les stocks d'ATE mobilisés en priorité tels que O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} ou SO_4^{2-} s'épuisent, tandis que H_2 et CO_2 s'accumulent. Aussi la méthanogenèse va utiliser ces sous-produits de la biodégradation dans une ultime étape de biodégradation de la MO. Les trois voies redox les mieux décrites (Reeburgh, 2003; Kietavainen & Purkamo, 2015) utilisent comme ATE soit : a) CO_2 (voie hydrogénotrophe) ; b) l'acide acétique : voie acétotrophe ou acétoclastique (coupe l'acétate en deux) ; c) des méthyles, comme le méthanol, les méthylamines, ou méthyl-sulfures : voie méthylotrophe.

- a) Les **méthanogènes hydrogénotrophes** utilisent comme donneur d'électrons principal H_2 qui est oxydé en H_2O . CO_2 est utilisé comme ATE et est réduit en CH_4 . La plupart des méthanogènes hydrogénotrophes peuvent aussi utiliser l'acide formique (HCOOH).

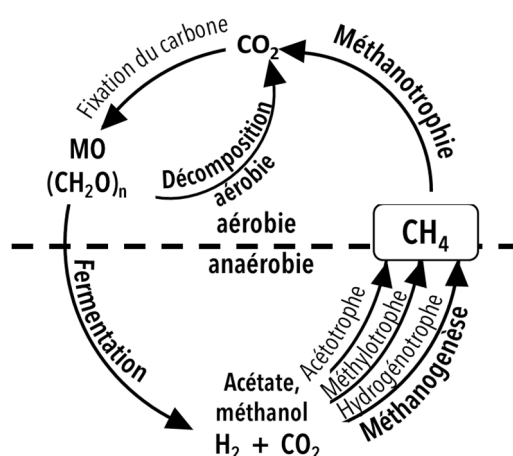


- b) Les **méthanogènes acétotrophes** utilisent comme donneurs d'électrons des petites molécules organiques, comme l'acide formique (HCOOH), l'acide acétique (CH_3COOH). La réduction d'une molécule d'acide acétique en CH_4 s'écrit de manière globale de la façon suivante : le groupement **carboxylique** est oxydé en CO_2 et le groupement méthyle est réduit en CH_4 .



- c) Les **méthanogènes méthylotrophe**, utilisent directement des méthyles comme le méthanol (CH_3OH), la méthylamine (CH_3NH_2) ou le diméthyl-sulfure ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), à la place de H_2 et produisent CH_4 , CO_2 et NH_3 ou H_2S en fonction du méthyle utilisé. Un méthyle est oxydé CO_2 , et les autres servent d'ATE et sont réduits en CH_4 , CO_2 et NH_3 ou H_2S .



Figure 7 : cycle général du CH_4

CH_4 a donc plusieurs origines possibles. Les voies métaboliques étant différentes, l'abondance relative des isotopes $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ sera affectée et seront exploitables en géochimie isotopique., pour identifier la voie métabolique responsable de la production de CH_4 mesurée (Penning *et al.*, 2005; Penning *et al.*, 2006; Kietavainen & Purkamo, 2015).

Quelle que soit la voie empruntée, la méthanogenèse représente le point ultime de la respiration. Les différentes réactions méthanogènes sont catalysées par des chaînes uniques d'enzymes et de coenzymes, qui possèdent la méthyl coenzyme M réductase (*msrA*), enzyme unique et ubiquitaire chez toutes les *Archaea* méthanogènes connues (Friedrich, 2005).

Bien que le mécanisme de réaction et son rendement en énergie varient d'une réaction à l'autre, toutes ces réactions méthanogènes contribuent à une production d'énergie positive nette permettant la création de gradients de concentrations ioniques, utilisés pour la synthèse d'ATP. Toutefois, ce mode respiratoire produit beaucoup moins d'énergie que la respiration d'ATE à plus haute énergie comme O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , ou même SO_4^{2-} , de sorte que les méthanogènes ont les taux de croissance les plus lents. Les temps de doublement typiques sont compris entre 1 et 9 jours (Liu *et al.*, 2015b).

CH_4 est produit dans la couche superficielle du sédiment ou du biofilm, comme pour H_2S , mais sa zone de production est beaucoup plus épaisse que celle productrice de H_2S , en raison de la pénétration beaucoup plus profonde du carbone organique dissous (COD). Une stratification claire de la micro-biocénose se produit avec la profondeur du sédiment. Des résultats d'échantillonnage d'eau interstitielle indiquent que la principale zone méthanogène est située près de la surface des sédiments (0-2 cm), elle s'étend donc plus profondément que la zone de production H_2S (0-0,5 cm). L'activité méthanogène est minime dans la couche plus profonde du sédiment (2-3,5 cm) en raison de la pénétration limitée de la MO fermentescible. Les bactérie sulfato-réductrices (Sulphate-Reducing Bacteria : BSR) dominent à environ 0-0,5 cm de profondeur et coexistent avec des *Archaea* méthanogènes entre environ 0,5-1,0 cm, en dessous de cette profondeur, les *Archaea* méthanogènes dominent la micro-biocénose sédimentaire. *Methanosataceae*, *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinaceae*, *Methanococcales* et *Methanocaldococcaceae* ont été signalées dans les biofilms des collecteurs principaux, tandis que les *Methanobacteriales* sont absentes (Liu *et al.*, 2015b). Cette stratification des méthanogènes et des BSR peut expliquer la production simultanée de CH_4 et de H_2S au même point. La stratification de la micro-biocénose, et de leurs activités en profondeur, est gouvernée par les différences de cinétiques entre les BSR et les archées méthanogènes (Liu *et al.*, 2015a). Ces organisations thermodynamiques conduisent à penser que les microbes dépendant des ATE tels que O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} entrant dans des réactions redox d'une énergie libre (ΔG^0) plus haute, vont supplanter les méthanogènes et donc supprimer la production de CH_4 . Ainsi un contrôle localisé des ATE disponibles serait une solution de maîtrise des émissions de gaz indésirables en égout, comme nous le verrons dans la section des mesures préventives (§ 7, p. 51).

La quantité de CH_4 formée dépend de la composition de la MO résiduaire, de sa quantité [Demande Chimique en Oxygène (DCO) et Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours (DBO_5)], ainsi que de la durée de résidence et de la température. Les *Archaea* méthanogènes se développent de manière optimale à des températures supérieures à 28°C et à un pH compris entre 5,5 et 9. La production de CH_4 en égouts montre une grande variabilité allant de 0,13 à 2,1 g- CH_4 /($\text{m}^2\cdot\text{j}$) et cette production est positivement corrélée avec la durée de rétention hydraulique des eaux usées (Guisasola *et al.*, 2008). L'émission de CH_4 vers le ciel gazeux se produit principalement lors de turbulences dans les équipements exposés à l'atmosphère tels que les stations de relevage et les entrées de STEP (Liu *et al.*, 2015a). Aussi, les variations temporelles et

spatiales demandent une mesure en continu ou des protocoles d'échantillonnage appropriés et correctement mis en œuvre afin de mesurer des flux de CH₄ réalistes de production et d'émission dans les égouts.

4.2.4 Méthanotrophie

L'oxydation biologique de CH₄ comprend des processus aérobies et anaérobies. La méthanotrophie est un cas particulier de méthylotrophie et tous les méthanotrophes utilisent la méthane mono-oxygénase (MMO) pour convertir CH₄ en CH₃OH. Les bactéries aérobies oxydant CH₄ (*methane oxidizing bacteria* : MOB) peuvent être classées en deux catégories :

- 1) MOB utilisant CH₄ comme unique source de carbone et d'énergie. Elles sont caractérisées par : la présence d'une voie complète d'oxydation du CH₄ ; la capacité d'assimiler le carbone cellulaire sous forme de formaldéhyde ; et des valeurs de K_m apparents pour CH₄ de l'ordre du μM ;
- 2) Bactéries autotrophes oxydantes de l'ammoniac (*ammonia-oxidizing bacteria* : AOB). Elles co-oxydent CH₄ et utilisent l'oxydation de NH₃ ou NH₄⁺ comme source d'énergie pour une croissance autotrophe. Elles sont caractérisées par une voie complète d'oxydation du NH₄⁺ en NO₂⁻ et l'assimilation cellulaire du carbone par le cycle de Calvin-Benson (cycle en C3). Dans la plupart des cas, leur valeur de K_m apparent pour CH₄ est de l'ordre du mM et CH₄ est co-oxydé sans bénéfice connu pour la bactérie.

L'oxydation de CH₄ libère plus d'énergie que l'oxydation d'ATE réduits tels que H₂S, aussi CH₄ est susceptible d'être rapidement assimilé par méthanotrophie, même dans des conditions anaérobies. Des consortia d'*Archaea* oxydant CH₄ et de BSR peuvent également oxyder CH₄ en anaérobiose (Buckel & Thauer, 2018), et la croissance des MOB peut créer un lien trophique entre CH₄ et les niveaux trophiques supérieurs dans les environnements aquatiques. Le taux d'oxydation de CH₄ par les AOB est toutefois cinq fois inférieur aux taux des MOB, et les AOB sont apparemment incapables de se développer sur le CH₄ seul (Bédard & Knowles, 1989).

L'oxydation anaérobie de CH₄, couplée à la dénitrification avec NO₂⁻ comme ATE, est d'une découverte relativement récente dans le cycle microbien de l'azote. Haroon et al. (2013) démontrent qu'un bioréacteur alimenté avec NO₃⁻, NH₄⁺ et CH₄ sera dominé par une nouvelle micro-biocénose méthanotrophe effectuant l'oxydation anaérobie de CH₄, en utilisant NO₃⁻ comme ATE. Cependant, là encore, ces micro-organismes se développent très lentement (Haroon et al., 2013).

4.2.5 Emissions de méthane (CH₄)

L'important flux de MO transitant dans les égouts alimente la production de CH₄. Même si qu'une fraction minime des composés carbonés contenus dans les eaux usées est convertie en CH₄, il en résulte une émission d'un GES à haut PRG (28 sur 100 ans) et des risques sanitaires sérieux. CH₄ est un important GES en quantité, après la vapeur d'eau et CO₂. Il serait à l'origine d'un tiers du réchauffement actuel dû aux activités humaines²². On estime que de 50% (IPCC, 2013) à 66% (Bastviken et al., 2011, Van Amstel, 2012) des émissions de CH₄ sont dues aux activités anthropiques. Par conséquent, les préoccupations concernant CH₄ ont augmenté de manière significative au cours des dernières décennies. La concentration atmosphérique moyenne mondiale en CH₄ est passée d'environ 0,7 ppm en 1750 à 1,9 ppm en 2022, soit : 0,5 à 1,36 mg/m³ selon des données publiées en janvier par *US National Oceanic & Atmospheric Administration* (NOAA)²³. Mais les sources d'émission elles-mêmes sont en général mal déterminées, ce qui conduit à une distribution des points d'émission mal définie. La croissance des émissions de CH₄ a ralenti au tournant du millénaire, puis a amorcé une hausse rapide et mystérieuse vers 2007. Cette accélération fait craindre un mécanisme de rétroaction qui entraînera la libération d'une quantité toujours plus grande de CH₄. Le ratio isotopique ¹²C/¹³C du CH₄ atmosphérique semble désigner les microbes (ex : zones humides naturelles, bétail, riziculture, décharges et déchets agricoles) comme responsables d'environ 85% de la croissance des émissions depuis 2007, l'extraction de combustibles fossiles représentant le reste (Lan et al., 2021).

Les émissions de CH₄ des systèmes d'assainissement, sont estimées égales à 0,22 kg-CH₄/kg DBO₅ (Van Amstel, 2012) et constituent une préoccupation majeure pour au moins trois raisons :

- 1) CH₄ est un gaz très volatile, présentant une LIE d'environ 5% vol. Il pose donc des risques pour la santé et la sécurité au travail. Des explosions causées par CH₄ dans les égouts ont déjà été rapportées (Spencer et al., 2006) ;

²² <https://www.un.org/fr/climatechange/cop26>

²³ https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/#:~:text=Global CH4 Monthly Means&text=The Global Monitoring Division of,et al%2C 1994

- 2) CH₄ formé dans les conduites peut dégazer lors de chute de pression et sera très probablement évacué dans l'atmosphère par des événements en aval. De même, le CH₄ dissous dégazera totalement des eaux usées lorsque celles-ci seront déchargées à la STEP et aérées ;
- 3) CH₄ est un GES fugace à PRG élevé qui contribue de manière significative au changement climatique (IPCC, 2013). Car, malgré sa courte demi-vie atmosphérique de 12 ans, CH₄ a un PRG de 21 à 23 fois supérieur à celui du CO₂. Sur un horizon de 100 ans, 1 tonne de CH₄ induira un PRG équivalent à 21 tonnes de CO₂ (GIEC, 2013). Plus concrètement, le rejet de 1 kg de CH₄ est à peu près équivalent aux émissions de CO₂ associées à la production de 20 kWh d'électricité (Guisasola et al., 2008).

Le GIEC a formulé une méthodologie pour le calcul des émissions de CH₄ en utilisant la quantité maximale de CH₄ pouvant être produite à partir d'une quantité donnée de MO exprimée en DBO₅ ou en DCO et un facteur de correction de 0 à 0,8, quantifiant la propension d'un système à produire du CH₄. (Une sorte de degré de fonctionnement en anaérobiose). En l'absence de données spécifiques au pays, une valeur par défaut de 0,6 kg-CH₄/kg DBO₅, ou 0,25 kg-CH₄/kg DCO, doit être retenue (IPCC, 2018). Ces valeurs sont confirmées par Guisasola et al, (2008). Ceux-ci ont mesuré des concentrations de CH₄ entre 5 et 30 mg/L d'eaux usées à 20-120 mg-DCO/L, dans deux égouts principaux en Australie, avec une température moyenne des eaux usées de 28,4°C et 26,6°C. Les émissions de CH₄ de ces égouts pourraient contribuer à un apport supplémentaire de GES d'environ 48 à 60% par rapport à celui d'une STEP (Guisasola et al., 2008). Liu et al, (2015) ont mesuré, sur des sédiments collectés dans un égout gravitaire et cultivés au laboratoire dans un réacteur alimenté par des eaux usées réelles pendant plus d'un an, un taux moyen de production de CH₄ de $1,56 \pm 0,14$ g CH₄/(m².j) à 20°C (Liu et al., 2015a).

Des campagnes de mesure dans deux villes espagnoles (Calafell en Catalogne et Betanzos en Galice) ont montré que les stations de relevage étaient les zones d'émissions gazeuses les plus intenses, avec des concentrations allant jusqu'à 321 mg-CH₄/L_{air}. En ce qui concerne les facteurs d'émission, dans le cas de Calafell, les émissions annuelles de CH₄ étaient estimées de 18,6 kg/an en été et de 3,8 kg/an en hiver. Dans le cas de Betanzos, ces valeurs étaient de 24,6 kg/an en été et de 10 kg/an en hiver (Eijo-Río et al., 2015). Ces campagnes estivales plus productrices de CH₄ que les campagnes hivernales pour les deux villes, confirment le poids de la température comme paramètre clé (Eijo-Río et al., 2015). Les taux de production de S²⁻ et de CH₄ sur biofilms mesurés en laboratoire lors de plusieurs tests par lots ont donné des valeurs de $1,27 \pm 0,13$ g-S/(m².j) et $13,0 \pm 2,5$ g-COD/(m².j), respectivement (Guisasola et al., 2008).

Des études récentes ont révélé que des quantités significatives de CH₄ sont formées et émises par les égouts : un tiers des émissions urbaines (Liu et al., 2015a; Defratyka et al., 2021). Ainsi, les émissions de CH₄ du réseau d'assainissement parisien sont-elles estimées à 63 t-CH₄/an (Defratyka et al., 2021). Les émissions des systèmes de traitement des eaux usées sont estimées à 0,22 kg-CH₄/kg DBO₅ conduisant à une émission annuelle de 30 à 40 x 10⁺¹² kg/an (Van Amstel, 2012). La plupart du CH₄ serait émis à l'interface entre les eaux usées et le ciel gazeux d'égouts gravitaires, à la station de relevage et l'entrée de la STEP. En Serbie, les émissions combinées de CH₄ des égouts, fosses septiques et latrines sont estimées à environ 22 000 t/an (Milasinovic et al., 2016).

Alshboul et al, (2016) ont analysé les concentrations saisonnières de CH₄ et de CO₂ dissous dans les effluents et les cours d'eau récepteurs de neuf STEP en Allemagne. En aval des STEP, les concentrations de CH₄ et de CO₂ dissous étaient accrues et les flux atmosphériques des deux gaz augmentaient respectivement d'un facteur de 1,2 et 8,6. La quantité de CH₄ exporté lors du rejet des effluents ne représentait toutefois qu'une fraction négligeable (0,02%) des émissions de CH₄ estimées lors du processus total de traitement. La concentration de CH₄ dans les effluents était linéairement corrélée à la charge organique des eaux usées, ce qui peut fournir une base empirique pour les futures tentatives de comptabilisation des apports dus aux STEP dans modèles régionaux de flux de carbone dans les eaux continentales (Alshboul et al., 2016).

CH₄ serait à l'origine d'un tiers du réchauffement actuel dû aux activités humaines. Lors de la COP26 (Glasgow, 2021) 111 pays (mais sans trois grands émetteurs : Chine, Inde, et Russie), ont signé le *Global Methane Pledge*²⁴, visant à limiter les émissions de CH₄ de 30% d'ici à 2030 par rapport aux niveaux de 2020.

Les trois grands puits de CH₄ seraient (Van Amstel, 2012) :

- 1) La troposphère avec une élimination annuelle estimée à entre 428 et 507.10⁺¹² kg, c'est le puits dominant ;
- 2) La stratosphère avec une élimination annuelle de CH₄ estimée à 39.10⁺¹² kg ;
- 3) Le sol, dont l'élimination annuelle est estimée à 30.10⁺¹² kg.

4.3 Cycle de l'azote

²⁴ <https://www.globalmethanepledge.org/>

En tant que constituant majeur des protéines et des acides nucléiques, l'azote (N) est un élément essentiel à tous les organismes vivants. La plus grande réserve d'azote accessible se trouve dans l'atmosphère (78% de l'air), où l'azote est présent sous forme de diazote gazeux (N_2), gaz chimiquement inerte et ne pouvant être utilisé que par des micro-organismes spécialisés : les bactéries diazotrophes (fixatrices de N_2). La plupart des organismes dépendent donc d'autres formes d'azote plus facilement bio-disponibles pour leur croissance. Aussi, l'azote représente-t-il un élément trophique limitant en milieux aquatiques où il se rencontre sous un large éventail de degrés d'oxydation, allant de +V à -III (Tableau 6).

Tableau 6 : degrés d'oxydation de l'azote dans l'environnement.

Nom du composé	Formule chimique	Degré d'oxydation
Nitrate	NO_3^-	+V
Dioxyde d'azote	NO_2	+IV
Nitrite	NO_2^-	+III
Oxyde nitrique, mono-oxyde d'azote	NO	+II
Oxyde nitreux, protoxyde d'azote	N_2O	+I
Azote diatomique	N_2	0
Hydroxylamine	NH_2OH	-I
Hydrazine	N_2H_2	-II
Ammoniac	NH_3	-III
Acide aminé	$R-NH_2$	-III

4.3.1 Azote minéral

Les émissions gazeuses indésirables anthropiques et naturelles d'azote minéral consistent principalement en NH_3 et N_2O . N_2O est un composé intermédiaire, produit au cours des processus de dénitrification et de nitrification dans des conditions hypoxiques et oxiques, respectivement (Seitzinger *et al.*, 2000; Bertrand *et al.*, 2011; Hinshaw & Dahlgren, 2012). C'est-à-dire la réduction du NO_3^- (+IV) en azote moléculaire N_2 (0) ; et l'oxydation de NH_4^+ (-III) en NO_2^- (+III). La nitrification est principalement autotrophe, tandis que la dénitrification est hétérotrophe, les deux processus peuvent se produire dans la colonne d'eau ou les sédiments.

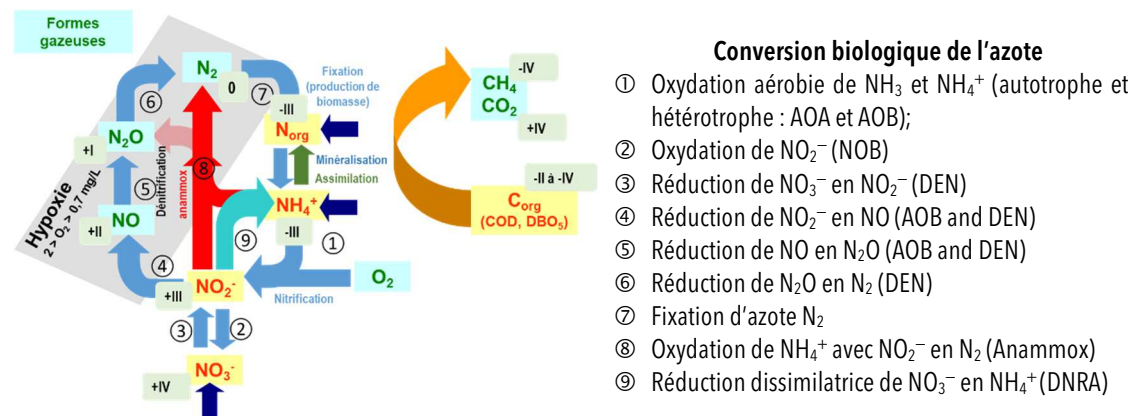


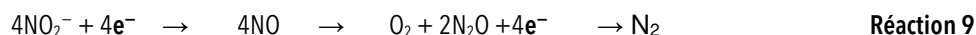
Figure 8 : cycle de l'azote avec les différents degrés d'oxydation des atomes N et C (chiffres romains). Les chiffres cerclés renvoient au détail des réactions, à droite de la figure (Namour, 2013).

La dénitrification est une respiration anaérobie réduisant NO_3^- en formes gazeuses (N_2O puis N_2). Les flux de N_2O résultent de l'équilibre entre N_2O produit par la réduction de NO_2^- , par les micro-organismes possédant les gènes *NirS* ou *NirK*, et la réduction de N_2O en N_2 par les microorganismes possédant le gène *NosZ* (Philippot *et al.*, 2011).

Quant à la nitrification, c'est un processus microbien aérobie, qui oxyde NH_4^+ en NO_3^- , où N_2O peut être un sous-produit de l'activité des microorganismes possédant le gène *AmoA* de l'ammonium mono-oxygénase : AMO (Wrage *et al.*, 2001). La mesure de l'abondance isotopique ^{15}N est un moyen de différencier les deux processus de production de N_2O (Zhang *et al.*, 2011). La nitrification est réalisée par trois groupes différents de micro-organismes :

- 1) Bactéries oxydantes de l'ammoniac (AOB) ;
- 2) *Archaea* oxydantes de l'ammonium (AOA) qui convertissent NH_4^+ en NO_2^- ;
- 3) Bactéries oxydantes du nitrite (NOB) qui convertissent NO_2^- en NO_3^- .

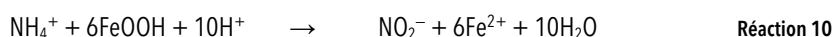
A noter la possibilité d'une réduction de NO_2^- en NO par la Nitrite réductase (*NirK*), avec dismutation de NO en O_2 et N_2O . C'est une voie de production de O_2 en milieu aphotique (Kraft *et al.*, 2022).



O_2 accumulé est consommé pendant l'oxydation de NH_4^+ (Figure 8, réaction n°1) et N_2O est réduit en N_2 . Cette voie nécessite huit électrons par O_2 produit. Ces électrons peuvent être fournis en partie par l'oxydation de NH_4^+ , ce qui, en contrepartie, diminue la demande en O_2 par la voie d'oxydation de NH_4^+ dans la réaction n°1 de la Figure 8.

La dénitrification est réalisée par un groupe métaboliquement très diversifié de microorganismes, bactéries et archées, qui couplent l'oxydation de substrats organiques ou minéraux à la réduction de NO_3^- , NO_2^- , NO et N_2O . N_2O étant un intermédiaire dans le processus de dénitrification. Une dénitrification incomplète peut ainsi entraîner l'émission de N_2O . De nombreux micro-organismes dénitrifiants sont des dénitrifiants facultatifs, qui utilisent de préférence O_2 comme ATE, en raison de son rendement énergétique plus élevé. Certains microorganismes peuvent dénitrifier dans des conditions à la fois oxiques ou hypoxiques, un processus connu sous le nom de dénitrification aérobie. Les processus de nitrification-dénitrification couplés dans les sédiments sont supposés libérer principalement N_2 et peu de NH_3 (Zhu *et al.*, 2010).

Le cycle de l'azote est lié aux cycles du soufre et du fer par la réduction microbienne de NO_3^- en NO_2^- couplée à l'oxydation du sulfure ferreux (FeS) et de la pyrite (FeS_2). Les genres hétérotrophes sulfure-oxydants nitrate-réducteurs, comme *Pseudomonas*, *Azoarcus*, *Thauera* ou *Halomonas*, réduisent NO_3^- (ATE) en N_2 , et en condition hypoxique ($\text{O}_2 \approx 0,8 \text{ mg/L}$) avec H_2S comme donneur d'électrons (Zhang *et al.*, 2020). Une nouvelle voie métabolique, a été suggérée dans les sols anoxiques des zones humides. Elle lie les cycles de l'azote et du fer via une ferri-réduction couplée à l'oxydation de NH_4^+ , selon la réaction suivante (Fe-ammoxydation anaérobie) :



Le produit final de cette réaction Fe-ammoxydation anaérobie peut être NO_2^- ou N_2 . Deux formes gazeuse qui entraînent une perte substantielle d'azote dans les environnements riches en oxyhydroxydes de Fe^{3+} (Melton *et al.*, 2014).

NO_2^- issu de la dénitrification, peut oxyder chimiquement Fe^{2+} lors d'un processus appelé chimio-dénitrification.



L'oxydation chimique de Fe^{2+} dissous par NO_3^- est possible, mais plus lente qu'avec NO_2^- . Elle peut cependant être facilitée, par la présence d'ions Cu^{2+} qui agissent comme catalyseurs. La stabilité de NO_2^- dépend des conditions géochimiques locales, notamment du pH, des concentrations en cations réduits, comme Fe^{2+} , et de la présence de MO. Mais, Fe^{2+} et NO_3^- ne s'accumulent pas dans les mêmes zones redox. Ils doivent donc diffuser l'un vers l'autre, et par conséquent, l'oxydation de Fe^{2+} par NO_2^- n'est vraiment important qu'au niveau du redoxcline (Melton *et al.*, 2014). Enfin les Bactéries Sulfuroxydantes Pourpres (PSB) seraient des fixatrices de N_2 , via la molybdène-nitrogénase (Philippi *et al.*, 2021).

4.3.2 Émission d'oxyde nitreux (N_2O)

Comme l'ont observé Eijo-Río *et al.* (2015), si CH_4 et H_2S ont été les principaux gaz d'égout analysés, étant donné des risques encourus, les études manquent sur les émissions de N_2O en égouts. Le GIEC, compte tenu de l'état actuel des données disponibles, ne recommande pas de facteur d'émission de N_2O pour les eaux usées. Il propose d'utiliser le facteur EF6 des émissions agricoles, soit $0,01 \text{ kgN}_2\text{O/Kg}$ d'intrant N. Pour combler cette lacune, Eijo-Río *et al.* ont mené des campagnes d'échantillonnage dans deux villes espagnoles (Calafell en Catalogne et Betanzos en Galice). Les résultats ont montré que les stations de pompage étaient les sources les plus importantes de N_2O avec des concentrations allant jusqu'à $6,8 \text{ mg-N}_2\text{O/L}$ d'air. En ce qui concerne les facteurs d'émission, dans le cas de Betanzos, la valeur est de $0,5 \text{ kg-N}_2\text{O/an}$ en été. La campagne d'été a donné lieu à une concentration de gaz plus importante que celle de la saison d'hiver pour les deux villes, confirmant le caractère clé de la température dans les processus de production et d'émission (Eijo-Río *et al.*, 2015).

N_2O est devenue au cours des dernières années, un sujet de préoccupation croissante. Car, même en faibles quantités, les émissions de N_2O sont indésirables. La source et l'ampleur des émissions de N_2O provenant des STEP sont relativement inconnues et font l'objet de débats dans la littérature. Les émissions de N_2O sont associées à plusieurs processus et les flux mesurés sont extrêmement variables. Les données rapportées pendant le traitement des eaux usées montrent une énorme variation dans la fraction d'azote émise sous forme de N_2O , à la fois à l'échelle du laboratoire : 0 à 95% de la charge azotée ; et à l'échelle réelle : 0 à 14,6% de la charge azotée (Mampaey *et al.*, 2015). Selon Kampschreur *et al.* (2009) les principaux paramètres opérationnels conduisant à l'émission de N_2O dans les STEP sont (Kampschreur *et al.*, 2009) :

1. Faibles concentrations en OD dans les étapes de nitrification et de dénitrification ;

2. Fortes concentrations de NO_2^- dans les étapes de nitrification et de dénitrification ;
3. Faibles rapports DCO/N dans la phase de dénitrification.

De plus, la tendance des gestionnaires de STEP à réduire la consommation d'énergie en diminuant la durée d'aération pourrait avoir un effet négatif sur l'effet de serre : même si cela réduit les émissions de CO_2 , cela pourrait être contrebalancé par une augmentation des émissions de N_2O , un GES affichant un PRG 300 fois plus puissant que CO_2 (Mampaey *et al.*, 2015). Il y a un évident besoin de développer une métrologie correctement adaptée à la mesure des émissions de N_2O provenant des processus de traitement des eaux usées.

4.3.3 Azote organique

La dégradation des protéines et des acides aminés par les enzymes protéolytiques microbiennes conduit, après des réactions de désamination, transamination, décarboxylation et clivage des chaînes latérales, à la production de petites molécules comme des AGV, alcools, céto-acides, et des diamines volatiles, particulièrement nauséabondes, comme la cadavérine (1,5-diaminopentane) et la putrescine (1,4-diaminobutane) issues de la décarboxylation, respectivement de la lysine par la lysine décarboxylase et de l'ornithine par l'ornithine décarboxylase. Ces diamines n'auraient qu'une faible toxicité (Til *et al.*, 1997).

4.4 Cycles du fer et du manganèse

Le fer (Fe) est le métal redox le plus abondant de la croûte terrestre. Il se présente naturellement sous deux états redox principaux dans l'environnement :

- 1) Un état oxydé, le **fer ferrique Fe(III) ou Fe³⁺**. Forme insoluble, il existe sous cinq phases (α -Fe₂O₃ à ϵ -Fe₂O₃) et une phase amorphe. Sous forme hydratée il est connu sous le nom de rouille, constituée d'oxydes de fer hydratés : Fe₂O₃·nH₂O ; et d'oxyhydroxydes et d'hydroxydes de Fe³⁺ : Fe₂O₃(OH), Fe(OH)₃ ;
- 2) Un état réduit, le **fer ferreux Fe(II) ou Fe²⁺**. Forme soluble et plus bio-disponible, il existe sous formes de Fe₃(PO₄)₂, FeCO₃, et Fe₃O₄ (oxyde mixte Fe²⁺/Fe³⁺), ainsi que des phases amorphes : Fe²⁺ adsorbés sur des surfaces d'oxydes de Fe³⁺.

Le transfert d'un électron entre ces deux états redox (Fe²⁺ et Fe³⁺) joue un rôle central dans un large éventail de processus environnementaux et biochimiques. Et les microorganismes exploitent l'énergie de cette transformation redox à leur profit. En milieu anoxique Mn et Fe sont présents ensemble et réagissent entre eux. En conditions oxydantes, le fer se trouve principalement sous forme oxyhydroxydes Fe³⁺ comme la ferrihydrite (Fe(OH)₃), la goethite (α -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃), ainsi que, dans une moindre mesure, dans les complexes dissous Fe³⁺-MO naturelle. En conditions réductrices, Fe se trouve principalement dans les minéraux de Fe à valence mixte tels que la magnétite et la rouille verte, ou dans les minéraux de Fe²⁺ tels que la vivianite (Fe₃(PO₄)₂·8H₂O) et la sidérite (FeCO₃), ou même sous forme d'ions Fe²⁺ dissous. Selon les conditions redox, le fer se trouve comme composant structural de minéraux silicatés tels que les argiles et dans les sulfures de fer. Les colloïdes et complexes de Fe³⁺ et Fe²⁺ dissous sont importants pour les processus biogéochimiques du fer (Bryce *et al.*, 2018). Mn existe sous forme réduite Mn²⁺ soluble, et une forme oxydée Mn⁴⁺ solide.

Autour de ces deux états redox, où un seul électron est transféré, le couple Fe²⁺/Fe³⁺ joue un rôle central sur d'autres cycles biogéochimiques majeurs en raison d'une combinaison de réactions d'oxydoréduction, de sorption et de co-précipitation. En effet, les potentiels redox des couples Fe²⁺/Fe³⁺ se situant entre ceux du carbone, de l'azote, du manganèse et de soufre (cf. Figure 15, p. 48), ses réactions redox interagissent directement avec leur cycle et O₂. Enfin l'oxydation et la réduction du fer se produit cycliquement ou simultanément conduisant à une sorte de cycle caché, car non calculé dans les bilans géochimiques globaux (cf. Figure 11, p. 38). Aussi les données récentes révèlent la grande complexité du cycle biogéochimique du fer. De nouvelles voies sont découvertes, et les processus pensés être inféodés à des gradients biogéochimique spatialement distincts montrent en réalité des superpositions pouvant aller jusqu'à une compétition des processus entre eux (Kappler *et al.*, 2021).

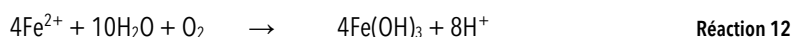
Des preuves géologiques et microbiologiques suggèrent que la réduction du Fe³⁺ est l'une des plus anciennes formes de respiration. En effet la capacité de respirer Fe³⁺ et Mn⁴⁺ est phylogénétiquement dispersé parmi les Bactéries et les *Archaea* (Lovley, 2006). Après NO₃⁻, les ATE qui permettent la libération de plus d'énergie sont MnO₂ : Mn⁴⁺ réduit en Mn²⁺, tous les deux insolubles, et Fe³⁺ insoluble, réduit en Fe²⁺ soluble. En milieu oxygène, Mn est présent sous forme d'oxydes de Mn⁴⁺ et d'oxyhydroxydes de Mn³⁺. En milieux anoxiques, Mn se présente principalement sous forme de carbonates de Mn²⁺. Fe²⁺ et NO₂⁻ sont également des agents réducteurs des oxydes de Mn. MnO₂ peut directement oxyder NH₄⁺ en N₂ ou en NO₃⁻ (Anschutz *et al.*, 2000).

4.4.1 Ferro-oxydation : Fe²⁺ → Fe³⁺

Fe²⁺ étant thermodynamiquement instable à pH neutre en présence de O₂, l'oxydation de Fe²⁺ → Fe³⁺ est un processus à la fois biotique et abiotique (chimique).

En **milieu oxygène**, Fe²⁺ est chimiquement oxydé par O₂ et ses radicaux libres (ERO) : ion super-oxyde (O₂^{•-}), radical hydroxyle (•OH) et peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), formés à partir de l'O₂ moléculaire durant les étapes de réduction de O₂, ou par MnO_x formé par oxydation microbienne de Mn²⁺ (cycle du manganèse). C'est une réaction auto-catalytique (ferro-oxydation hétérogène), où le Fe³⁺ formé précipite sous forme d'hydroxyde Fe(OH)₃ créant ainsi une surface catalytique stimulant d'avantage de ferro-oxydation chimique (Melton *et al.*, 2014).

En **milieu hypoxique** ([O₂] < 50 µM, 1,6 mg/L), des protéobactéries (micro-aérophiles ferro-oxydants) oxydent Fe²⁺ selon la réaction suivante :

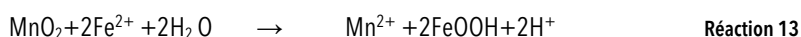


Ces micro-organismes vivent à l'interface oxygène/anoxique (zone hypoxique, ou redoxcline) là où se rencontre un gradient opposé de O₂ et de Fe²⁺. Leur optimum de croissance est [O₂] entre 5 et 20 µM soit entre 0,16 et 0,64 mg-O₂/L. En outre, la

vitesse de ferro-oxydation chimique dépend initialement de la température selon l'équation d'Arrhenius, alors que la vitesse d'oxydation microbienne dépend de la température optimale des enzymes impliquées. Ainsi, les micro-aérophiles affichant des optima de croissance entre 20 et 25°C, l'oxydation microbienne sera-t-elle avantagée à des températures $\approx 20^\circ\text{C}$ par rapport à l'oxydation chimique. Cela n'est vrai que pour la réaction initiale (ferro-oxydation homogène : les réactants sont dans la même phase : dissous) ; une fois que les oxyhydroxydes Fe^{3+} sont déposés, des sites de surface sont disponibles pour la ferro-oxydation hétérogène auto-catalytique, l'oxydation chimique sera favorisée (Melton *et al.*, 2014).

Fe joue également un rôle dans le cycle redox de l'azote, y compris dans la production de N_2O . La capacité de ferro-oxydation nitrate-réductrice (*Nitrate-Reducing Fe(II)-Oxidizing bacteria* : NR-FeOx) est commune aux protéobactéries, comme *Geobacter* et à diverses β -protéobactéries (Coby *et al.*, 2011). Cette capacité est limitée aux conditions anoxiques et joue un rôle clé dans l'oxydation microbienne de $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ dans les quelques millimètres supérieurs des sédiments. La plupart des NR-FeOx peuvent également réduire NO_3^- en NO_2^- et en d'autres intermédiaires et produits de la DEN, y compris les formes gazeuses NO , N_2O et N_2 . Comme NO_2^- est un intermédiaire de la DEN et un oxydant chimique puissant pour Fe^{2+} , il est possible que la NR-FeOx soit une voie de la DEN microbienne. Le NO_2^- produit oxyde chimiquement Fe^{2+} . Même s'il existe des NR-FeOx autotrophes (fixatrice de CO_2), la plupart de ces bactéries sont mixotrophes, elles demandent donc un substrat organique comme source d'électrons, généralement de l'acétate (Kappler & Bryce, 2017). Enfin, Fe^{2+} peut également être oxydé microbiologiquement par NO_3^- (cf. NR-FeOx) pour former NO_2^- , qui oxyde chimiquement Fe^{2+} (Kappler *et al.*, 2021).

La ferro-oxydation chimique par les oxydes de Mn^{4+} est une réaction catalytique de surface, non enzymatique.



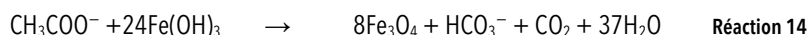
La réduction du Mn par Fe^{2+} joue un rôle important dans la formation de zones redox dans les eaux interstitielles stratifiées. En présence de Mn^{2+} , Fe^{2+} est oxydé. Mn ayant un potentiel redox plus haut, la réduction de Mn^{4+} est supposée réalisée en premier, puis Fe^{3+} est réduit. En raison de son potentiel redox plus élevé, la zone de réduction du Mn est généralement séparée spatialement de celle de Fe^{2+} . Cependant, la ferro-oxydation par Mn^{4+} peut se produire dans les sédiments hypoxiques et anoxiques soumis à la bioturbation par la microfaune invertébrée. Il existe également tout un ensemble de processus photochimiques de ferro-oxydations biotiques (photo-autotrophes) et abiotiques (réaction de Fenton), mais qui ne concernent pas notre domaine souterrain, où la lumière ne pénètre pratiquement pas.

4.4.2 Ferri-réduction : $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

La structure cristalline et les surfaces spécifiques développées des oxydes et d'oxyhydroxydes de fer exercent une influence fondamentale sur la ferri-réduction microbienne. Des changements dans la minéralogie de l'oxyde de Fe^{3+} , comme son revêtement par des formes amorphes, sont susceptibles de modifier la réactivité des oxydes de Fe^{3+} dans les sédiments et donc le cycle d'oxydoréduction du Fe microbien. Fe^{3+} peut être réduit de manière chimique et par des bactéries ferri-réductrice, couplées avec les cycles du fer, du carbone et du soufre.

Contrairement aux autres ATE, les oxydes de Fe^{3+} et ceux de Mn^{4+} sont insolubles dans l'eau. Aussi, *Geobacter*, représentatif des ferri-réducteurs prédominant dans une grande diversité milieux anoxiques, a-t-il besoin d'un contact physique direct avec les oxydes pour transmettre ses électrons. En revanche, *Shewanella* et de *Geothrix* sécrètent des médiateurs redox transporteurs d'électrons qui transfèrent les électrons des cytochromes membranaires de la bactérie vers la surface des oxydes sans contact direct. En outre, *Geobacter* est doué d'un chimiotactisme pour Fe^{3+} et Mn^{4+} , et forme des flagelles et de "nanofils" (*pili*) conducteurs d'électrons lors de sa croissance sur des oxydes de Fe^{3+} et de Mn^{4+} (Melton *et al.*, 2014; Gu *et al.*, 2021). Ces caractéristiques physiologiques expliquent sa présence constante parmi les micro-organismes réducteurs de Fe^{3+} et Mn^{4+} en milieux anoxiques (Lovley *et al.*, 2004).

Les bactéries fermentaires et *Geobacter* sont présentes dans tous milieux anoxiques, où elles peuvent réduire Fe^{3+} en utilisant comme ATE l'acétate, le lactate et H_2 , et totalement minéraliser le carbone de la MO en CO_2 . Le genre *Geobacter* est le premier ferri-réducteur connu pour réduire Fe^{3+} en magnétite (oxyde $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: Fe_3O_4), avec comme donneurs d'électrons des AGV, des composés mono-aromatiques tels que le toluène ou le benzène, ou H_2 .



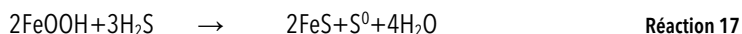
G. sulfurreducens peut également coupler la ferri-réduction et la réduction de $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$, avec l'acétate comme donneur d'électrons. La ferri-réduction microbienne en milieu anoxique est couplée à l'oxydation de CH_4 (AOM : *Anaerobic Oxidation of Methane*) et NH_3 (Fe-ammo), avec comme ATE : Fe^{3+} et Mn^{4+} , NO_3^- , ou SO_4^{2-} .





Cette voie identifiée dans les milieux anoxiques, riches en fer, est encore sous investigation, et le genre ou le consortium responsable de ces oxydations restent encore inconnus (Kappler *et al.*, 2021). Fe-ammoxy peut être à l'origine d'une production d'azote gazeux sous forme N_2 , N_2O ou NO et ainsi constituer un puits d'azote pour le milieu aquatique, et apporter une contribution substantielle en GES avec ses émissions de N_2O .

À pH neutre, H_2S peut réduire chimiquement les oxyhydroxydes ferriques, selon la réaction générale suivante :



La vitesse de réduction dépend de la surface minérale disponible, et du pH, et présente une cinétique d'ordre 1 par rapport aux concentrations de H_2S et d'oxyhydroxydes ferriques. Cette réduction est importante car H_2S est précipitée sous forme de FeS insoluble ($K_s = 10^{-16,4}$) et S^0 , bloquant ainsi le soufre dans les phases aqueuse et sédimentaire, et supprimant une possible libération vers le ciel gazeux.

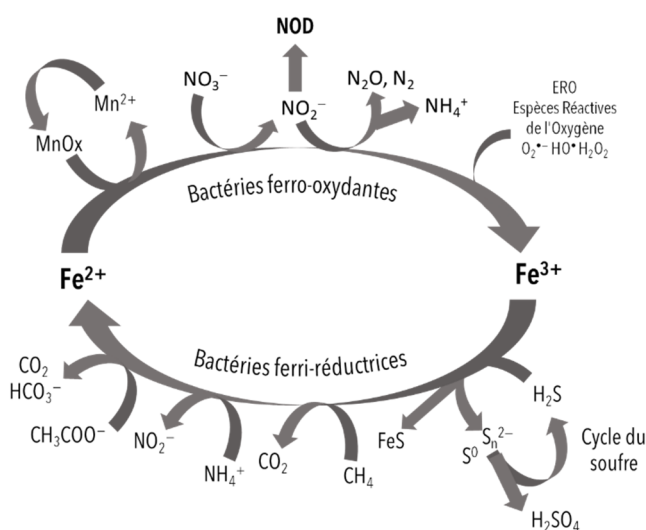


Figure 9 : Synthèse des processus redox liés au couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ générant un cycle caché du fer (Kappler *et al.*, 2021).

La photo-réduction sous ultra-violet (UV) de Fe^{3+} en Fe^{2+} est sans doute la photo-oxydation la plus étudiée. Ce processus favorise la biodisponibilité du fer, en particulier si il est sous forme de complexe $\text{Fe}^{3+}\text{-OM}$, par les bactéries ferri-réductrices, par $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou par H_2S , ce qui conduit soit à la précipitation de FeS , ou soit à la formation d'espèces soufrées intermédiaires (S^0 , S_n^{2-} , et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) qui sont elles-mêmes reconverties en S^{2-} ou SO_4^{2-} (cf. cycle du soufre, § 4.5).

4.4.3 Equilibre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Les systèmes microbiens colonisant les égouts subissent des oscillations temporelles répétées de leur ambiance redox et développent une structure communautaire capable d'assurer un cycle anaérobie soutenu de ferro-oxydation (NR-FeOx) et de ferri-réduction nitrate-dépendantes. Quand les apports de MO sont élevés par rapport à NO_3^- , l'oxydation de la MO par les bactéries dénitrifiantes épuise très rapidement les ions NO_3^- disponibles, déjà peu présents normalement dans les eaux usées. Ce qui permet à Fe^{3+} , via la ferri-réduction microbienne, de devenir l'ATE prédominant. NH_4^+ semble être le produit final majeur de la NR-FeOx durant le cycle redox anaérobie de Fe (Coby *et al.*, 2011). Les fluctuations redox et de l'équilibre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ impacte également fortement le cycle du phosphore. En effet, le potentiel redox du milieu conditionne la mobilité de PO_4^{3-} adsorbé ou co-précipité sur les oxydes et hydroxydes Fe^{3+} . Comme Fe^{3+} est insoluble dans l'eau, les ions PO_4^{3-} adsorbés sur les particules d'hydroxydes ferriques $\text{FeO}(\text{OH})$ hydraté et $\text{Fe}(\text{OH})_3$, restent fixés dans les sédiments. En revanche à l'occasion de la réduction de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (soluble dans l'eau) les ions PO_4^{3-} sont libérés entraînant des apports massifs PO_4^{3-} dans l'eau interstitielle et l'amplification du phénomène d'eutrophisation. L'arsenic, un autre élément

du groupe 15, voisin du phosphore, se comporte de façon similaire : la solubilité des ions AsO_4^{3-} est dépendante des conditions redox, et notamment de l'équilibre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Un exemple classique d'équilibre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ métastables est la réduction des oxyhydroxydes ferriques, qui agissent comme des ATE pour les bactéries ferri-réductrices, avec comme produit de réaction Fe^{2+} . L'adsorption Fe^{2+} à la surface d'oxyhydroxydes ferriques (Fe^{3+}) et le transfert interne d'électrons, et réarrangement atomique qui s'ensuit, diminuent le potentiel redox de la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) la rendant réductrice pour certains composés oxydés. Ces réactions redox à la surface des minéraux peuvent également provoquer un fort déséquilibre redox au niveau du minéral hôte, s'atténuant avec le temps. Dans les conditions euxiniques, par exemple, le déséquilibre redox entre la surface couverte de FeS et le cœur (lépidocrocite, $\gamma\text{-FeOOH}$) conduit à une série de réactions modifiant les propriétés redox de la surface et finissant par former de la pyrite (FeS_2). En conséquence, le potentiel redox de la surface passe d'un état réduit (couche de FeS) à un état oxydé lors du vieillissement (Peiffer *et al.*, 2021).

Certains composés redox métastables, tels que la magnétite ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$), les substances humiques ou les argiles anioniques (Neumann *et al.*, 2013; Debono & Souza, 2019), peuvent former des sortes de "biogéo-batteries", capables d'interagir avec la phase dissoute environnante en acceptant et en stockant des électrons et en transférant réversiblement ces électrons par médiation microbienne. Ainsi, magnétite ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) peut être utilisée comme donneur d'électrons par les bactéries ferro-oxydantes ou comme accepteur d'électrons par les bactéries ferri-réductrices, en combinaison avec l'oxydation de composés organiques. Dans des cycles redox alternés (conditions redox oscillantes), ces deux groupes métaboliques de micro-organismes utilisent la magnétite à la fois comme puits et comme source d'électrons pour leur métabolisme. Par conséquent, des conditions redox oscillantes, fournissant des donneurs (Fe^{2+}) ou des accepteurs d'électrons (O_2), chargeront ou déchargeront la biogéo-batterie, utilisée alors comme médiateurs redox pour les réactions biogéochimiques (Peiffer *et al.*, 2021).

Par rapport à d'autres processus respiratoires, l'étude de la réduction de Fe^{3+} et de Mn^{4+} n'en est qu'à ses débuts, mais les approches basées sur le génome pourraient rapidement accroître la compréhension de ces chaînes respiratoires complexes importantes pour l'environnement (Lovley, 2006; Kappler *et al.*, 2021).

4.5 Cycle redox du soufre

Le soufre (S) est un élément de la 16^{ème} période (colonne des éléments O et de Se) du tableau périodique. Les éléments du groupe 16 ont une forte tendance à capter deux électrons, ou former deux liaisons covalentes, afin de saturer leur couche externe (règle de l'octet), ce qui leur confère des comportements chimiques similaires.

Le cycle de soufre compte également parmi les cycles biogéochimiques majeurs. Le soufre est un élément essentiel aux organismes vivants, constitutif des cellules : acides aminés (cystéine et méthionine), oligopeptides (glutathion/GSH), vitamines (biotine et thiamine) et cofacteurs (Coenzyme-A), divers sites catalytiques d'enzymes redox, et la stabilisation 3D des protéines par des ponts disulfures. Le soufre va particulièrement nous intéresser car il est à l'origine de deux problèmes majeurs en égout. D'une part il entre dans la composition d'un gaz toxique : H_2S (à "la réputation sulfureuse") ; et d'autre part il est également impliqué dans les phénomènes de bio-corrosion qui ruinent les réseaux d'assainissement.

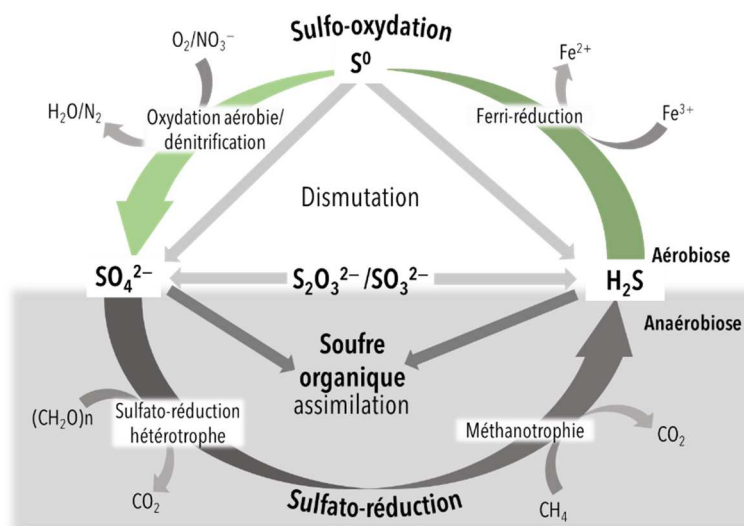


Figure 10 : Cycle du soufre, comme pour le cycle du carbone, le soufre réagit différemment en conditions oxydantes (partie haute), où une micro-biocénose aérobie va oxyder le soufre de S(-II) à S(+VI) ; et en conditions anoxiques (partie basse, en gris) où une micro-biocénose différente et diversifiée réduira le soufre de S(+VI) à S(-II). A noter l'oxydation anaérobie de S(-II) à S(0) par les bactéries phototrophes PSB (*Photosynthetic purple Sulfur Bacteria*), et le processus de bio-corrosion dû à la respiration sulfo-oxydante des SOB (*sulphate oxidizing bacteria*), d'après Wu et al. (2021).

La figure 10, ci-dessus présente un schéma simplifié du cycle du soufre en égout. Le soufre organique est supposé jouer un rôle mineur dans le cycle biogéochimique du soufre, du fait de la faible proportion de soufre dans la biomasse, $\approx 0,5$ à 1% du poids sec, bien que les flux réels de CSV ne soient pas exactement connus (cf. ci-dessous les cycles cryptiques). Quoiqu'il en soit, ce cycle essentiellement minéral comporte deux grands segments : 1) la réduction de H_2SO_4 ou de sa forme dissociée (SO_4^{2-}) en H_2S ; et 2) l'oxydation de H_2S en H_2SO_4 . Et cela dans deux milieux différents : 1) réduction en milieu anoxique ; et 2) oxydation en milieu oxygène. Ces deux milieux correspondent à deux compartiments de l'égout : 1) anoxiques, les dépôts sédimentaires et les biofilms ; 2) oxygènes, les parois exposées au ciel gazeux de l'égout. Comme pour les autres cycles, des flèches représentent les principales voies redox empruntées par le soufre. Ces voies désignent les points où il est possible d'interférer avec les processus et ainsi de réduire ou d'arrêter la génération de H_2S dans l'égout.

4.5.1 Degrés d'oxydation du soufre

Le soufre a des propriétés électrochimiques, et présente une large gamme d'espèces sulfurées de degrés d'oxydation variés. Il peut en effet prendre de nombreux degrés d'oxydation de -II à +VI, toutefois ses degrés d'oxydation les plus courants sont présentés dans le Tableau 7, ci-dessous. D'autres degrés d'oxydation sont possibles, ex : -I (pyrite, FeS_2), +I (dichlorure de soufre, S_2Cl_2), +III (acide dithionique, $H_2S_2O_4$), +IV (acide dithionique, $H_2S_2O_6$). Toutefois, ces degrés d'oxydation sont parfois uniquement formels car souvent métastables. Les principaux degrés d'oxydation du soufre impliqués dans la production de gaz et la bio-corrosion sont respectivement les degrés -II et +IV. Les autres degrés d'oxydation sont des formes transitoires instables, ou résultent des conventions d'écriture, comme pour le disulfure : S_2^{2-} ou $-S-S-$, formant des ponts disulfure, stabilisateurs des structures protéiques secondaires et tertiaires.

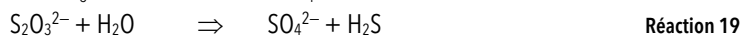
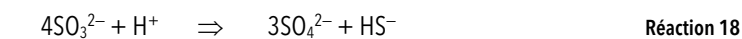
Tableau 7 : Degrés d'oxydation les plus courants du soufre

Nom	Sulfure	Soufre élémentaire	Thiosulfate	Sulfite	Sulfate
formule	S^{2-}	S^0	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Degré d'oxydation	-II	0	+II	+IV	+VI

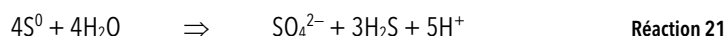
Toutefois, les atomes de soufre ayant la propriété de se lier les uns aux autres pour former des chaînes (propriété de concaténation) la détermination du degré d'oxydation de l'atome de soufre dans certaines structures moléculaires est délicate. En effet, le soufre possède de nombreux composés où la règle de l'octet s'applique difficilement et où la stabilité des molécules sulfurées s'explique mieux par la théorie des orbitales moléculaires, qui considère les électrons comme se déplaçant dans l'ensemble de la molécule sous l'influence de ses noyaux atomiques. Pour la compréhension des systèmes redox producteurs de gaz il n'est pas, dans un premier temps, nécessaire de rentrer dans le détail des répartitions moléculaires des électrons, il suffira de s'en tenir aux degrés d'oxydation du soufre du Tableau 7 ci-dessus.

4.5.2 Dismutation du soufre

La dismutation est une sorte de "fermentation minérale" (cf. § 4.2.2) où l'espèce initialement présent avec un seul degré d'oxydation, se retrouve après la réaction de dismutation sous la forme de deux espèces, l'une oxydée et l'autre réduite. Ainsi, dans le cas du soufre, S^0 , $S_2O_3^{2-}$ et SO_3^{2-} servent à la fois de donneurs et d'accepteurs d'électrons, et génèrent H_2S et SO_4^{2-} comme produits finaux.



Pour les métaboliseurs du soufre microbiens, la dismutation de SO_3^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ est thermodynamiquement favorable. En revanche, la dismutation de S^0 demande un apport d'énergie pour pouvoir se réaliser (réaction endergonique) dans des conditions standard :



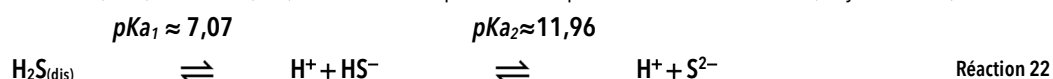
Aussi, le H_2S produit lors des réactions 17 et 18, doit être piégé par des oxydes métalliques sous forme des précipités, afin de maintenir une faible concentration en H_2S et HS^- , et de déplacer la réaction 20 vers la droite afin de rendre ce processus de dismutation thermodynamiquement favorable (Wu *et al.*, 2021).

4.5.3 Sulfato-réduction : $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$

Dans les eaux usées domestiques, la principale source de H_2S est la réduction de SO_4^{2-} (sulfidogénèse) dont la concentration varie de 10 à 200 mg/L (Zhang *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2015b). Bien que SO_4^{2-} soit l'ATE le plus courant, d'autres composés soufrés oxydés, comme par exemple $S_2O_3^{2-}$ et SO_3^{2-} , peuvent constituer des sources de soufre pour les SRB (Hvitved-Jacobsen, 2020). SO_4^{2-} est un ATE disponible à la réduction dans les couches les plus profondes des biofilms et des sédiments, là où les autres ATE ont déjà été consommés. Les résultats expérimentaux d'un pilote de laboratoire, alimenté par des eaux usées réelles à une température d'environ 21°C, ont confirmé cette réduction de SO_4^{2-} en H_2S , déjà observée sur le terrain. Ils ont également révélé que la réduction du SO_4^{2-} et la méthanogénèse se produisent simultanément dans les égouts, la production de CH_4 contribuant considérablement plus à la perte de DCO dissoute dans les égouts que la réduction du SO_4^{2-} (Guisasola *et al.*, 2008).

SO_4^{2-} est réduit en H_2S par des BSR en conditions anoxiques, principalement dans les sédiments et les biofilms immergés des égouts. Les vitesses de réduction de SO_4^{2-} dans les sédiments seraient d'environ 80% supérieures à celles des biofilms (Liu *et al.*, 2015a). La réduction de SO_4^{2-} commence autour de 0 mV vs SHE. Cependant, si Fe^{2+} est disponible, celui-ci a tendance à réagir avec H_2S pour former FeS insoluble. Par conséquent, H_2S est souvent bloqué avant d'atteindre les eaux de surface, et sans pouvoir se disperser dans le ciel gazeux. La production de H_2S a lieu près de la surface des sédiments en raison de la faible solubilité des ions SO_4^{2-} . La stratification des communautés microbiennes et de leurs activités en profondeur est gouvernée par les différences de cinétiques entre les BSR et les Archées méthanogènes (Liu *et al.*, 2015a). Les conditions réductrices induites par la biodégradation de la MO conduisent rapidement les dépôts sédimentaires anoxiques à l'état euxinique (anoxique et sulfureux) où Fe^{3+} et S sont réduits en Fe^{2+} et en H_2S et en composés organo-soufrés volatils, comme le diméthylsulfure (DMS). Dans l'eau, Fe^{2+} et H_2S réagissent pour précipiter sous forme de FeS de couleur noire origine d'un phénomène appelé "*black bloom*", efflorescence noire (Zhou *et al.*, 2021) ou "*black-odorous water*" (Cao *et al.*, 2020).

Dans les sédiments et les biofilms, H_2S est principalement en équilibre sous la forme de deux espèces : les ions hydrogénosulfure (HS^-) et sulfure (S^{2-}), en fonction du pH, selon l'équilibre ci-dessous, à 18°C (Haynes, 2017) :

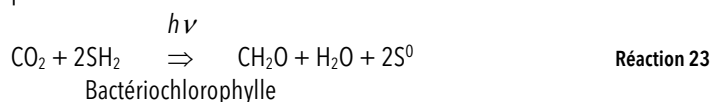


Aux valeurs de pH typiques des eaux usées ($6,5 < pH < 8,5$), les espèces dominantes sont $H_2S_{(dis)}$ et l'ion HS^- , tandis que S^{2-} est négligeable. Dans les eaux usées, à $pH \leq 6$, pratiquement 100% du H_2S est sous forme non-ionisée $H_2S_{(dis)}$. Seule cette forme non ionisée $H_2S_{(dis)}$ peut être transférée vers le ciel gazeux de l'égout à travers l'interface air/eau, donnant lieu à l'émission de $H_2S_{(gaz)}$. Cette émission est un processus physico-chimique complexe faisant intervenir les teneurs en composés sulfurés dissous des phases aqueuse et gazeuse, la température, le pH et les conditions aérauliques et hydrauliques.

A noter que l'ajout de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pour le traitement de l'eau potable augmente considérablement la concentration en sulfate dans les eaux usées et, indirectement, constitue la principale source de soufre. Cet effet involontaire de la gestion des eaux urbaines pourrait être évité en passant à des coagulants sans sulfate, sans coût supplémentaire ou marginal par rapport à de grandes économies potentielles sur la corrosion des égouts (Pikaar *et al.*, 2014).

4.5.4 Photosynthèse phototrophes sulfo-oxydantes

Il existe une voie métabolique anaérobie impliquant H_2S et CO_2 : la photosynthèse anaérobie microbienne de la Figure 4b. C'est une photosynthèse primitive (avant l'apparition de O_2 sur Terre) des bactéries pourpres sulfo-oxydantes (PSB ; *Photo-synthetic purple Sulfur Bacteria*) utilisant CO_2 comme donneur d'électrons et H_2S comme ATE, en l'oxydant en S^0 élémentaire (Stumm & Morgan, 1996; Mopper *et al.*, 2019), beaucoup moins énergétique que la photosynthèse aérobie des végétaux, elle est active à la surface des sédiments anoxiques.



Cette voie photosynthétique fixatrice du carbone "lumière-dépendante" a la particularité d'être encore active dans l'obscurité après avoir été soumise à la lumière, indice que la fonction est bien assurée par un consortium microbien plutôt qu'une espèce microbienne particulière (Casamayor *et al.*, 2008). Cette voie peut contribuer à réduire les émissions de H_2S dans les lagunes d'épuration, ayant une strate anoxique, ou à la régénération des lits de fixation de H_2S .

4.5.5 Composés soufrés volatils (CSV) : les mercaptans

L'action de micro-organismes anaérobies, conduit par réduction des sulfate ou hydrolyse des acides aminés soufrés, à des thiols volatils ou mercaptans, ainsi nommés pour leur forte affinité avec Hg (de *mercurius captans*, "capte le mercure"). Les principaux composés soufrés volatils susceptibles de se former par dégradation de composés soufrés résiduels sont le : disulfure de carbone (CS_2) ; méthane-thiol (méthyl-mercaptant CH_3SH) ; l'éthane-thiol (éthyl-mercaptan : $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) ; le diméthyl-sulfure (sulfure de diméthyle : $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) ; diéthyl-sulfure (sulfure de diéthyle : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$) ; et diméthyl-disulfure (disulfure de diméthyle : $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$). Ils sont inflammables, ont une odeur désagréable et une nocivité voisine de celle de H_2S . D'ailleurs, l'éthane-thiol est utilisé comme additif odorant dans le gaz naturel, afin d'alerter olfactivement d'éventuelles fuites de gaz (INRS, 2007). Le seuil olfactif de CH_3SH ($4,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est beaucoup plus bas que celui de H_2S ($0,03 \text{ mg}/\text{m}^3$). Les plaintes des riverains contre les odeurs dites "d'égout" sont généralement attribuées à la présence de H_2S , mais elles peuvent provenir également de la présence de CSV et/ou de COV. Ainsi, même de petites quantités de CH_3SH auront un impact olfactif plus important (INERIS, 2021b). Une analyse des gaz émis en STEP (décanteur primaire) montre que H_2S et CH_3SH sont les deux CSV dominants du ciel gazeux. Les teneurs en $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ sont en général en dessous de leur seuil d'olfaction (Bazemo *et al.*, 2021).

4.5.6 Émissions de sulfure d'hydrogène (H_2S)

Les campagnes de mesure en égouts de Calafell en Catalogne (Espagne), permettent d'estimer les émissions annuelles de H_2S à $0,3 \text{ kg}/\text{an}$ en été, et $0,5 \text{ kg}/\text{an}$ en hiver (Eijo-Río *et al.*, 2015). A noter le quasi doublement de la production de H_2S en hiver, par rapport à l'été, à l'inverse de CH_4 dont les plus forts taux de production sont mesurés en été. Cela confirme la préférence des méthanogènes pour les températures relativement élevées. Le taux moyen de production de H_2S des biofilms mesurés en laboratoire est de $1,27 \pm 0,13 \text{ g-S}/(\text{m}^2 \cdot \text{j})$ (Guisasola *et al.*, 2008).

Une étude sur la génération, la libération et le transport de H_2S dans un égout principal équipé trois chutes du secteur de Bonnie Doon, Edmonton (Alberta, Canada), montre une faible production de H_2S dans les sections en amont de l'égout ($\text{H}_2\text{S}_{(\text{dis})} < 0,5 \text{ mg}/\text{L}$). Toutefois, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{dis})}$ s'accumule dans le tronçon amont sous de faibles teneurs en OD ($< 1,5 \text{ mg}/\text{L}$) et n'est pas détecté au niveau des regards sous écoulement gravitaire normal. Cependant, une forte concentration de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{gaz})}$ a été détectée au niveau des chutes (taux de turbulences élevé) même sous de faibles teneurs en $\text{H}_2\text{S}_{(\text{dis})}$, avec une teneur moyenne en $\text{H}_2\text{S}_{(\text{gaz})}$ de 15 ppm ($20 \text{ mg}/\text{m}^3$). En fait, le coefficient de transfert de O_2 et H_2S au niveau des chutes est beaucoup plus élevé que dans les parties à écoulement gravitaire. Aussi, H_2S faiblement généré en amont, est massivement libéré au niveau des chutes et le flux gazeux est entraîné vers aval, induisant de hot-spots d'émission de gaz, sources de plaintes, loin du lieu de production. Les chutes, et plus généralement toute zone de turbulences d'un réseau d'égout, dégazent le H_2S présent. Aussi, même de faibles teneurs dissoutes, peuvent localement conduire à des teneurs élevées de H_2S dans le ciel

gazeux. De plus, Yang et al (2020) calculèrent un dégazage accru en fonction de la hauteur de chute d'eau. Le coefficient de transfert de H₂S est d'environ 300/h pour une hauteur de chute de 2,7 m, suivie d'une hauteur de chute de 5,2 m et de 54/h pour une hauteur de chute de 2,0 m (Yang *et al.*, 2020).

4.6 Cycle du phosphore

Le phosphore (P) est un élément biochimique clé de la 15^{ème} période (colonne de l'azote) du tableau périodique, voisin du soufre (16^{ème} période). Les esters phosphoriques assurent la base de acides nucléiques ADN et ARN, jouent un rôle essentiel dans le métabolisme énergétique sous forme d'ATP/ADP et de coenzymes (ex : Coenzyme A, pyrophosphate de thiamine, phosphate de pyridoxal), et soutiennent la structure cellulaire sous forme de phospholipides membranaires. Ajoutons, enfin que le phosphore est chez les vertébrés un constituant majeur du squelette : l'hydroxyapatite des os : Ca₅(PO₄)₃(OH) ; et la fluorapatite de l'émail dentaire : Ca₅(PO₄)₃F.

Le cycle biogéochimique du phosphore est étroitement associé aux cycles du fer, du manganèse et du soufre. Le phosphore est présent dans l'environnement pratiquement exclusivement à l'état d'oxydation +5, sous la forme d'ion phosphate (PO₄³⁻). Son cycle est généralement considéré comme un cycle exclusivement sédimentaire, entre la lithosphère et l'hydrosphère, où l'atmosphère ne jouerait aucun rôle significatif, car le phosphore était à tort supposé ne subir aucune réaction redox. Or, lorsque le potentiel redox tombe en dessous de -300 mV/SHE, dans certains écosystèmes particulièrement anoxiques, tels que les zones humides et dans des conditions locales particulières favorisant l'anaérobiose, comme les systèmes dystrophes, voire euxiniques comme les égouts, PO₄³⁻ devient un ATE avec la production de formes gazeuses comme PH₃ (gaz de marais), P₂H₄ (diphosphane) ou CH₃PH₂ (méthylphosphine) (Fu & Zhang, 2020). Les voies biochimiques responsables de la production de composés phosphorés gazeux n'ont pas encore été clairement caractérisées, et la génération de PH₃ ne semble pas d'une ampleur comparable à la sulfidogenèse et à la méthanogenèse. La réduction de PO₄³⁻ en PH₃ en condition naturelle est endergonique (Roels & Verstraete, 2001; Pasek, 2019) :



Aussi, il semble improbable que cette réduction soit impliquée dans un cycle énergétique microbien. La dismutation de l'acide phosphoreux (H₃PO₃) en PH₃ et H₃PO₄ est en revanche légèrement exergonique à faible pH. En raison de la volatilité et la réactivité de PH₃, l'équilibre peut être déplacé vers la droite et la réaction ci-dessous est ainsi favorisée. Les micro-organismes en environnement anoxique tels que les boues anaérobies de STEP peuvent obtenir toute l'énergie nécessaire à leur croissance en oxydant HPO₃²⁻ en HPO₄²⁻ par dismutation (Bains *et al.*, 2019).



Le mécanisme de production biologique de PH₃ le plus plausible actuellement serait le suivant (Bains *et al.*, 2019) : dans un hydro-système anoxique stratifié en deux couches avec :

- 1) Réduction de H₃PO₄ en H₃PO₃ dans une couche inférieure froide, à pH<7, et appauvrie en ATE, comme SO₄²⁻ ou CO₃²⁻ ;
- 2) Dismutation dans une couche supérieure plus chaude, à pH<4, en PH₃ du H₃PO₃ produit dans la couche inférieure froide.

Les eaux usées sont une source de PH₃. Selon Dévai et al (1988), 30 à 45% des pertes de P_{tot} en STEP seraient attribuables à la libération de PH₃ dans l'atmosphère (Devai *et al.*, 1988). Une valeur minimale de production de PH₃ de 0,39 ng/L d'eau usée/jour a été mesurée dans des échantillons composites d'eaux usées entrantes, tandis que une valeur maximale de 268 ng/kg de boue humide/jour a été mesurée dans des échantillons de sédiments prélevés en STEP (Devai *et al.*, 1999). La réduction de PO₄³⁻ en PH₃ pourrait constituer une voie de récupération du phosphore dans les STEP, là où la déphosphatation reste encore assez problématique.

Geng et al. (2005) ont suivi la production de PH₃ dans le lac Tai (Taihu), dans la province de Jiangsu (RPC), un des cinq plus grands lacs de Chine (2.250 km²) particulièrement touché par l'euxinisme. Les analyses détectèrent PH₃ partout : les sédiments, les eaux du lac et l'atmosphère de la région du lac Tai (Geng *et al.*, 2005). Le flux annuel moyen de PH₃ dans les sédiments et l'eau a été estimé à environ 1,38±0,5 pg/(m².h), la valeur moyenne annuelle d'émission de PH₃ des sédiments du lac Tai vers l'eau superficielle a été calculée égale à 28,3±10,2 g/an, ce qui entraîne une concentration de PH₃ dans l'eau allant jusqu'à 6,05±2,2 pg/L. L'importance réelle du flux de PH₃ pourrait même être plus élevée, car PH₃ pourrait être partiellement consommé dans la couche oxygène à l'interface sédiment/eau et dans la colonne d'eau. Des concentrations élevées de PH₃ liées à la matrice particulaire ont été mesurées dans des carottes de sols et sédiments

collectés dans des écosystèmes de toundra dans l'Arctique dans une gamme de 39,59 ng/kg à 11,77 µg/kg de poids sec (Zhu *et al.*, 2011).

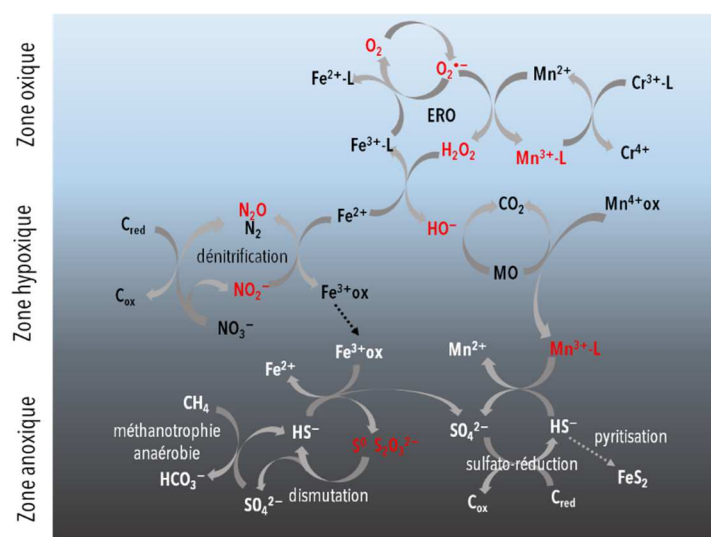
En tant que l'une des zones humides anthropiques les plus largement distribuées sur la planète, les rizières fournissent un environnement anaérobie favorable à la formation et à l'émission de PH_3 . Niu *et al.* (2013) ont mesuré des niveaux ambiants de PH_3 dans les rizières, allant de $2,37 \pm 0,61 \text{ ng/m}^3$ à $24,83 \pm 6,53 \text{ ng/m}^3$ et une moyenne de $14,25 \pm 4,55 \text{ ng/m}^3$. Le flux d'émission de PH_3 le plus élevé était de $22,54 \pm 3,90 \text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$, le flux le plus faible de $7,64 \pm 4,83 \text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$, et le flux moyen de $14,17 \pm 4,98 \text{ ng/(m}^2\cdot\text{h)}$ (Niu *et al.*, 2013).

4.7 Intrication des cycles biogéochimiques

Il convient de garder à l'esprit que loin d'être chacun indépendant, tous ces cycles redox biogéochimiques, impliquant principalement la transformation de C, N, S, O, Fe et Mn dans des conditions oxydiques et anoxiques, sont interconnectés et échangent continuellement de l'énergie sous forme d'électrons, à des vitesses parfois si rapides, que les ATE restent en concentrations très faibles, car ils ne s'accumulent pas dans le milieu (notion de cycles cryptiques, cf. §4.7.2 plus bas).

4.7.1 Imbrication des intermédiaires redox

Un cycle biogéochimique comme celui de Fe, où les réactions redox n'impliquent le transfert que d'un seul électron, peut sembler simple. Mais c'est une impression fallacieuse. Nous avons vu Figure 9 (p. 31) la grande diversité des processus biologiques et physico-chimiques impliqués dans le cycle de Fe. De plus, des minéraux à valence mixte ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) comme magnétite ou la rouille verte²⁵ peuvent agir à la fois comme donneurs d'électrons (oxydation de Fe^{2+}) et ATE (réduction du Fe^{3+}). Globalement, les transformations redox, biologiques et physico-chimiques, de Fe et S sont impliquées dans la plupart des grands cycles biogéochimiques, tels ceux de l'oxygène, du carbone, de l'azote et du manganèse. La Figure 11 illustre cette imbrication des cycles biogéochimiques de manière simplifiée. Ces transformations redox fondamentales se retrouvent dans les processus biochimiques internes des organismes vivants, comme par exemple : Fe des groupements hémiques des transporteurs de O_2 (*myoglobine*, *hémoglobine*), d'électrons (*cytochrome-c*, et *cytochrome-P450*) et les groupes prosthétiques de certaines enzymes (*cytochrome oxydases*) ; FeS des ferrédoxines de la photosynthèse et les enzymes de la chaîne respiratoire (déshydrogénases) ; et S des ponts disulfures impliqués dans la stabilisation des structures protéiques, la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ERO^{26}) et la régulation de la transcription (Lehninger, 1985). Autant de preuves de l'absence de solution de continuité entre le monde minéral et organique, et d'une internalisation des processus redox primitifs dans les cellules vivantes au cours de leur évolution (Jordan *et al.* 2021). Ces réactions redox ont dû être parmi les premières fonctionnalités acquises il y a 3,8 Ga par les toutes premières formes de vie sur terre (Bromberg *et al.* 2022).



²⁵ Famille d'hydroxydes de fer de couleur bleu-vert (gley), composés de couches de Fe^{2+} et de Fe^{3+} intercalées d'anions tels que CO_3^{2-} , Cl^- ou SO_4^{2-} , en une structure d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL, ou argiles anioniques).

²⁶ ERO, ou *Reactive Oxygen Species* (ROS) telles que l'ion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$).

Figure 11 : Schéma simplifié de cycles élémentaires et processus montrant l'imbrication d'intermédiaires réactifs clés (en rouge). La production et la consommation rapides de ces intermédiaires masquent leur poids réel dans les cycles. Abréviations : ERO : espèces réactives de l'oxygène, c.-à-d. : superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et radical hydroxyle ($HO^{\bullet}$) ; L = ligand ; Ox = oxyde ; rouge = réduit ; ox = oxydé (Hansel *et al.*, 2015).

En raison de la diversité des réactions impliquant le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} , il semble probable que le fer soit rapidement recyclé dans tout environnement où un gradient redox existe. Cela est particulièrement vrai si on considère que les processus microbiens impliquant le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} sont connus pour coexister en milieu hypoxique, zone de transition redox (redoxcline) au gradient redox plus ou moins marqué (Kappler *et al.*, 2021).

4.7.2 Cycles redox cryptiques

En général, mesurer une cinétique de réactions chimiques consiste à quantifier les produits de réaction en fonction du temps. Or, des indices suggèrent que des intermédiaires très réactifs, mais fugaces et en faibles concentrations, peuvent jouer un rôle central dans les cycles biogéochimiques, comme par exemple les oxydes d'azote dans le cycle de l'azote. Leur faible concentration dissoute ($\approx$ nM au μ M) reflètent des conditions stables, où les cinétiques de production et de consommation sont étroitement couplées. Aussi, en raison de leur recyclage rapide, le cycle de ces espèces redox peut être "invisible" à l'analyse, caché ou cryptique, sans signature chimique persistante évidente, malgré un flux important. Or, ces espèces cryptiques (en rouge dans la Figure 11), peuvent contrôler les cycles de plusieurs éléments et l'activité des populations microbiennes de façon disproportionnée par rapport à leur concentration instantanée. Ainsi, le cycle du fer peut "tourner" sans changement mesurable de l'état redox du fer dans tout milieu où il est le facteur limitant. C'est aussi vrai pour les espèces particulièrement instables comme l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$, sa mesure directe *in situ* est très délicate et, par conséquent, il existe de nombreux environnements où leur présence est suspectée mais leur pertinence environnementale n'a pu être vraiment confirmée (Kappler & Bryce, 2017).

5 Bio-corrosion

L'ÉGOUT EST UNE SOURCE DE H_2S , un gaz toxique et corrosif à l'odeur nauséabonde, mais sa nocivité ne s'arrête pas là. Près de 99% de la bio-corrosion des bétons en égout lui est attribuée. Avec O_2 comme principal agent de corrosion des métaux, H_2S participe activement à la destruction des structures en métal et en béton armé des égouts.

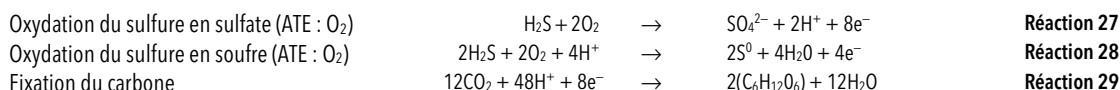


Photo 1 : égout et regard corrodés

En effet, le béton et le fer, matériaux majoritairement utilisés actuellement dans la construction des égouts, manquent intrinsèquement de résistance chimique aux acides et à l'oxydation. Cette faiblesse est cause de problèmes persistants et imprévisibles, imposant des interventions coûteuses et difficiles si on veut éviter des pertes de fonctionnalité par obstruction due à des chutes de matériaux, voire la destruction de l'égout par effondrement de la voûte. Stations de relevage et regards, ainsi que de grandes sections de collecteurs, sont connues pour s'être effondrés par perte d'intégrité structurelle due à la bio-corrosion. Aussi, celle-ci est-elle un souci majeur des gestionnaires de systèmes d'assainissement, surtout dans les centres urbains où l'âge de certaines infrastructures dépasse le siècle.

5.1 Sulfo-oxydation bactérienne

Le principal responsable de la bio-corrosion serait H_2S présent dans le ciel gazeux de l'égout. Ce H_2S diffuse à travers le mince film liquide qui recouvre les parois humides de l'égout. Là, des bactéries chimio-autotrophes aérobies vont l'oxyder et former du H_2SO_4 , selon le système d'équations ci-dessus.



L'oxydation du H_2S sur les parois de l'égout est un processus à la fois chimique et microbiologique, ce qui rend complexe l'étude totale des processus d'oxydation. La bio-corrosion est toujours associée à la colonisation des surfaces par SRB et SOB (*Sulphide-Oxidizing Bacteria*). Ces SOB ont la capacité d'oxyder H_2S , soit en SO_4^{2-} et d'excréter des protons (acide sulfurique) (Réaction 27) ; soit en soufre élémentaire S^0 (Réaction 28) ; afin d'utiliser les électrons générés comme source d'énergie pour la synthèse de MO (Réaction 29). En dessous de pH 6, le ciment Portland est facilement décomposé, et en dessous de pH 4, pratiquement tous les liants à base de calcium sont rapidement dissous. De plus, la sulfo-oxydation est un processus de corrosion actif car les bactéries continuent à produire H_2SO_4 entretenant ainsi une corrosion acide qui progresse à des vitesses pouvant atteindre 12-14 mm/an dans de nombreux égouts, voire 25 mm/an dans certaines structures particulièrement attaquées (Kaushal *et al.*, 2020).

5.2 Bio-corrosion des bétons

Une synthèse des données disponibles permet de reconstituer le processus de bio-corrosion comme une suite de phases suivantes (Noeiaghahi *et al.*, 2017; Kaushal *et al.*, 2020) :

- 1) **Carbonatation** des parois. La surface du béton fraîchement coulé est très alcaline (pH $\approx$ 12-13). Les SOB ne peuvent pas coloniser ces surfaces de béton frais trop alcalines. La carbonatation (cf. Equations de la Figure 5, p. 21) est le processus par lequel le CO_2 se dissout dans l'eau interstitielle du ciment durci. Cette eau interstitielle contient de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ partiellement dissocié en deux ions, Ca^{2+} et $2OH^-$. CO_2 se dissout alors dans l'eau interstitielle et produit des ions carbonates CO_3^{2-} et de l'eau. CO_3^{2-} se combine à Ca^{2+} pour former du $CaCO_3$ insoluble. Le béton entièrement carbonaté a un pH $\approx$ 8. La couche carbonatée empêche la pénétration de CO_2

supplémentaire. Cette couche pouvant atteindre une épaisseur de 1 mm, est réactive aux acides.

- 2) **Adsorption du H₂S sur les parois humides.** H₂S est en équilibre avec le ciel gazeux selon la réaction 16 (p. 35), il donne par sulfato-réduction du SO₄²⁻ (cf. § 4.5.3, p. 34). Selon le pH des eaux usées, H₂S va plus ou moins passer dans le ciel gazeux et s'adsorber sur les parois humides de l'égout. Sous l'action de l'humidité, de la température et de O₂, le pH alcalin de la paroi (pH > 10) va dissocier H₂S → S²⁻ + 2H⁺, libérant des protons qui acidifient la surface. Plus la concentration en H₂S est élevée, plus le phénomène d'adsorption est intense (Kaushal *et al.*, 2020) ;
- 3) **Colonisation du biofilm par les SOB neutrophiles.** Le genre *Thiobacillus* sp., regroupe des SOB aérobies et autotrophes se développant sur les surfaces humides, et oxydant H₂S en SO₄²⁻ avec libération de 2 protons H⁺ qui ensuite corrodent les structures des égouts par réaction chimique avec le béton et les métaux. *Thiobacillus thioparus* serait la première espèce à coloniser la surface du béton lorsque son pH est abaissé à pH ≈ 9. L'oxydation du thiosulfate S₂O₃²⁻ par *T. thioparus* conduit via de multiples réactions à des acides poly-thioniques et à une baisse supplémentaire du pH proche de la neutralité. Cependant, *Th. thioparus* disparaît progressivement au fur et à mesure que le pH baisse. Lorsque le pH de la surface atteint des conditions modérément acides (pH ≈ 6), la colonisation par *Th. novellus*, *Th. neopolitanus*, et *Th. intermedius* démarre, contribuant à une baisse supplémentaire du pH ;
- 4) **Colonisation du biofilm par les SOB acidophiles.** A un pH < 5, une rapide conversion abiotique et biologique de S₂O₃²⁻ en soufre élémentaires (S⁰) stimule l'oxydation du soufre grâce à la colonisation de *Acidithiobacillus thiooxidans*. La production accélérée d'acide sulfurique H₂SO₄ réduit le pH à des valeurs proches de 1, une valeur inhibitrice, même pour *A. thiooxidans* (Noeiaghahi *et al.*, 2017). Sur des surfaces exposées à de fortes concentrations de H₂S (> 50 ppm, 70,5 mg/m³) des pH proches de 0,5 ont été mesurés, ce qui est approximativement équivalent à une solution de H₂SO₄ à 7% ;
- 5) **Formation de gypse.** L'attaque du matériau cimentaire par H₂SO₄ induit la formation d'une couche de corrosion à la surface du béton, constituée de gypse humide (CaSO₄ à différents états d'hydratation). CaSO₄·2H₂O est expansif avec une augmentation de volume de 124%, ce qui induit un délitement des couches de gypse pulvérulent. L'épaisseur de cette couche s'étend dans le béton sans pouvoir protecteur contre les gaz et les micro-organismes, aussi des quantités de plus en plus importantes de H₂SO₄ sont produites en réaction avec le béton ;
- 6) **Formation d'ettringite.** La formation d'un sulfate de calcium et d'aluminium hydraté (ettringite [Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O]) au cours du processus de réaction acide constitue une autre facette du problème. L'ettringite est aussi expansive et provoque des fissures et des piqures internes, ce qui offre de nouvelles surfaces pour la réaction chimique et de plus en plus de sites de pénétration pour l'attaque acide dans le béton ;
- 7) **Perte de matière.** La transformation du béton en gypse et en ettringite détruit l'intégrité structurelle et la capacité de charge du béton, ce qui peut entraîner l'effondrement de la voûte de l'égout (Zhang *et al.*, 2008; Haile *et al.*, 2010).

La bio-corrosion ne peut avoir lieu qu'en présence d'une alimentation suffisante en H₂S gazeux (>2,0 ppm, 2,8 mg/m³), d'une humidité relative élevée (>87%), de CO₂ et d'O₂ atmosphérique (comme ATE). Ces conditions existent dans la majorité des réseaux pendant au moins une partie de l'année (Kaushal *et al.*, 2020). La vitesse de corrosion du béton dépend de sa résistance intrinsèque et de sa densité, de son hydrophobicité, de la géométrie du conduit et sa capacité de remplissage (la bio-corrosion prend place au-dessus de la ligne d'eau), de la concentration de H₂S dans le ciel gazeux, de l'acidité produite et du degré de pénétration de l'acide.

Bien évidemment les cycles biogéochimiques vus ci-dessus restent totalement opérationnels, ainsi les autres gaz d'égout (CH₄, NH₃, CO₂, CO) peuvent subir oxydation et/ou métabolisation par la micro-biocénose aérobie croissant sur les parois humides de l'égout et s'ajouter aux sources de nutriments provenant du béton (carbonates et phosphates), pour soutenir les SOB, voire d'autres micro-organismes non encore clairement identifiés.

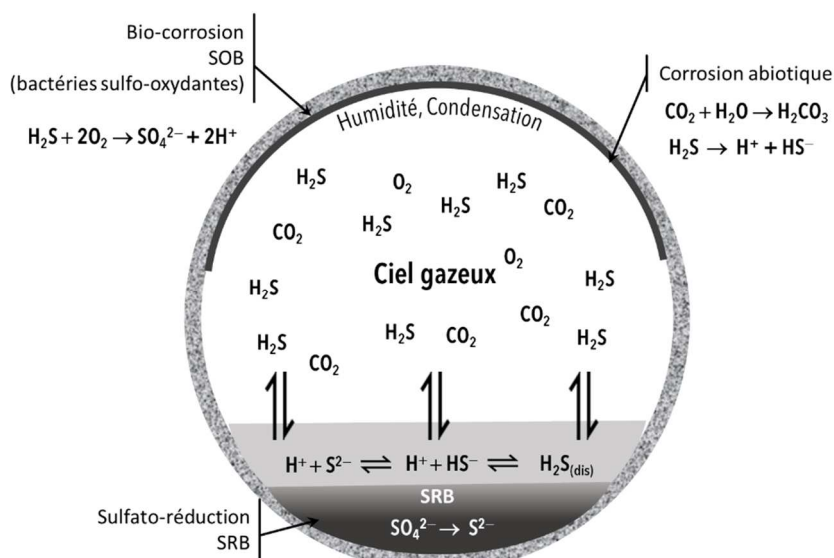


Figure 12 : phases du processus chimique et microbiologique de corrosion de la paroi des égouts en béton : 1) production de H_2S par les BSR (bactéries sulfato-réductrice) principalement sédimentaires ; 2) passage du H_2S dissous dans le ciel gazeux ; et 3) condensation sur la voûte de l'égout où un biofilm SOB (bactéries sulfo-oxydantes) va oxyder H_2S en acide sulfurique H_2SO_4 .

5.3 Corrosion des métaux

Le béton n'est pas le seul matériau à subir une corrosion en égout. La plupart des métaux, y compris de nombreux alliages d'acier inoxydable, peuvent également être attaqués et corrodés. De plus, les conduites en béton $\varnothing > 0,60$ m utilisés dans les systèmes d'assainissement sont souvent en béton armé, afin de résister à la conjugaison de la pression interne et de contraintes externes. Au fur et à mesure que le béton se corrode, l'acier de l'armature, initialement protégé par la matrice alcaline du béton, s'expose également à une éventuelle corrosion. Les facteurs contribuant à la corrosion de l'acier de ces armatures sont les suivants :

- 1) Dissolution acide par H_2SO_4 du béton protégeant le métal, avec des pH pouvant atteindre 2,4 ;
- 2) Pénétration de H_2S , CO_2 , O_2 et H_2O jusqu'à l'armature métallique via des microfissures du béton ;
- 3) Exposition directe de l'armature par l'écaillage ou l'épaufrure locale du béton.

Traditionnellement la corrosion des métaux est vue selon deux voies (WERF, 2007, 2010; Hvitved-Jacobsen, 2020) :

- 1) Attaque chimique acide par la dissociation de $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+$;
- 2) Bio-corrosion par production de H_2SO_4 .

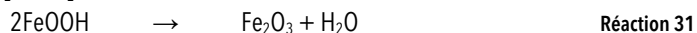
Toutefois les métaux sont des accepteurs d'électrons et réagissent avec H_2S pour donner des sulfures métalliques stables et insolubles (ex : K_s de FeS , Fe_3S_4 et $\text{FeS}_2 < 10^{-16}$). Les sulfures auraient donc plutôt un rôle protecteur. De plus, H_2S ne peut pas pénétrer facilement en profondeur et atteindre les armatures encore enfouies dans le béton, car étant donnée la faible acidité de H_2S , (cf. réaction n°16, page 34 : $pK_{a1} = 7,07$; $pK_{a2} = 11,96$, 18°C), il est rapidement neutralisé par la pH alcalin du béton. En revanche, un acide fort comme H_2SO_4 peut pénétrer, mais là aussi, l'environnement alcalin du béton le neutralise rapidement et par conséquent, sa pénétration à l'intérieur du béton à partir du front de corrosion est très lente. La bio-corrosion reste un phénomène superficiel.

En fait, H_2S et H_2SO_4 biogénique ne semblent jouer qu'un rôle mineur dans la corrosion de l'acier exposé aux gaz présents dans le ciel gazeux de l'égout. Et d'ailleurs, les études de Song et al. (2018) ne détectent aucune trace de S^{2-} ou SO_4^{2-} dans les rouilles d'armatures métalliques corrodées, ni dans les aciers directement exposés au ciel gazeux de l'égout, indiquant ainsi une faible participation directe de H_2S et H_2SO_4 à la formation des produits de la corrosion des métaux. Cette absence de sulfure dans les rouilles est aussi attribuable à la faible acidité du H_2S (Song *et al.*, 2019).

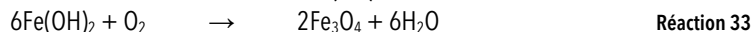
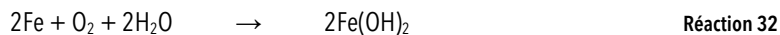
En fait, il semble que dans les conditions de température et d'humidité régnant dans un égout, O_2 soit le principal responsable de la corrosion des métaux en égouts. C'est du moins ce que suggère fortement l'abondance des oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) dans la couche de rouille couvrant les armatures métalliques corrodées. Cela se comprend, quand on compare les concentrations respectives de O_2 et H_2S dans le ciel gazeux. O_2 est présent à une concentration supérieure de 3 à 4 ordres de grandeur ($\approx 20\%$, soit 200 000 ppm) à celle de H_2S (de quelques ppm à quelques centaines de ppm). Il en résulte un

taux de diffusion de O_2 plus élevé que celui de H_2S (Song *et al.*, 2019). Globalement, le processus le plus probable, selon la teneur en O_2 est décrit par les réactions ci-dessous :

Dans les zones à teneurs élevées en O_2 , où Fe est oxydé en Fe^{3+} , insoluble (rouille) :



Dans les zones à faibles teneurs en O_2 , où Fe est oxydé en Fe^{2+} , soluble donc mobile :



Outre les oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), principaux composants de la rouille, des teneurs plus élevées en chlorures de fer ($FeCl_x(H_2O)_z$) ont été observées à l'interface acier/rouille. Indiquant une possible corrosion due à la dissolution, la migration et l'accumulation de Cl^- . Bien que la corrosion de l'acier induite par Cl^- soit un phénomène connu, la façon dont les Cl^- se répartissent dans la couche de corrosion et la favorisent reste inconnue (Song *et al.*, 2020).

En fait, rapidement se mettrait en place une cellule électrochimique, où, la région anodique à la surface de l'armature métallique fournit Fe^{2+} et les électrons, et la région cathodique en surface du béton rejette ces électrons vers l'ATE le plus abondant et électropositif : O_2 .

Lorsque la bio-corrosion atteint la surface des armatures, des macro-fissurations du béton dues à l'expansion du gypse et de l'ettringite, et de la rouille des armatures métalliques, ainsi que des microfissurations, accélérées par la dissolution, la diffusion et le dépôt de Fe au niveau du front de bio-corrosion du béton, se propagent.

De plus dans un environnement humide et en présence d' O_2 , Fe^{2+} s'oxyde rapidement en Fe^{3+} . La présence de protons H^+ acidifiant sur les surfaces humides augmente la vitesse de corrosion. Il semble y avoir un lien entre l'existence de composés phosphorés gazeux hautement réactifs et l'augmentation des niveaux de corrosion des métaux. Les composés réactifs pourraient être formés par des micro-organismes ou être libérés des impuretés phosphorées du fer par l'action de métabolites microbiennes (Roels & Verstraete, 2001).

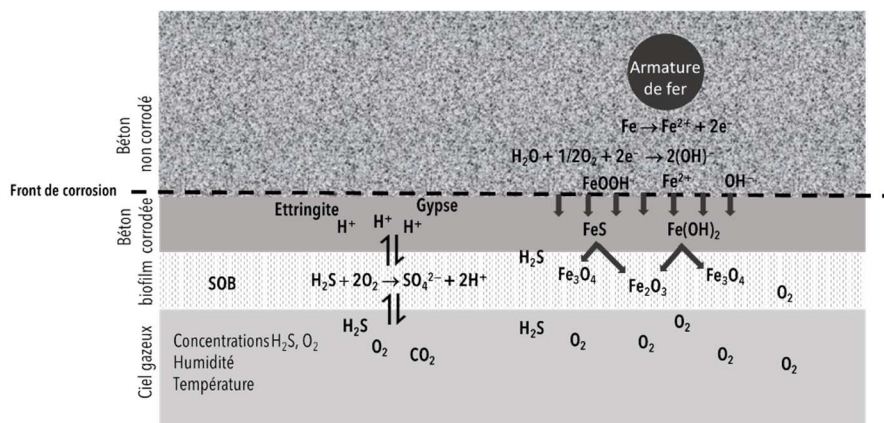


Figure 13 : Schéma synthétique (et simplifié) des réactions de corrosion du béton et d'une armature de fer dans la paroi d'un égout : 1) à gauche, la bio-corrosion par production d'acide sulfurique H_2SO_4 par le biofilm de bactéries sulfo-oxydantes (SOB) avec attaque du béton et production de gypse $CaSO_4$, et d'ettringite, dont le foisonnement conduit à une fissuration du béton ; et 2) à droite, la corrosion d'armatures métalliques par micro-diffusion de O_2 , oxydation du fer en Fe^{2+} soluble, formation oxyhydroxydes de Fe, puis formation d'oxydes ferreux (Fe^{2+}) solubles, ou ferriques (Fe^{3+}) insolubles, en fonction de la concentration en O_2 locale. Les sulfures de fer FeS formés par réaction de Fe^{2+} avec les ions S^{2-} sont oxydés en présence de O_2 , en oxydes de fer ferreux ou ferriques (Noeiaghahi *et al.*, 2017; Kaushal *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2020).

Le mécanisme de corrosion des armatures métalliques directement exposées aux gaz d'égout ou faiblement recouvertes de béton est plus complexe que celui des armatures protégées par le béton. Les produits de corrosion et les réactions prédominantes varient en fonction du temps d'exposition et de la progression de la bio-corrosion du béton. Les principaux produits de corrosion des armatures de fer identifiés sont constitués d'oxydes de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4), d'oxyhydroxydes de fer ($FeOOH$ et $FeO(OH)$ sous formes lèpidocrocite et goëthite), de sulfures de fer (FeS , Fe_3S_4 et FeS_2), chlorures de fer ($FeCl_x(H_2O)_z$) et du sulfate de fer ($Fe_2(SO_4)_3(H_2O)_z$) à divers degrés d'hydratation (Song *et al.*, 2020).

6 Leviers de contrôle des gaz d'égout

6.1 Cohérence fonctionnelle des écosystèmes

EN RAISON DE LA GRANDE COHERENCE FONCTIONNELLE inhérente à tout écosystème, les changements d'état d'un système biogéochimique peuvent être considérés comme des réponses coordonnées aux changements de trois logiques imbriquées : logique de forme ou de géomorphologie (contraintes de l'espace physique, support des réactions biogéochimiques), logique des flux (eau, température, ATE, MO et nutriments minéraux) et logique biocénotique (diversité des activités métaboliques). Ces trois logiques constituent un ensemble cohérent d'interrelations conduisant à la création de points (hot spots) et de moments (hot moments) particulièrement productifs de gaz (Figure 14).

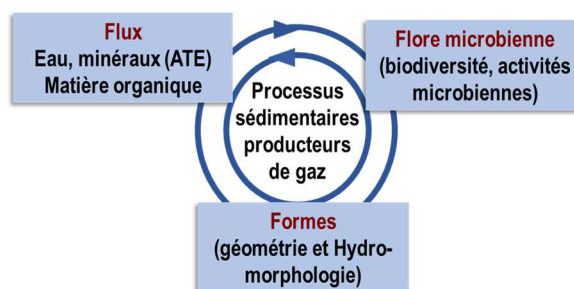


Figure 14 : Cadre conceptuel de contrôle de la production des gaz en égout (ATE : accepteurs terminaux d'électrons).

La présence de gaz, comme H_2S , CH_4 , N_2O ou CO_2 , en certains lieux et à certains moments, est le résultat d'interactions entre les formes locales (morphologie, géométrie du réseau), l'intensité locale des flux (eau, nutriments minéraux, ATE, MO, température) et la micro-biocénose résidente (active ou spores). Nous avons vu section § 4 (p. 17) qu'une caractéristique commune à toutes les réactions productrices de gaz d'égout est d'être fondées sur des réactions d'oxydo-réduction, et les gaz les plus nocifs (CH_4 , H_2S , PH_3 et NH_3) sont les produits réduits de ces réactions redox. Dans des conditions anoxiques, propices à la production de gaz, certains points chauds locaux (hot spots) de production gaz peuvent apparaître, à certains moments particuliers (hot moments). Les techniques actuelles de contrôle de ces points et moments actifs se concentrent sur deux types d'actions :

- 1) Actions physiques, comme : les modifications géométrie du réseau (ex : ouvrages, conduites) visant à minimiser la formation de zone de dépôts anoxiques, producteurs de gaz réduits ; et la ventilation, la création de flux d'air visant à évacuer les gaz nocifs du ciel gazeux vers l'extérieur du réseau, avec un éventuel piégeage pour neutralisation ;
- 2) Actions physico-chimiques, comme l'injection de réactifs chimiques (dosage chimique) neutralisant la production de gaz par action sur la micro-biocénose (ex : injection d'ATE : NO_3^- , bullage O_2 ou d'air), ou précipitation des formes dissoutes par des réactifs chimiques, bloquant ainsi le transfert des gaz vers le ciel gazeux, par déplacement des réactions d'équilibre n°1, n°2 et n°20 vers la droite, et les formes ionisées NH_4^+ , CO_3^{2-} et S^{2-} (ex : injection de NaOH pour accroître le pH ou de métaux pour précipiter les ions S^{2-} sous formes insolubles).

La première approche n'est pas toujours réalisable en milieu urbain où l'espace est cher et le flux des rejets parfois trop important ; et la seconde approche implique un coût supplémentaire en réactifs chimiques et, en particulier dans le cas de l'injection de produits neutralisants (le dosage chimique), peut être source de pollutions secondaires.

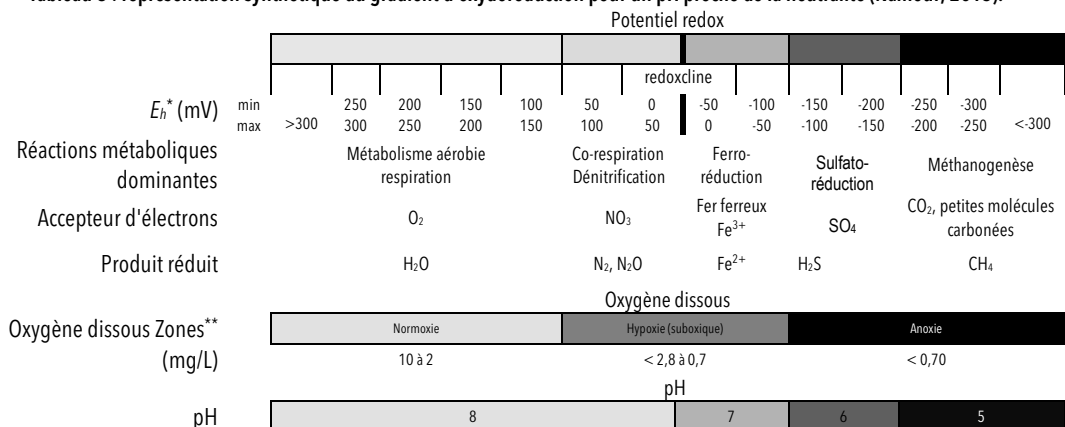
6.2 Notion d'ambiance redox

Un rapide survole des différents cycles biogéochimiques impliqués dans la production de gaz en égout (cf. § 4, p. 17), a permis une vision fonctionnelle des processus à l'œuvre. Le commun dénominateur de ces processus est l'échange d'électrons. Selon leur équipement enzymatique et surtout les ATE acceptables par leur chaîne respiratoire, les micro-organismes impliqués dans ces cycles pourront extraire plus ou moins d'énergie des électrons échangés. Ainsi se crée une ambiance redox plus ou moins réductrice, principalement déterminée par l'activité microbienne et les apports en MO et en ATE. Les milieux résiduaires comme les égouts sont généralement des milieux pauvres en O_2 et riches en MO, aussi le

métabolisme microbien maintient-il une ambiance anoxique. En effet, les ATE les plus énergétiques, comme l' O_2 , seront consommés en premier par les micro-organismes aérobies qui en tireront le maximum d'énergie pour une croissance maximale, empêchant le développement d'autres types respiratoires. Ensuite après épuisement de ces ATE à haute énergie, des ATE de moindre énergie seront respirés par les micro-organismes anaérobies à croissance plus lente, avec production de sous-produits réduits problématiques comme H_2S , CH_4 , NH_3 et PH_3 .

Toute solution de contrôle de la production de ces gaz passe par un contrôle de l'ambiance redox du milieu, c'est-à-dire du potentiel redox des ATE présents. La solution peut paraître simple, mais les égouts constituent un environnement souterrain très actif sur le plan hydrologique et abrite une micro-biocénose diversifiée. Cet environnement se caractérise par de grandes fluctuations des conditions biogéochimiques et particulièrement des ambiances redox, susceptibles d'avoir un impact critique sur la dynamique de production de gaz. Le Tableau 8 affiche la séquence des ATE observables et l'ambiance redox en résultant (Namour, 2013).

Tableau 8 : représentation synthétique du gradient d'oxydoréduction pour un pH proche de la neutralité (Namour, 2013).



*valeurs données par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE : +199 mV pour une référence Ag/AgCl/KCl sat.) ; **typologie des zones de stress hypoxique en fonction de la teneur en O_2 .

Un contrôle de la production de gaz en égout nécessite de maîtriser l'ambiance redox des compartiments producteurs, essentiellement les dépôts sédimentaires et les biofilms, et donc de contrôler les flux d'électrons échangés par la micro-biocénose au sein de ces deux compartiments. Ainsi, il apparaît clairement qu'une lutte contre l'installation de milieux très réducteurs dans l'égout permettrait de combattre la formation de H_2S , le gaz le plus dangereux, tant d'un point de vue sanitaire qu'économique. D'ailleurs, certaines solutions actuelles de prévention ou remédiation des gaz sont déjà fondées sur des tentatives d'orientation des flux d'électrons au moyen de réactifs chimiques. Une étude plus fine des potentiels redox sera sans doute nécessaire pour sélectionner les voies métaboliques sans danger, comme la production de CO_2 , et inhiber celles fortement productrices de gaz toxiques et corrosifs, et en première ligne H_2S .

6.3 Solutions fondées sur la Nature (SfN)

Les processus à l'œuvre dans la production des gaz d'égout sont totalement naturels. Aussi, la Nature peut-elle fournir des solutions de contrôle fondées sur les propriétés autorégulatrices inhérentes à tout écosystème naturel (cf. § 6.1). Ces solutions inspirées ou plus précisément fondées sur la Nature (SfN) offrent des alternatives durables, rentables, polyvalentes et flexibles de gestion et contrôle de la production et l'émission de gaz d'égout. Travailler avec la Nature, plutôt que contre elle, peut ouvrir la voie à une ingénierie plus efficace, à une vie urbaine plus saine pour les citoyens et à une économie plus durable.

La production de gaz est à l'intersection des grands cycles biogéochimiques où diverses micro-biocénoses adaptés au biotope local échangent en continu des flux électrons à des potentiels redox variés. En raison de sa cohérence fonctionnelle intrinsèque, tout changement d'état de l'écosystème peut être considéré comme une réponse adaptative à des changements selon les trois logiques imbriquées décrites en introduction (Figure 14 : logiques de forme, de flux et du vivant). Ces trois logiques constituent un ensemble cohérent d'interrelations et de leviers mobilisables pour bâtir des SfN innovantes.

6.4 Leviers de contrôle biogéochimiques des gaz

La production de gaz dans les égouts est variable dans le temps et dans l'espace en raison de facteurs tels que la durée de rétention hydraulique, le rapport surface/volume, la température, la pression et le pH, les concentrations de MO et d'ATE. Tous ces paramètres participent au fonctionnement du réacteur biogéochimique que constitue un réseau d'assainissement, et en particulier à la production et l'émission de gaz. Aussi, le suivi des concentrations en gaz, en MO (DCO, COT ou COD), du pH, de la température, et des débits des eaux usées, couplé avec les caractéristiques géométriques du réseau, devrait permettre d'anticiper via une modélisation mathématique, la production de gaz et des risques associés. De plus un tel outil mathématique permettrait une meilleure conception des réseaux d'égouts et, sinon une suppression de la sédimentation dans les égouts, au moins sa minimisation et sa localisation en des points critiques précis du réseau (hot spots) où une surveillance accrue et des interventions spécifiques seraient programmables.

6.4.1 Hydraulique de l'égout

Les caractéristiques hydrauliques de l'égouts jouent un rôle important dans la formation et l'entretien des biofilms et dépôts de sédiments anoxiques producteurs de gaz. Selon Park et al (2014), quatre paramètres hydrauliques sont reconnus comme des facteurs affectant l'émission de gaz :

- **Rapport surface/volume.** La concentration de gaz dissous dans la phase aqueuse est due à la diffusion du gaz à partir du sédiment ou du biofilm producteur. Aussi, la concentration réelle de gaz dissous des eaux usées est-elle corrélée à la surface totale d'échange de sédiment ou biofilm en contact avec les eaux usées, déterminée par le rapport entre la surface d'échange et le volume d'eau. De plus, le transfert du gaz de la phase aqueuse vers le ciel gazeux est lié au rapport surface d'écoulement/volume d'eau total (Hvitved-Jacobsen, 2020) ;
- **Vitesse d'écoulement.** L'épaisseur du biofilm anaérobie sera l'un des principaux facteurs déterminant le niveau de production de gaz tels que CH_4 et H_2S . Plus le biofilm est épais, plus ses zones les plus profondes resteront anoxiques de façon permanente, et continueront à produire CH_4 et H_2S , tandis que les zones superficielles plus proches de la phase aqueuse auront tendance à varier entre état oxygéné et état anoxique (ou hypoxique) en fonction du taux en OD présent. Le débit et la vitesse sont deux facteurs indépendants, mais liés, qui jouent un rôle majeur sur la détermination de l'épaisseur du biofilm et par conséquent sur le niveau de production de CH_4 et H_2S . Une vitesse d'écoulement élevée normalement (en considérant un temps de séjour constant) réduira le potentiel de formation de H_2S dans les conduites sous pression (Hvitved-Jacobsen, 2020) ;
- **Contrainte de cisaillement.** La production de gaz est également déterminée par la contrainte de cisaillement due aux eaux usées sur la paroi de la canalisation. Cette contrainte est liée à la pente de la conduite et à la hauteur de l'écoulement et, par conséquent, à la vitesse d'écoulement. Dans des conditions de faibles contraintes, un biofilm plus épais et une sédimentation plus importante se formeront contre les parois. Si les eaux usées ont une teneur élevée en MO, alors la faible contrainte de cisaillement favorisera l'augmentation de l'activité microbienne et la production de gaz. De plus, une faible contrainte de cisaillement implique également un faible taux de d'oxygénation favorisant l'anoxique, et la production de gaz réduits comme CH_4 et H_2S ;
- **Gradient de vitesse.** Le gradient de vitesse est un paramètre qui intègre la vitesse, la pente de la conduite et le débit d'eaux usées. Il reflète les conditions de mélange dans l'égout. Un meilleur mélange est obtenu avec une valeur gradient élevée, mais cela entraîne une libération importante de gaz dissous dans le ciel gazeux de l'égouts. En effet, vitesse élevée, pente de la conduite et débit sont des facteurs qui conditionnent la turbulence du flux, et cette turbulence facilite le dégazage des eaux usées vers le ciel gazeux de l'égouts.

6.4.2 Température (T)

Outre que, plus une eau est chaude, moins les gaz y sont solubles, la température intervient à au moins trois niveaux dans la production de gaz en égout : 1) physique au niveau de la dilatation des gaz produits ; 2) chimique, au niveau des équilibres chimiques et du potentiel redox ; et 3) biologique, au niveau des activités microbiennes.

Plus la température sera élevée, moins le gaz sera soluble dans l'eau, plus le gaz se dilatera et aura tendance à dégazer sous forme de bulles vers le ciel gazeux. La température T régit le phénomène d'ébullition (libération de bulles de gaz), car le

volume occupé par un gaz est lié à la température par la loi des gaz parfaits. L'état d'une quantité de gaz n (en mol) est déterminé par sa pression P (en Pa), son volume V (en m³) et sa température T (en K) : $PV=nRT$, avec R constante des gaz parfaits (8,314 m³.Pa/(K.mol)). Dans les eaux naturelles, il existe une forte corrélation positive entre la température de l'eau et l'émission observée de CH₄. Ainsi dans le réservoir de moyenne altitude de Wohlen (Suisse), la quantité de CH₄ traversant les sédiments par dissolution des bulles (M_{BD}) est-elle estimée en fonction de la température T' (en °C) à l'aide de l'équation empirique suivante (Delsontro *et al.*, 2010) :

$$M_{BD} = 0,16.e^{0,40T'} \quad \text{Équation 4}$$

$R^2 = 0,92$ pour des températures (T') entre 10°C et 17°C

De plus la température intervient dans les équilibres chimiques. La constante d'équilibre K d'une réaction est liée à l'enthalpie libre ΔG° et la température du milieu. La loi de van't Hoff, lie température et constante d'équilibre K , avec ΔH° (variation d'enthalpie standard), à pression constante. D'autre part, la relation thermodynamique liant le potentiel E à la composition du mélange redox est donnée par l'équation de Nernst, qui relie le potentiel redox à la constante d'équilibre K et à la température T .

Enfin, les processus microbiologiques producteurs de gaz montrent une forte dépendance à la température. Cette dépendance est similaire à celle mesurée à différents niveaux d'organisation biologique. La vitesse d'une réaction biochimique est liée à la température par l'équation d'Arrhénius : la vitesse varie de façon exponentielle avec la température (dans une gamme de températures viables pour les organismes vivants). Cette équation a été vérifiée empiriquement sur les émissions gazeuses des sédiments de la Chaudanne, sur le site expérimental OTHU de Grézieu-la-Varenne (Gervais *et al.*, 2018). Une manière pratique de quantifier ce lien entre activité biologique et température est le calcul du coefficient Q_{10} :

$$Q_{10} = \left[\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} \right]^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad \text{Équation 5}$$

Avec v_{T_1} et v_{T_2} vitesses de réaction aux températures respectivement T_1 et T_2 . La plupart des valeurs Q_{10} se situent en général autour de 2 et reflètent un doublement de la vitesse dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'activation requise pour qu'une réaction enzymatique se produise. Singh *et al.*, (2000) a calculé des valeurs $Q_{10} \approx 3$ pour les émissions de CH₄, basées sur la différence de température entre saisons estivale et hivernale, dans les zones humides de la région de Lucknow dans l'Uttar Pradesh, au nord de l'Inde (Singh *et al.*, 2000). Hvitved-Jacobsen propose un $Q_{10} = 3,4$ pour la sulfato-réduction microbienne en égout (Hvitved-Jacobsen, 2020). Des mesures d'émissions de gaz sédimentaires de la rivière Chaudanne (Rhône) nous a permis de calculer un Q_{10} de 3,2 pour un mélange variable de CH₄ et N₂, allant respectivement de 5% à 46% mesuré en février et 93% à 51%, mesuré avril 2014 (Gervais *et al.*, 2018). Ce qui signifie en clair, que le passage d'une température de 10°C à 20°C multiplie par plus de trois, la vitesse des activités microbiennes productrices de gaz.

6.4.3 Pression (P)

La solubilité d'un gaz est contrôlée par sa pression partielle. La diffusion et l'ébullition d'un gaz obéissent à la loi de Henry : à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. Par conséquent, une diminution de la pression rend le gaz dissous moins soluble, et provoque un transfert partiel des gaz dissous de la phase liquide (eau usée) vers la phase gaz (ciel gazeux).

6.4.4 pH

Le pH intervient à la fois sur : 1) les équilibres chimiques de dissociation de certain gaz dissociables, comme NH₃, CO₂ et H₂S, voir respectivement à ce sujet les réactions de dissociation n°1, (p. 15); n°2 (p. 30) et n°20 (p. 32) ; 2) les conditions de diffusion des gaz vers le ciel gazeux ; et 3) l'activité microbienne, ainsi les SRB ne sont-elles actives qu'entre pH 6 et 9 (Hvitved-Jacobsen, 2020).

6.4.5 Matière organique

La MO est la source d'énergie essentielle à la croissance des organismes hétérotrophes, et sa composition et concentration contrôlent la production de gaz en égout. La MO contient environ 50% de carbone réduit, qui seront oxydés au cours du catabolisme microbien afin d'en récupérer sous forme d'électrons l'énergie chimique emmagasinée, et la convertir en ATP, unités énergétiques d'échange utilisables par les cellules. C'est bien l'excès de MO (donneur d'électrons) par rapport à la concentration en O_2 (ATE) qui conduit à l'anoxie du milieu. La DBO_5 véhiculée par l'égout, mesure de la biodégradabilité de la MO, est variable en fonction de la quantité et de la composition de la MO. C'est le facteur clé dans la formation de zones anoxiques productrices de gaz (Liang *et al.*, 2021).

L'analyse d'une quinzaine d'eau brutes domestiques collectées dans la région lyonnaise nous permet d'estimer la DCO (entre 230 et 1 000 mg- O_2 /L), et la DBO_5 ($\approx 1/3$ de cette MO oxydable totale) véhiculées par le réseau d'assainissement (Namour, 1999). Une étude portant sur plus de 10 000 eaux brutes de petites collectivités (< 2000 EH) sur l'ensemble du territoire donne des concentrations médianes en MO similaires : DCO ≈ 607 mg- O_2 /L ; et $DBO_5 \approx 250$ mg- O_2 /L, et estime l'EH en DBO_5 égale à 60 g- O_2 /j et en DCO à 157 g- O_2 /j, supérieure à la norme de 135 g- O_2 /j (Mercoiret, 2010).

La principale fraction identifiable de la MO résiduaire domestique brute est la fraction lipidique (extractible au $CHCl_3$), qui représente près de 40% de la DCO, viennent ensuite les fractions protéique, $\approx 20\%$, et glucidique $\approx 15\%$, ces trois classes de MO constituent ainsi $\approx 75\%$ de DCO. Les 25% restant non identifiés seraient d'une nature très proche de celle des substances humiques. La biodégradation conduit à une certaine standardisation de la composition de la MO. En sortie de STEP, les fractions lipidique et glucidique ne représentent plus que $\approx 10\%$ de la DCO, alors que la fraction protéique en représente $\approx 30\%$, cette inversion de composition marque l'empreinte du processus microbien à l'œuvre dans l'épuration biologique (Namour, 1999). Les égouts ayant pour fonction principale de convoier la MO résiduaire hautement fermentescible vers la STEP, il semble difficile de jouer sur la concentration et la composition de la MO d'un égout, contrairement à ce que propose Liang *et al* (2021) pour les cours d'eau urbains euxiniques : *"... to remove DOC and prevent the overgrowth of suspended microbial cells in the aquatic phase, for future remediation of black-odorous urban rivers"*.

6.4.6 Accepteur Terminal d'Electrons (ATE)

La disponibilité des différents ATE affecte à la fois la vitesse et la voie par laquelle la MO est décomposée. En fonction du type de ATE utilisé par les microorganismes, ceux-ci peuvent être classés dans différentes catégories. Les aérobies stricts ne peuvent utiliser que O_2 comme ATE. Les anaérobies stricts ne peuvent pas utiliser l' O_2 et sont même inhibés ou empoisonnés par O_2 . Les anaérobies facultatifs sont des utilisateurs flexibles, ils peuvent donc utiliser d'autres réactions d'oxydoréduction pour maintenir leur approvisionnement en énergie lorsque la disponibilité en O_2 diminue. Le gradient redox détermine les réactions de biodégradation et leurs sous-produits.

Répetons-le, le statut redox des sédiments et biofilms est essentiellement déterminé par l'activité microbienne. Il est contrôlé par l'équilibre entre les apports de MO et d'ATE. O_2 est l'un des ATE les plus énergétique, mais du fait de son faible taux de dissolution dans l'eau, ≈ 11 mg/L à $10^\circ C$ et plus que 8,8 mg/L à $20^\circ C$, il est totalement consommé dès les premiers millimètres de sédiment. Les couches organiques profondes sont des environnements généralement anoxiques et riches en MO, ainsi le métabolisme microbien maintient-il des conditions réductrices dans le sédiment. Au lieu de O_2 , les micro-organismes anaérobies facultatifs ou stricts utilisent d'autres ATE pour respirer. Or, la quantité d'énergie extractible par la respiration varie en fonction du potentiel redox de l'ATE utilisé. Aussi, la micro-biocénose les utilisera dans un ordre décroissant de potentiel redox, mobilisant ainsi une succession d'ATE dans l'ordre décroissant de la quantité d'énergie ΔG° extractible (Figure 3, p. 18). Plus la différence de potentiel entre la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox est grande, plus l'énergie disponible pour la croissance microbienne est importante.

La présence des ATE les plus favorables sur le plan énergétique devrait empêcher les réactions les moins énergétiques, selon leur différence de potentiel redox décroissant : $O_2 > NO_3^- > Fe^{3+} > Mn^{4+} > SO_4^{2-} > CO_2$. Aussi, dans les eaux très riches en MO, O_2 sera-t-il le premier ATE consommé s'il est disponible et sera ainsi très rapidement épuisée. Lorsqu'une micro-biocénose épuise le stock de O_2 disponible, elle s'adapte ensuite à l'utilisation de l'autre ATE disponible fournissant la plus grande quantité d'énergie possible. Cette compétition pour les ATE à plus haut potentiel épargne l'utilisation des ATE de plus faibles potentiel. Par exemple, les micro-organismes réducteurs utilisant Fe^{3+} comme ATE, peuvent exister dans les sédiments mais seront dominés par les dénitrifiant (DEN), dont la croissance sera plus rapide, tant que NO_3^- , sera disponible. Globalement, ce processus se poursuivra jusqu'à l'épuisement de chaque stock des ATE selon la Figure 15.

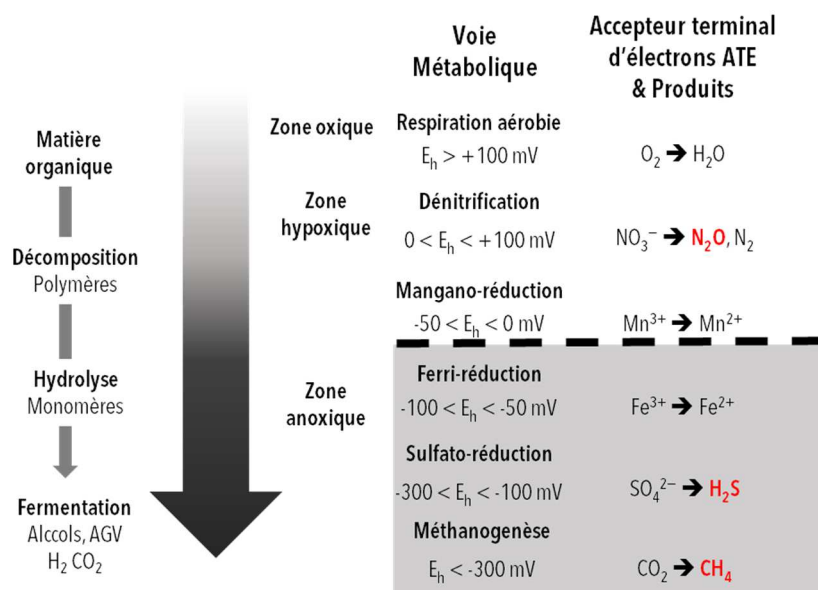


Figure 15 : structuration des différents processus microbiens en fonction du potentiel redox (SHE) des sédiments, d'un biofilm ou les eaux d'un lac méromictique. Les valeurs de potentiels redox sont de potentiel globaux, certaines réactions étant constituées de plusieurs étapes ayant leur propre potentiel, comme dans le cas de la dénitrification. En gris la zone de formation de H_2S et CH_4 , en rouge les gaz d'égout problématiques (adapté de (Bertrand *et al.*, 2011) p. 573; (Diaz & Rosenberg, 2008; Hargrave *et al.*, 2008; Fazi *et al.*, 2021).

Même si les potentiels redox présentés Figure 15 sont approximatifs en raison de l'influence du pH, cette figure montre clairement l'existence d'une fenêtre de potentiels redox, qui peut être exploitée pour un contrôle fin de la production de gaz d'égout. En effet, en imposant un potentiel entre 0 mV et 100 mV (SHE), il est possible à la fois stimuler l'épuration (respiration aérobie), tout en évitant la formation de H_2S , CH_4 et N_2O (respiration anaérobie). Et ainsi, imposer un potentiel redox assez bas pour une dénitrification totale, jusqu'à N_2 , et éviter l'accumulation de N_2O ; mais sans atteindre les potentiels de formation de H_2S et CH_4 . C'est ce réglage fin qui doit être trouvé afin favoriser une épuration maximale et éviter la genèse de gaz nocifs. La respiration successive des ATE s'opère dans l'ordre suivant (cf. Figure 15) :

- 1) **Réduction de O_2** (Respiration aérobie) par des bactéries anaérobies et aérobies facultatives :

$$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{Réaction 34}$$
- 2) **Réduction de NO_3^-** (Dénitrification) par les bactéries dénitrifiantes (DEN) :

$$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \quad \text{Réaction 35}$$
- 3) **Réduction du Mn^{4+}** par les bactéries mangano-réductrices :

$$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{Réaction 36}$$
- 4) **Réduction du Fe^{3+}** par les bactéries ferro-réductrices (IRB)

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{Réaction 37}$$
- 5) **Réduction des SO_4^{2-}** par les bactéries sulfato-réductrices (SRB) :

$$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \quad \text{Réaction 38}$$
- 6) **Réduction de CO_2** par les bactéries et archées méthanogènes (productrices de CH_4) :

$$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{Réaction 39}$$

Cette échelle redox, où plus c'est profond dans le sédiment, plus c'est anoxique, est à peu-près hiérarchisée ainsi dans les lacs stratifiés en permanence (cf. lacs méromictiques) et de façon plus lâche dans les biofilms. Dans un sédiment une cooccurrence de différentes chaînes respiratoires peut exister localement en raison des hétérogénéités sédimentaires et des flux hydrauliques. En effet, la structuration distincte le long de laquelle la séquence idéale de ATE pourrait être observée, peut être brouillée en raison de mélange ou de leur interruption par des sédiments fins ou des particules organiques grossières supportant différents types de respiration. Le résultat net, dans les systèmes où coexistent une distribution spatiale hétérogène des ATE et des conditions redox, est que de nombreux processus anaérobies peuvent se produire simultanément.

Une compréhension approfondie des processus redox peut être source de développement de nouvelles stratégies de remédiation. Les recherches sur le rôle de l'hétérogénéité spatiale, la cinétique des processus redox, la dynamique des communautés microbiennes, les mécanismes de transfert d'électrons et les transformations redox induites ouvrent la voie à d'énormes progrès dans de nombreux aspects de la bio-géochimie des processus sédimentaires (Borch *et al.*, 2010; Hvitved-Jacobsen, 2020).

6.4.7 Nutriments minéraux

Il existe une relation claire entre la production de H_2S et la teneur de l'eau en SO_4^{2-} , quand celle-ci est $< 10 \text{ mg}\cdot\text{S}^0/\text{L}$. Pour les teneurs supérieures, la production semble pilotée par l'activité des SRB (Bazemo *et al.*, 2021). L'ajout de $Al_2(SO_4)_3$ lors de la production d'eau potable contribue de manière substantielle à la charge en SO_4^{2-} des eaux usées et sert indirectement de source primaire de soufre à la production de H_2S . Cette conséquence pourrait être évitée en passant à des coagulants sans sulfate, sans dépense supplémentaire ou avec un coût marginal par rapport aux importantes économies potentielles sur les coûts générés par la corrosion des égouts.

La disponibilité en MO et en NO_3^- (conditionnée par des apports exogènes ou par une peu probable nitrification en égout de NH_4^+) sont également des acteurs importants de la dénitrification et de la production de N_2O (Figure 8). NO_3^- joue un double rôle, à la fois comme nutriment (source d'azote) et comme ATE, cf. Réaction n°33, p. 48 (Lefebvre *et al.*, 2004). Enfin, le potentiel redox est également un élément clé étroitement lié à la concentration en protons (pH).

6.5 Niveaux de contrôle des gaz

En se rappelant que les gaz ne constituent un problème que lorsqu'ils quittent la phase aqueuse et passent dans le ciel gazeux. Nous pouvons classer hiérarchiquement les solutions de contrôle des gaz d'égout selon deux niveaux d'intervention :

- 1) **Solutions préventives.** Elles interviennent sur les compartiments réactionnels (sédiment et biofilm), sur les lieux même de production de gaz dans l'égout, avant toute diffusion dans l'eau puis dans le ciel gazeux. Ce premier niveau de contrôle *in situ*, combat la production des gaz à la source en contrôlant les activités microbiennes par action directe sur les conditions thermiques, l'approvisionnement en éléments redox (ATE), en nutriments minéraux soutenant la croissance microbienne, et *in fine* sur la micro-biocénose, ou en contrecarrant leurs effets corrosifs sur les infrastructures. Ce contrôle préventif a un effet direct sur le milieu de réactionnel et vise le blocage de la production de gaz, en interne dans le milieu réactionnel ;
- 2) **Solutions curatives.** Ce deuxième niveau de contrôle *ex situ*, combat les gaz une fois produits en les piégeant soit en phases liquide, soit sous forme gazeuse, afin de les éliminer ou les neutraliser. Sont incluses dans les solutions curatives, les technologies d'extraction du gaz et de traitement séparé dans des dispositifs à distance.

De plus, comme cette approche vise lutter contre les conditions réductrices productrice de gaz d'égout, toute procédure visant à modifier ou à prévenir l'apparition de conditions réduites, favorables à la formation d'un de ces gaz d'égout, combattra la formation des autres gaz d'égout. En général, il y a quatre lieux majeurs où combattre ces gaz, ils sont :

- 1) **Biofilm** mouillé sur les parois de l'égout exposées gaz du ciel gazeux (égouts gravitaires) ;
- 2) **Sédiment** déposé au fond de l'égout, sans doute le plus important lieu de production de gaz dans un égout (cf. bassins de dessablement, postes de relevage).
- 3) **Eau usée** avec les MES et la biomasse fixée sur les MES, mais la contribution de la biomasse en suspension dans l'eau usée est sans doute faible ;
- 4) **Ciel gazeux** de l'égout, là où les gaz vont circuler pour s'accumuler en certains points, en fonction de leur densité, créant ainsi des zones à risques ; et où H_2S va être oxydé par les biofilms de bactéries sulfo-oxydantes et corroder les surfaces ;

Les processus microbiens dans les égouts se déroulent principalement dans les biofilms et les sédiments (Mazza, 2016), c'est sur ces deux lieux majeurs de production de gaz qu'il convient de porter l'effort.

7 Mesures préventives

Les SfN PREVENTIVES agissent à l'origine des processus biologiques générant des gaz d'égout et de l'action corrosive de ceux-ci sur les parois des canalisations. Les SfN visent à modifier les conditions d'habitat réductrices afin de contrecarrer l'installation de biocénoses productrices de gaz. Parmi les SfN identifiées nous avons :

- 1) Modifier l'hydraulique de l'égout par une conception et une gestion adaptées ;
- 2) Abaisser la température des eaux usées (afin de limiter l'activité microbienne génératrice de gaz) ;
- 3) Utiliser des biocides naturels comme les bactériophages ;
- 4) Elever le potentiel redox par ajout d'ATE en solution (dosage chimique) : O_2 et NO_3^- ;
- 5) Imposer des conditions redox inhibant les micro-biocénoses anaérobies (anode, source inépuisable de ATE) ;
- 6) Améliorer la résistance naturelle à la corrosion du béton des canalisations.

7.1 Modifier l'hydraulique

A des échelles relativement petites, les points de production et d'émission de gaz sont associés à des dépôts de sédiments fins, riches en MO piégée dans des dépôts sableux. L'accumulation de fines particules organiques, essentielles à la production de gaz par les sédiments, est plus importante dans la section du canal à faible gradient, où les vitesses d'eau réduites favorisent le dépôt. Les effets topographiques sur la production et les échanges de gaz eau/air peuvent se produire à l'échelle de quelques mètres seulement en association avec des sections à débit rapide, où l'aération est élevée, et débit lent (lieu de sédimentation), jusqu'à l'échelle de sections plus longues, étalées sur plusieurs centaines de mètres. L'hétérogénéité spatiale créée par l'hydro-géomorphologie en concentrant les flux en certains points particuliers crée des points actifs localisés (hot spots).

Généralement l'hydraulique de l'égout est prise en compte lors de sa conception. Il est conçu de manière à ce que la pente et les dimensions permettent un débit suffisant générant un auto-nettoyage, et empêchant ainsi le dépôt de MES. Toutefois, une grande partie des réseaux urbains est héritée du passé et résulte de la connexion de réseaux locaux préexistants au fur et à mesure de l'extension des intercommunalités. Il s'agit donc plutôt de reconfigurer certains points noirs forts producteurs de gaz, en minimisant la formation de dépôts sédimentaires sièges de zones anoxiques propices à la croissance de micro-biocénoses anaérobies. Car plus le dépôt est mince, plus le risque de développement de zones anoxiques est limité.

Une augmentation de la vitesse d'écoulement conduit à une réduction de l'épaisseur du biofilm. Selon Park et al (2014), dans un flux nutritif particulièrement riche comme une eau usée, à des vitesses d'écoulement $< 0,8$ m/s l'épaisseur du biofilm peut atteindre plus de 50 mm. Cependant, elle sera réduite à environ 1-5 mm d'épaisseur avec une vitesse portée à 0,5-1,0 m/s. Le Tableau 9 résume les effets des différentes vitesses d'écoulement sur la formation de H_2S .

Tableau 9 : Effet de la vitesse d'écoulement sur la production de gaz, d'après (Park et al., 2014).

Vitesse d'écoulement (m/s)	Effet des différents régime sur la production de gaz indésirables
$V < 0,8$	Augmentation du temps de séjour des eaux usées Dépôt plus important de sédiments dans l'égout Biofilm épais et plus de temps pour les BSR = production de H_2S accrue
$0,8 \leq V \leq 1,5$	Biofilm lisse et fin Conditions optimales pour réduire la production de gaz
$V > 1,5$	Vitesses d'écoulement excessives => conditions turbulentes => libération de gaz dans le ciel gazeux => production plus élevée de H_2SO_4

Le biofilm ne peut bien se développer et donc avoir une production élevée de H_2S qu'à des vitesses de l'eau inférieures à 0,8 m/s. D'autre part, avec une vitesse élevée ($> 1,5$ m/s) limite les dépôts de MES par un phénomène de curage, toutefois elle crée des turbulences qui favorisent la libération de gaz dissous vers le ciel gazeux de l'égout (dégazage).

Une solution consiste à rétablir sur les sections fortement productrices de gaz, une vitesse comprise entre 0,8 et 1,5 m/s pour les faibles débits afin de minimiser les zones de ralentissement et le dépôt de MES tout en évitant les turbulences propices au dégazage. Le curage sera facilité à l'aide de vannes retenant les eaux en amont et les relâchant mécaniquement à partir d'une certaine pression, de façon à créer un débit suffisant pour emporter les sédiments stagnant vers aval. Fytionos

et al 2020 proposent le lavage des surfaces à l'eau. Le rinçage à l'eau sous haute pression élimine les dépôts de corrosion sur le béton et augmente le pH superficiel. Toutefois les effets semblent de courte durée, c'est-à-dire entre un mois et quatre mois. Pour une protection à long terme, un rinçage fréquent à l'eau haute pression est nécessaire (Fytianos *et al.*, 2020).

Enfin l'installation de bassins de dessablage, des sections plus profonds chargées de retenir les sables et les MES circulant dans les canalisations. Ces bassins constituent des hot spots construits, particulièrement favorables à la production de gaz, aussi doit-on les curer périodiquement afin d'évacuer vers la surface les sédiments accumulés, en suivant un protocole de sécurité rigoureux.

7.2 Abaisser la température des eaux usées

La température dans les égouts oscille en Europe entre 10-12°C en hiver, et 20-22°C en été, voir 28-29°C en Europe du Sud, suivant le lieu, la taille de l'égout, et le moment de la journée (Cipolla & Maglionico, 2014; Culha *et al.*, 2015). L'extraction de la chaleur des eaux usées pourrait être un moyen d'entraver l'activité microbienne et donc la formation de gaz nocifs. L'action de la température dans la production microbienne et l'émission de gaz se produit au moins en trois points : au niveau physique, via la pression (phénomène d'ébullition) ; au niveau chimique et électrochimique (équilibres chimiques) ; et au niveau biologique (facteur Q_{10}). Nous avons vu (§ 6.4.2, p. 45) que le Q_{10} mesuré de la production de gaz était autour de 3 pour CH_4 (Singh *et al.*, 2000), et de 3,4 pour H_2S (Hvitved-Jacobsen, 2020). Aussi, une baisse de 10°C permettrait de diviser par 3 à 3,4 de la production de CH_4 et H_2S .

La directive européenne 2018/2001²⁷ reconnaît l'existence d'une source de chaleur renouvelable dans les eaux usées. Les eaux usées domestiques, industrielles et commerciales conservent des quantités considérables d'énergie thermique après leur rejet dans l'égout. Il est possible de récupérer cette chaleur à l'aide de technologies telles que les échangeurs de thermiques et les pompes à chaleur, et de la réutiliser pour satisfaire les demandes de chauffage (Nagpal *et al.*, 2021). L'extraction de chaleur d'effluents industriels peut conduire à une économie d'énergie allant jusqu'à 10% (Ramadan *et al.*, 2016). Il y a deux façons d'extraire de la chaleur des eaux usées, et donc de baisser leur température (Figure 16) :

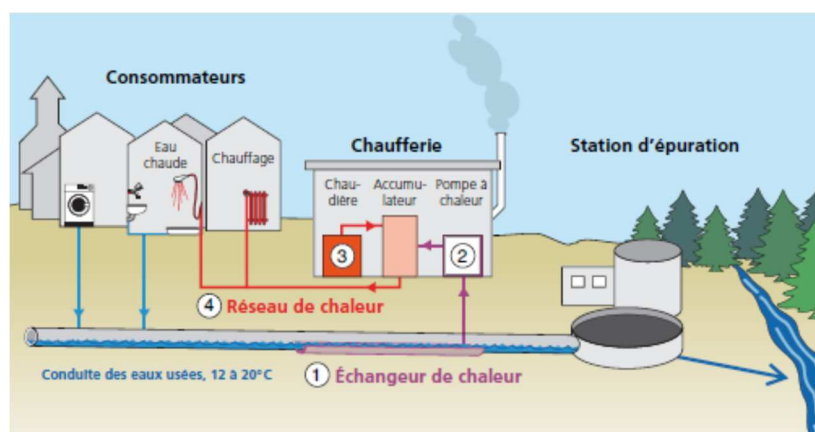


Figure 16 : principe d'extraction de chaleur issue des eaux usées, avec 1 : échangeur de chaleur ; 2 : pompe à chaleur ; 3 : chaufferie d'appoint ; 4 : réseau de chaleur (Bülher, 2006).

- 1) *In-situ* via un échangeur de chaleur installé sur le fond de la canalisation, et utilisation d'une pompe à chaleur pour extraire cette chaleur dans un système de chauffage centralisé. Dans cette première option, l'échangeur de chaleur s'installe dans le fonds de conduites existantes, ou la conduite peut être fabriquée avec un échangeur de chaleur intégré. Son avantage est de nécessiter aucun espace extérieur ni de pomper les eaux usées de l'égout (Spriet & Hendrick, 2017) ;
- 2) *ex-situ* via un échangeur de chaleur externe installé au niveau du sous-sol de l'immeuble, dans lequel les eaux usées, après dégrillage afin de retenir les MES grossières, sont pompées vers l'échangeur de chaleur (Nagpal *et al.*, 2021). Le principal avantage de cette seconde option est l'indépendance du système par rapport au collecteur d'eau usée et par conséquent, une interférence minimale avec le fonctionnement du réseau (installation et entretien plus faciles) toutefois, ce système nécessite un pompage pour transporter les eaux usées vers l'échangeur de chaleur, augmentant ainsi le coût énergétique du système et demande une maintenance accrue.

²⁷ Directive (UE) 2018/2001 du Parlement européen et du Conseil du 11 décembre 2018 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32018L2001>.

Pour pré-évaluer l'adéquation des sites de récupération de chaleur dans les égouts et les processus en STEP, Huber et al (2020) proposent une procédure pouvant servir de guide et de modèle pour des études sur des réseaux unitaires ou séparatifs (Huber *et al.*, 2020).

Reste à définir l'objectif du dispositif d'extraction de chaleur : récupération d'énergie ; ou uniquement abaissement de la température des eaux usées en été pour limiter l'activité microbologique. Ou les deux, et estimer à la fois le gain énergétique d'une extraction de chaleur des égouts, et les gains environnementaux issus de la diminution des émissions de CH₄, H₂S, N₂O. enfin il convient d'évaluer l'impact de l'extraction de chaleur des eaux usées sur les processus de traitement ultérieur des eaux usées, et sensibles à la température, notamment un effet négatif des eaux froides sur la nitrification.

7.3 Utiliser des biocides

Les biocides visent à modifier au moyen de bioproduits ou biomatériaux la micro-biocénose responsables de la production de H₂S et des odeurs dans les égouts. Les enzymes qui bloquent les voies métaboliques des BSR ou l'ajout de bactéries consommatrices de sulfure spécialement sélectionnées sont des exemples de méthodes de traitement biologique. Six catégories différentes de traitement biologique en phase liquide revendiquant les actions suivantes comme la stimulation enzymatique, la bio-augmentation, la stimulation enzymatique, ou par des oligo-éléments et de l'inhibition de la souche bactérienne par des oligo-éléments et des agents chélatants. L'efficacité des biocides est principalement déterminée les caractéristiques hydrauliques du réseau d'égouts.

7.3.1 Biocides chimiques

Le formaldéhyde est économique (1,3-3,6 €/kg de S éliminé), et largement utilisé comme désinfectant car il tue la plupart des bactéries et des champignons (y compris leurs spores), même dans les processus de production alimentaire comme l'aquaculture, tandis qu'il peut être biodégradé dans les STEP (Zhang *et al.*, 2008). Mais le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) classe le formaldéhyde dans le groupe 1 (cancérogènes pour l'homme) et l'*American Conference for Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) dans le groupe A2 (probablement cancérogènes pour l'homme). Le paraformaldéhyde (PFD, un polymère de 8 à 100 formaldéhydes) est un produit chimique bon marché utilisé comme alternative au formaldéhyde dans de nombreuses applications industrielles. Le PFD se transforme en formaldéhyde à température ambiante et à pH neutre dans des solutions aqueuses. Toutefois, en tant qu'agent de libération du formaldéhyde, le PFD est un agent cancérigène potentiel. Les réseaux d'égouts n'étant pas hermétiques, certains échanges gazeux entre le ciel gazeux et l'atmosphère urbaine existent, et de plus ces produits sont toxiques pour les égoutiers. Aussi, il ne semble pas utile d'explorer les utilisations du formaldéhyde et du PFD pour réduire la génération de H₂S dans les égouts (Zhang *et al.*, 2008). En partant du principe qu'il n'est pas souhaitable de contrôler la production de gaz par l'utilisation de produits toxiques, nous devons plutôt développer des SfN pour contrôler cette production de gaz.

Sudarjanto et al. (2013) ont testé l'efficacité de trois bioproduits commerciaux (d'origine non précisée) pour traitement biologique en phase liquide des biofilms d'égouts et contrôler la formation de CH₄ et H₂S dans les égouts. Aucun de ces trois bioproduits n'a montré d'effets significatifs et leur application/essai sur le terrain n'est donc pas recommandée (Sudarjanto *et al.*, 2013).

Il a été signalé que des inhibiteurs des BSR tels que les sels de molybdène peuvent être utilisés pour contrôler les émissions de H₂S dans le lisier de porc et contribuer à atténuer les problèmes de santé et de sécurité liés à l'exposition au H₂S. Mais le traitement n'a pas eu l'effet hédonique attendu, ce qui indique que d'autres constituants du gaz émis doivent contribuer de manière plus importante à l'odeur désagréable dégagée par le lisier de porc (Predicala *et al.*, 2008).

Suite à un traitement avec un mélange Fe²⁺ (5,15% ; FeSO₄) et le Fe³⁺ (14% ; FeCl₃) dans des proportions égales de sulfure et de fer, Kiilerich et al. (2019) observèrent sur des biofilms anaérobies matures, des différences dans la distribution et l'abondance de plusieurs genres bactériens, dont *Desulfobacter* et diminution des genres archéens méthanogènes, indiquant une modification différentielle les micro-biocénoses par le traitement Fe²⁺/Fe³⁺. Selon les auteurs, ces modifications ne seraient pas directement dues à l'augmentation du potentiel redox par l'ajout de Fe³⁺. En outre, des différences au niveau fonctionnel indiquent que le traitement Fe²⁺/Fe³⁺ pourrait diminuer la formation de CH₄, alors que les fonctions liées à la réduction de SO₄²⁻ ne semblent pas affectées (Kiilerich *et al.*, 2019).

Zuo et al. (2020) proposent une SfN pour contrôler la production biologique de H₂S et CH₄ dans les égouts, fondée sur le pouvoir biocide de NH₃ sur les biofilms anaérobies. L'ajout, à une concentration 154 mg NH₃-N/L sur 24 h, réduit plus de 80% de la production de H₂S et CH₄ dans un réacteur expérimental. Le temps nécessaire pour récupérer 50% de production

H₂S et CH₄ était de 6 jours et 28 jours respectivement. Un dosage intermittent à intervalle de 5 à 15 jours permet de réduire H₂S d'environ 60% en moyenne (Zuo *et al.*, 2020). L'idée est de collecter et stocker séparément l'urine dans un réservoir, où en une semaine l'urée est hydrolysée en NH₃, NH₄⁺ et HCO₃²⁻, produisant un NH₃ libre à un pH ≈ 9, utilisable pour un traitement intermittent des égouts.

L'emploi de biocides nanomatériaux commence à arriver du médical. Les propriétés antimicrobiennes des nanoparticules d'argent (AgNP) due à la dissolution d'Ag⁺ par oxydation sont déjà utilisées dans le domaine de la santé. La formation d'assemblages stables de AgNP reliées entre elles par une molécule tri-thiol, selon un montage inspiré des phytochélatines, responsables de la tolérance des plantes aux ions métalliques, permet de concevoir des biocides à libération lente. Ce biocide a été testé avec satisfaction sur *Escherichia coli* (Gram⁻) et sur *Bacillus subtilis* (Gram⁺), et ne présente pas de toxicité pour [Ag] = 200 µM (= 21 mg/L), plus haute concentration testée sur des cellules HepG2²⁸ (Marchioni *et al.*, 2020). Reste à évaluer le comportement d'un tel assemblage en milieu anoxique en présence de SRB, un groupe diversifié de procaryotes comprenant des SRB mésophiles Gram⁻ et des SRB sporulés Gram⁺.

7.3.2 Biocides biologiques (bactériophages)

Un bactériophage est un virus qui infecte une bactérie et s'y réplique. L'abondance virale totale dans les systèmes aquatiques varie généralement entre < 10⁴/mL et > 10⁸/mL, et dans les sédiments d'eau douce, l'abondance virale varie de 0,65 à 2,90.10⁹/g (Weinbauer, 2004). L'utilisation de bactériophages qui ciblent les BSR peut éventuellement supprimer la formation de S₂H. Il a été rapporté que les bactériophages sont beaucoup plus discriminants que les antibiotiques, les bactériophages ignorent toutes les cellules à l'exception de la souche bactérienne avec laquelle ils ont évolué (Thiel, 2004). Et, d'ailleurs, la phagothérapie a été largement utilisée en médecine au 20^{ème} siècle avant la découverte des antibiotiques, et reconnaît un regain d'intérêt avec l'apparition de bactéries antibiorésistantes (Kaur *et al.*, 2021).

Une fois une bactérie hôte infectée, le nombre de bactériophages augmente de façon exponentielle tant qu'il y a des bactéries hôtes à infecter. Enfin, alors que les bactéries peuvent développer une résistance aux produits chimiques comme elles le font pour les antibiotiques, les bactériophages peuvent évoluer avec elles (Motlagh *et al.*, 2016). Certaines études de laboratoire ont démontré que l'ajout de bactériophages spécifiques aux bioréacteurs à membrane pouvait réduire l'adhésion microbienne à la surface de la membrane et augmenter la perméabilité de celle-ci (Bhattacharjee *et al.*, 2015). La question se pose de savoir si l'on peut trouver des bactériophages lysant efficacement les BSR productrices de H₂S. Il semble que oui. Gong *et al.* (2013) ont isolé un cocktail de neuf bactériophages ayant un fort potentiel pour contrôler la croissance d'un mélange de cinq souches de BSR dans des matières premières animales destinées à l'équarrissage (Gong *et al.*, 2013; Gong *et al.*, 2014). Plus récemment, deux phages lytiques spécifiques à *Salmonella enterica* ont assuré l'élimination de 60-70% du H₂S d'eaux usées synthétiques en réduisant la croissance (par lyse cellulaire) de la population de *S. enterica* de 4 logs, confirmant ainsi leur aptitude au bio-contrôle de H₂S (Salim *et al.*, 2021). Kieft *et al.* (2021) ont identifié près de 200 phages provenant de douze environnements différents, qui selon les conditions redox, lysaient à la fois les BSR responsables de la réduction SO₄²⁻ → S²⁻, et les SOB responsables de l'oxydation de S₂O₃²⁻ ou S²⁻ → SO₄²⁻. L'élucidation des mécanismes et interactions entre phages et bactéries hôtes ouvre la possibilité d'une réorientation du métabolisme du soufre à l'échelle de communautés microbiennes (Kieft *et al.*, 2021).

Cependant, l'étroite spécificité du bactériophage pour son hôte peut devenir un inconvénient. Le groupe BSR est un consortium de bactéries et d'archées productrices de H₂S. Cela signifie qu'un cocktail de bactériophages sera nécessaire pour traiter le problème, ce qui nécessite également une connaissance approfondie de la taxonomie de la micro-biocénose à traiter spécifiquement (Mathews *et al.*, 2018). De plus, vu l'intrication des cycles biogéochimiques formateurs de gaz, il n'est pas certain que la suppression d'une voie métabolique, supprime la production de gaz par la micro-biocénose.

Enfin, il sera nécessaire de démontrer l'innocuité des bactériophages utilisés en égout, sur les procédés biologiques des STEP, les masses d'eau réceptrices, les sols et les micro-biotes intestinaux humains, s'ils venaient à être transmis à l'homme par l'eau (Zhang *et al.*, 2008; Mathews *et al.*, 2018) et il n'est évidemment pas raisonnable d'introduire des bactériophages génétiquement modifiés dans l'environnement.

²⁸ Cellules HepG2 : lignée cellulaire isolée à partir d'une biopsie d'un carcinome hépatocellulaire couramment utilisée dans les études sur le métabolisme et l'hépatotoxicité des médicaments.

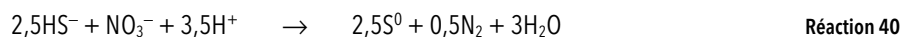
7.4 Gérer les conditions redox du milieu

7.4.1 Injecter des ATE dissous

Parmi les stratégies utilisées pour atténuer la production de H₂S, l'addition d'ATE dissous comme O₂ et NO₃⁻, deux ATE à potentiel redox élevé, favorise la respiration aérobie au dépend de la biocénose anaérobie respirant des ATE à $E_h < 0$ mV (ESH). Ils vont permettre de conserver des conditions hypoxiques défavorables aux microorganismes anaérobies. Il en résulte une augmentation de l'activité aérobie.

L'injection de O₂ dans la phase aqueuse d'un égout, supprime l'activité de la biomasse sulfato-réductrice dans la partie supérieure du biofilm et une condition hypoxique ($> 0,5 \text{ g-O}_2/\text{m}^3$) est généralement suffisante pour empêcher l'apparition de H₂S. En fonction de la température, la solubilité de O₂ à 1 atm est de 8-11 g-O₂/m³, alors que la solubilité de O₂ pur est de 45-50 g-O₂/m³. Comme le taux de consommation de O₂ des eaux usées va généralement de 20 à 40 g-O₂/(m³.h), il est clair que par rapport à O₂ pur (100% O₂), l'utilisation de l'air atmosphérique (20% O₂) nécessite une multiplication des points d'injection (Hvitved-Jacobsen, 2020).

Le nitrate NO₃⁻ réduit l'accumulation de H₂S dans les égouts gravitaires par l'oxydation anoxique de H₂S plutôt que par la suppression de sa production anaérobie. Par conséquent, la mesure présente aussi un aspect curatif en traitant la présence de H₂S même hors du point de production. La présence persistante de NO₃⁻ est nécessaire pour le contrôle du H₂S dans les égouts gravitaires (Liu *et al.*, 2015c). L'oxydation de sulfure en présence de NO₃⁻ produit du soufre élémentaire (S⁰) et de l'azote gazeux (N₂) :



Dans une étude australienne, il a été constaté que le nitrite NO₂⁻ est utilisé principalement pour les petites canalisations à faible débit dont la contribution totale n'est que d'environ 8% du débit total traité avec des produits chimiques pour le contrôle de H₂S (Ganigue *et al.*, 2011). L'ajout de NO₂⁻ semble montrer un effet inhibiteur à long terme plus important par rapport à d'autres oxydants tels que NO₃⁻ ou O₂. Jiang *et al.* (2013) suggèrent qu'une forte dose initiale d'acide nitreux HNO₂ (plus de consommation de produits chimiques) suivie d'une injection d'entretien (moins de consommation de produits chimiques) pourrait être un moyen très rentable d'obtenir une efficacité de contrôle constante. Ils ont également constaté que les fortes pluies ralentissaient la production de H₂S après injection, probablement par effet de dilution et de réduction du temps de rétention. Dans l'ensemble, l'injection intermittente de HNO₂ semble une méthode rentable pour le contrôle des sulfures en égouts (Jiang *et al.*, 2013). En fait, la stratégie de dosage de NO₂⁻ en aval peut réduire considérablement les émissions de H₂S des égouts pendant la période d'addition. Mais Auguet *et al.* (2016) suggèrent que les agents microbiens impliqués dans ces processus ayant une telle résilience aux facteurs de stress chimiques que la production de H₂S se rétablit juste après l'arrêt du dosage de NO₂⁻. Cette surproduction de H₂S semble associée à la réduction microbienne de différentes espèces de soufre (soufre élémentaire/thiosulfate/sulfite) accumulées dans la matrice du biofilm d'égout (Auguet *et al.*, 2016).

L'oxydation du CH₄ nitrate-dépendante (Haroon *et al.*, 2013) couplant la réduction de NO₃⁻ et l'oxydation anaérobie de CH₄, peut également se produire, évidemment si les eaux usées contiennent du NO₃⁻, comme par exemple les rejets industriels, les ruissellements agricoles ou les eaux d'égouts en cas d'une injection délibérée de NO₃⁻ pour le contrôle de H₂S. En raison de la stratification des sédiments en égouts, avec une production de H₂S dans les couches plus profondes et l'oxydation biologique de H₂S se produisant dans les couches superficielles permettant la pénétration de NO₃⁻, l'ajout de NO₃⁻ réduit considérablement mais ne supprime pas complètement l'activité de production de H₂S et de CH₄ dans les sédiments des égouts. La production de CH₄ est complètement supprimée dans la zone s'il y a une exposition régulière à NO₃⁻. Cependant, la zone de production de CH₄ se déplace vers une couche plus profonde des sédiments qui subit une pénétration limitée de NO₃⁻ (Liu *et al.*, 2015c). La société Yara commercialise le Nutrinor[®], une solution de nitrate de calcium Ca(NO₃)₂, disponible à 8,8% NO₃⁻, 0,6% NH₄⁺ et de densité de 1,5 kg/L. NO₃⁻ est relativement cher mais la plus petite quantité requise par rapport à O₂ et l'utilisation d'un équipement assez simple pour son dosage, réduit la différence de coûts (Hvitved-Jacobsen, 2020).

L'ajout de fer ferrique (Fe³⁺) inhibe significativement l'activité de réduction des sulfates par les biofilms anaérobies (39-60%). Cet effet inhibiteur est particulièrement bénéfique car il réduit la quantité de Fe³⁺ nécessaire pour le contrôle de H₂S, en particulier lorsque Fe³⁺ est ajouté en amont. De plus, Fe³⁺ est également un ATE pour les IRB et montre une action inhibitrice sur l'activité méthanogène des biofilms anaérobies (52-80%). Aussi, tout en fournissant une méthode efficace pour le contrôle de H₂S, l'ajout de Fe³⁺ réduit également considérablement la formation de CH₄ dans les égouts. Cet effet doit être pris en compte lors de la comparaison de l'ajout de Fe³⁺ avec d'autres méthodes de contrôle de H₂S (Zhang *et al.*, 2009). Enfin, il a été démontré l'efficacité des oxydes de fer sont efficaces pour la diminution de H₂S dissous de l'eau de mer

par oxydation. La libération lente de la magnétite et de l'hématite (Fe_3O_4 et Fe_2O_3) permet une action prolongée sur 10 jours (Zhang *et al.*, 2016a).

7.4.2 Générer des ATE *in situ* : Electro-bioremediation

Les micro-organismes utilisent différentes stratégies pour transférer des électrons à une surface solide sur des distances de l'ordre du nm au μm (Coby *et al.*, 2011; Patil *et al.*, 2014) :

- 1) Transfert direct d'électrons à courte distance entre la cellule microbienne et la surface, par des systèmes redox liés à la membrane externe, tels que les cytochromes de type-c (Yan *et al.*, 2017) ;
- 2) Transfert direct d'électrons à longue distance par des "nanofils" conducteurs (*pili*) ;
- 3) Transfert indirect d'électrons par des médiateurs redox sécrétés par la cellule, comme des flavines, pyocyanine, et réduits par les cytochromes de type-c de la membrane externe de la bactérie (Xiao & Zhao, 2017) ;
- 4) Transfert indirect d'électrons par des médiateurs naturels comme des quinones, les couples redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ et les acides fulviques ou humiques (Lovley *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2018).

En s'inspirant du principe de la biopile (pile à combustible microbienne) il est possible de transformer directement ce flux d'électrons microbiens en énergie électrique (Namour *et al.*, 2014). Le concept d'électro-bioremediation consiste à utiliser l'anode²⁹ inerte (graphite, ou inox) comme un ATE inépuisable pour faciliter la respiration anaérobie en milieu anoxique et diriger ainsi les produits de dégradation. Cette technologie de remédiation peut améliorer la biodégradation de la MO, tout en contrôlant la production de gaz indésirables et les risques environnementaux dus à leur émission (Namour *et al.*, 2018).

Le principe de l'électro-bioremediation est relativement simple : le biofilm anodique actif oxyde la MO (donneur d'électrons) et transfère ses électrons à l'anode puis, via un circuit externe, ces électrons sont ensuite transférés vers une cathode, où ils vont réduire l' O_2 atmosphérique en H_2O (Logan *et al.*, 2006; Wang & Ren, 2013; Mathews *et al.*, 2018). Cette technologie présente trois principaux avantages :

- 1) Stimuler l'élimination des contaminants sans nécessiter d'ajout de produits chimiques ni d'apport d'énergie, de sorte que le coût opérationnel peut être nettement inférieur à celui d'autres méthodes de remédiation (Zhang *et al.*, 2013) ;
- 2) Maitriser les gaz formés en œuvre en fixant le potentiel redox de respiration des populations microbiennes ;
- 3) Produire un courant électrique, permettant un suivi à distance du processus.

L'électro-bioremediation conduit à une efficacité de traitement plus élevées que dans les processus biologiques ou électrochimiques conventionnels (Huang *et al.*, 2011). Toutefois, le critère de performance utilisé est malheureusement encore trop souvent la production d'énergie, et celle-ci affecte significativement le taux de dégradation de la MO (Zhang *et al.*, 2013). Les auteurs maximisent le flux d'électrons et négligent l'importance du potentiel sur biodégradation (Kelly *et al.*, 2014). Ainsi la production d'énergie augmente jusqu'à 600 mV puis diminue au-delà (Srikanth *et al.*, 2010). Car, si les systèmes réglés à $-0,6$ ou $-0,8$ V, montrent une plus grande élimination de la DCO, ils montrent aussi une méthanogenèse plus importante que celles des systèmes réglés à $0,0$ ou $-0,3$ V (Sasaki *et al.*, 2010). De plus, l'application d'un potentiel anodique trop bas peut perturber le processus de biodégradation : un système calé à -1 V a montré une élimination plus faible de la MO, accompagnée d'une forte production d'AGV, indicatrice de conditions réductrices (fermentation), que le système témoin (Goud & Mohan, 2013). Ainsi, s'il n'est pas correctement géré, un système peut produire une quantité importante de GES. Le potentiel optimum dans semble être ≈ -200 mV (Aelterman *et al.*, 2008).

Un réglage fin d'un système d'électro-bioremediation nécessite des connaissances sur les activités microbiennes réelles à l'anode. Or, les paramètres généralement analysés dans les travaux publiés (profil génomique ADN) ne permettent d'étudier ni les activités métaboliques réelles, ni la qualité des produits finaux. En effet, les profils génomiques basés sur l'analyse de l'ADN ne donnent qu'un aperçu des espèces, mais pas de leurs activités réelles. L'identification des activités pertinentes par la métabolomique ou la protéomique sera d'un grand intérêt pour les futures applications.

Les dispositifs d'électro-bioremediation sédimentaires, tirent leurs électrons d'une anode enfouie dans les sédiments. L'épaisseur de celui-ci remplace la membrane perméable aux protons de la biopile de laboratoire. Plusieurs chercheurs ont révélé la possibilité d'utiliser ces dispositifs sédimentaires comme source d'énergie en milieu marin (Reimers *et al.*, 2006; Dumas *et al.*, 2007; Girguis *et al.*, 2010) ou en eau douce (Donovan *et al.*, 2008; Venkata Mohan *et al.*, 2009; Song *et al.*,

²⁹ L'anode et la cathode sont définies d'après la nature de la réaction redox qui s'y produit, et non d'après le signe de leur polarité. L'anode = réaction d'oxydation (libération d'électrons) et cathode = réaction de réduction (gain d'électrons). Dans notre cas le système électrochimique fonctionne comme un générateur.

2012; Namour *et al.*, 2014).

L'application de l'électro-bioremediation en l'assainissement demande des adaptations en fonction des profondeurs, des types de matrice, des paramètres physiques/chimiques à gérer. En 2010, Williams *et al.* ont utilisé un dispositif (anode en graphite intégrée dans un pack de sable) comme sonde de détection pour surveiller l'activité microbienne *in situ* d'un aquifère en cours de biorémediation. Ils ont montré que leur dispositif peut être utilisés comme capteur de mesure *in situ* des activités microbiennes, avec un contrôle du milieu anoxique ; et la possibilité de produire un courant détectable malgré la longue distance séparant (6 m) l'anode de la cathode (Williams *et al.*, 2010). Des dispositifs tubulaires, où l'anode est encastrée dans les sédiments, ont permis d'abaisser d'environ 33% la teneur organique de sédiments (Yuan *et al.*, 2010).

C'est une technologie stimulant les communautés microbiennes fonctionnelles efficaces, facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire (Lu *et al.*, 2014). Ce dispositif tubulaire appliqué en laboratoire aux sédiments contaminés, augmente la biodégradation naturelle des hydrocarbures pétroliers de près de 12 fois (Morris & Jin, 2012). Un dispositif en U augmente l'élimination des hydrocarbures pétroliers de 6,9% à 15,2% près de l'anode (<1 cm), dans un sol salin gorgé d'eau, mais la performance diminue avec la distance et la teneur en eau (Wang *et al.*, 2012). Un dispositif sédimentaire constitué d'une anode en graphite et d'une résistance externe à 1500 Ω est capable de biodégrader les HAP légers (élimination du naphthalène : 77% ; acénaphthène : 53% et phénanthrène : 37%) en milieu anaérobie. Ces dispositifs sédimentaires ont montré une élimination du COT des sédiments de 52% et 67%, alors qu'elle n'était que de 27% et 41% dans les réacteurs respectivement aérobie et anaérobie (Sherafatmand & Ng, 2015).

Rabaey *et al.* (2006) démontre que les effluents de méthanisateur peuvent être traités par l'électro-bioremediation, à la fois pour éliminer le carbone résiduel et H_2S . La récupération des électrons de H_2S implique une récupération de l'énergie autrement perdue dans le méthanisateur (Rabaey *et al.*, 2006). L'oxydation de H_2S dans la chambre anodique a permis de produire de l'électricité avec des puissances allant jusqu'à 100 mW/L nette. Un système connecté à un réacteur à boues anaérobies à flux ascendant, a permis d'éliminer respectivement jusqu'à 98% et 46% de H_2S et de l'acétate (Rabaey *et al.*, 2006). Lee *et al.* (2012) utilisent une culture pure, un dénitrifiant autotrophe, *Pseudomonas* sp. C27, pour démarrer une biopile à deux chambres utilisant H_2S comme seul donneur d'électrons, et ils arrivent à convertir avec succès H_2S en S^0 élémentaire avec production d'électricité à une densité de puissance maximale de 40 mW/m². L'ajout d'acétate interfère avec l'activité du biofilm dans oxydation de H_2S , et NO_3^- s'est révélé être un ATE le plus puissant que l'anode du dispositif (Lee *et al.*, 2012), confirmant ainsi l'importance de la valeur du potentiel anodique dans le processus.

En utilisant S^{2-} comme donneur d'électrons anodique et NH_4^+ comme substrat cathodique, Boa *et al.* (2017) ont montré la possibilité d'élimination simultanée de H_2S , de nitrification et de production d'électricité avec un dispositif équipé d'une cathode oxydante. Des pourcentages d'élimination de $92,7 \pm 1,4\%$ et $96,4 \pm 0,3\%$, de H_2S et NH_4^+ respectivement, ont été atteints en 35 jours, et un dépôt granulaire de S^0 a été constaté sur les fibres de graphite de l'anode. La densité de puissance maximale a augmenté, mais la résistance interne a diminué avec l'augmentation de l'alimentation en H_2S , de $62,9 \pm 0,3$ à $238,5 \pm 0,2$ mg-S/L (Bao *et al.*, 2017). Jobin *et al.* (2018) ont démontré en laboratoire la possibilité de stimuler avec une anode réglée à +300 mV (Ag/AgCl) la dégradation de la MO (production de CO_2 multipliée par 10) tout en diminuant de 30% la production de CH_4 , conduisant à une réduction totale de 22% de l'empreinte carbone du dispositif test (Jobin *et al.*, 2018).

La Figure 17 montre une possible installation d'un système de collecte d'électrons sédimentaires en égouts. L'anode déposée au fond de la canalisation, et reliée à une cathode en contact avec l'oxygène du ciel gazeux. Les électrons collectés par l'anode sont évacués vers la cathode et vont réduire O_2 en H_2O . Une résistance impose un potentiel au système, afin de favoriser les ATE supérieur à 300 mV.

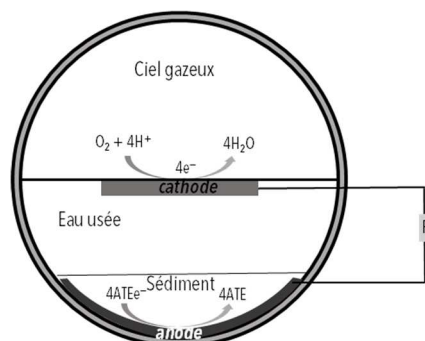


Figure 17 : Schéma d'une pile à combustible microbienne installée dans une section d'égouts

Les possibilités de l'électro-bioremediation via la maitrise du potentiel redox de l'anode sur les processus métaboliques sédimentaires ouvre des voies prometteuses à cette technologie de bioremediation émergente. Il reste à montrer la possibilité de piloter avec précision les biocénoses naturelles en manipulant le potentiel anodique, dans un environnement redox fluctuant en fonction de l'activité hydraulique de l'égout.

7.5 Améliorer la résistance à la bio-corrosion

Les stratégies actuelles de lutte contre la bio-corrosion se classent en trois grandes catégories :

- 1) **Béton anticorrosion** : Modifier les caractéristiques du béton pour renforcer sa résistance à la bio-corrosion. Cette stratégie vise à augmenter la résistance du béton aux acides, en limitant les interactions entre le béton et les microorganismes, en jouant sur les paramètres physico-chimiques du béton par ajout d'adjuvants au ciments (pour les nouvelles structures) ;
- 2) **Protection des surfaces**. Maitriser le développement du biofilm par application de revêtements ou biofilms protecteurs (pour les structures déjà existantes) ;
- 3) **Isolement des surfaces** : Remplacer les matériaux corrodables par des matériaux inertes face aux attaques acides. Cette stratégie consiste à revoir radicalement la conception des réseaux d'assainissement et notamment de changer de matériaux sinon pour des égouts en matières plastiques, du moins un revêtement de résines isolant les parois de l'égout de son contenu, soit par chemisage soit par tubage du conduit.

7.5.1 Nouvelles formulations anticorrosion

Une première voie empruntée pour obtenir un béton résistant à la bio-corrosion semble être la réduction de sa perméabilité. Les bétons à ciments géo-polymères à base de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ issus de résidus industriels (laitier de haute-fourneaux, cendres de centrales thermiques, ou méta-kaolin³⁰) combinent les propriétés des conduites en céramique vitreuse (résistance aux acides) avec les performances des conduites en béton Portland (moulage à basse température, tout diamètre possible), tout en surmontant leurs limitations spécifiques individuelles (céramique : fragile, petits diamètres ; béton : faible durabilité). Ces ciments permettent la fabrication de bétons résistant à l'attaque de H_2SO_4 (Grenng *et al.*, 2018). Ainsi, le remplacement de 50% du ciment Portland ordinaire par du ciment géo-polymère (51% SiO_2 et 29% CaO), réduit la perte de masse des éprouvettes de béton immergées huit semaines dans deux solutions acides de H_2SO_4 (pH 0,3 et 0,6) de 42% et 30%, respectivement (Hewayde *et al.*, 2006).

L'utilisation de pouzzolanes, telles que les cendres volantes silico-alumineuses ou la silice colloïdale, dans les bétons permet également de réduire sa perméabilité et donc de maitriser sa détérioration, tout en offrant d'excellentes propriétés mécaniques. Ce procédé déjà utilisé dans l'Antiquité pour les mortiers hydrauliques romains (mortier au tuileau), agit de deux manières pour améliorer la résistance du béton à la corrosion :

- 1) Les pouzzolanes étant riches en silice amorphe, elles réagissent au fil du temps avec les sous-produits d'hydratation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour former des hydrates de silicate de calcium supplémentaires. Ces hydrates supplémentaires sont solides, denses et offrent moins d'espaces interstitiels à la mobilité des ions ;
- 2) Les pouzzolanes améliorent la maniabilité du béton, ce qui permet de réduire la teneur en eau lorsqu'elles sont utilisées en conjonction avec des adjuvants réducteurs d'eau.

Mais, des études ont démontré que la simple substitution du ciment par des pouzzolanes n'améliore guère la résistance à la bio-corrosion du béton (Kaushal *et al.*, 2020).

La réduction de la perméabilité du béton utilise une combinaison d'adjuvants réducteurs d'eau, la substitution du ciment par des matériaux de type pouzzolane comme mentionné ci-dessus, et des modificateurs de ciment tels que les émulsions de latex et d'acrylique. Ces adjuvants sont basés sur certains minéraux contenant des combinaisons d'oxydes de terres rares. Ils favorisent une croissance complexe de cristaux dans l'espace poreux du ciment Portland. Ils ont deux propriétés importantes :

- 1) Réduire considérablement la perméabilité des bétons ;
- 2) Poursuivre la croissance cristalline tant qu'humidité, espace interstitiel et complexes minéraux réactifs sont disponibles dans la structure du béton.

³⁰ Métakaolin : Aluminosilicate déshydroxylé de composition générale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, obtenu par calcination d'une argile. Les tuiles en terre cuite finement broyées qui entraient dans la composition du mortier au tuileau utilisé par les romains pour leurs ouvrages hydrauliques étaient chimiquement de la métakaolinite.

Ce dernier point est très intéressant pour la "cicatrisation" des fissures qui se forment inévitablement dans des structures rigides étendues comme les réseaux d'assainissement (Kaushal *et al.*, 2020). Toutefois, la bio-corrosion est due à une attaque de surface provoquée par un acide puissant, et non pas une détérioration interne causée par la pénétration d'ions, cette approche reste questionnable.

Il est aussi possible d'augmenter les capacités tampon du béton en intégrant des agrégats grossiers chargés de neutraliser l'acide et ainsi de protéger le ciment riche en calcaire. Un taux de perte approprié est calculé, puis l'épaisseur du mur de la structure est augmentée pour la compenser l'effet de la bio-corrosion calculé. Cette couche d'usure doit être renouveler en cas de disparition. Ce concept peut fonctionner pour certains cas industriels où la corrosion acide est bien maîtrisée. Ce n'est pas le cas des égouts, où la bio-corrosion n'est pas encore complètement bien comprise (Kaushal *et al.*, 2020).

7.5.2 Protections antimicrobiennes des surfaces

Une autre voie est l'application d'agents antimicrobiens afin de limiter la croissance microbienne sur les surfaces du béton dans les environnements agressifs des égouts. Des traitements antimicrobiens ont montré certains effets dans la réduction de la croissance et de l'activité microbienne d'une culture pure de bactéries sulfo-oxydantes (SOB)). Tels que :

Zéolithes fonctionnalisées Ag/Zn. Haile *et al.* (2008) ont montré que les lixiviats de béton brut ou revêtu d'époxy et incubées en présence d'*A. thiooxidans*, présentaient des concentrations en Ca^{2+} , respectivement 3,5 et 2 fois plus élevées que les bétons revêtus de zéolithe de type AC (3,5% Ag, 5% Cu) ou de type AK (5% Ag et 14% Zn). Les concentrations en Si^{4+} de lixiviats étaient également 2,6 fois plus élevées dans ceux des bétons témoins, indiquant une meilleure protection du béton dopé par les zéolithes (Haile *et al.*, 2008). L'ajout à une matrice époxy de zéolithe de type A à substitution Ag/Zn contribue à la réduction du nombre de bactéries adhérant au revêtement et conduit à une diminution de l'action corrosive causée par les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* (Pereyra *et al.*, 2015) ou *A. thiooxidans* (Haile & Nakhla, 2009; Haile *et al.*, 2010).

Nano-oxyde de cuivre. Du fait de leur rapport surface/volume considérable, les nanoparticules (NP) présentent une surface d'interaction énorme, aussi des NP de métaux antimicrobiens présenteront une plus grande interaction avec les micro-organismes environnants et une activité antimicrobienne supérieure. Cu, connu comme un puissant agent antibactérien, verra son activité multipliée sous forme de nanoparticules. Les nanoparticules de Cu (Cu-NP), ainsi que d'oxyde cuivreux (Cu_2O -NP) semblent induire une dégradation dose-dépendante de l'ADN plasmidique des souches Gram-positives (BSR à spores) et Gram-négatives (BSR mésophiles³¹). De plus, la taille des Cu-NP s'est avérée être un facteur majeur de l'activité antimicrobienne du cuivre. Les petites CuO -NP ($4,8 \pm 1,6$ nm) montrent une activité antibactérienne significativement supérieure que celle des plus grosses particules ($7,8 \pm 2,3$ nm). Toutefois, leur oxydation rapide à l'air limite leur usage antimicrobien dans des conditions oxydantes (Vincent *et al.*, 2018).

Métaux lourds. Les métaux lourds exercent un effet toxique sur les bactéries. Les métaux antimicrobiens particulièrement efficaces seraient : Ag, Cu, Ni, W, et Zn. D'après Grengg *et al.* (2018) leur efficacité inhibitrice se fonde sur leur solubilité (et/ou d'échange d'ions) en conditions acides, leur affinité pour le soufre, leur interaction avec les populations microbiennes. Ainsi, des bétons à 10% de ZnO présentaient des propriétés antimicrobiennes comparables à celles des biocides commerciaux (Grengg *et al.*, 2018).

Silane d'ammonium quaternaire. Le groupe silane (SiH_4), l'analogue structurel silicié de CH_4 , forme une structure de liaison covalente et de réticulation, et le groupe ammonium quaternaire (N-R_4^+), s'adsorbent sur la surface de la paroi microbienne chargée négativement. La polarité de la paroi est rendue perméable. La paroi, puis la membrane cytoplasmique microbienne, subissent alors des lésions irréversibles (Kaushal *et al.*, 2020).

7.5.3 Protection des parois

Une autre stratégie consiste à isoler la paroi en béton du biofilm sulfo-oxydant par un chemisage de protection résistant aux acides. En effet l'oxydation de H_2S en H_2SO_4 semble presque de deux ordres de grandeur plus rapide sur une surface en béton que sur celle d'un tuyau en plastique (Jiang *et al.*, 2015). Aussi il semble possible de protéger le béton par un film plastique, tout en limitant l'oxydation des sulfures. Les revêtements de surface anti-corrosions sont des films continus constituant une barrière physique pour éviter le contact de substances agressives avec le béton. Il existe trois grands types de revêtements de surface.

³¹ Mésophiles : bactéries vivant dans des conditions moyennes de température (entre 15°C et 40°C)

7.5.3.1 Revêtements à base de ciment à faible perméabilité

Revêtements à base de ciment à faible perméabilité d'une épaisseur $\approx 2-10$ mm. Ce sont des mortiers à base de ciment incluant des divers polymères (ex : résine époxy, polyuréthane ou acrylate) capables d'améliorer la résistance chimique et l'imperméabilité du béton. Ils offrent une excellente étanchéité mais sont moins résistants aux agressions chimiques que les revêtements suivants (Coffetti *et al.*, 2021).

Une méthode différente, mais basée sur le même principe, consiste dans le colmatage des pores par des silicates (ex : Li_2SiO_3 , Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , CaSiO_3) appliqués par spray et qui, au contact des constituants chimiques du béton, forment un gel colloïdal capable de bloquer les pores et d'éviter la pénétration substances ou d'agents externes potentiellement agressifs (Moon *et al.*, 2007; Kim & Kitagaki, 2020; Coffetti *et al.*, 2021).

Enfin une technique de colmatage par sécrétion bactérienne de CaCO_3 (bio-minéralisation) permet de boucher progressivement les pores et micro-craquelures du béton par précipitation de calcite, afin d'en augmenter sa résistance (De Muynck *et al.*, 2008; Vijay *et al.*, 2017). Toutefois cette technique est encore au niveau TRL 6-7 et ne semble pas encore applicable aux réseaux d'égout (Roig-Flores *et al.*, 2021).

7.5.3.2 Revêtements de protection à base de polymères

La projection d'un revêtement de protection à base de polymères favorise la formation d'une pellicule polymère dense d'une épaisseur d'une épaisseur $\approx 0,1-1$ mm sur la surface du béton. Ceux à base de polyuréthane et de résine époxy, qu'ils soient époxy, époxy-polyuréthane époxy-polyuréthane ou époxy-bitumineux, semblent les plus protecteurs des agressions chimiques (O'Dea, 2007; Coffetti *et al.*, 2021);

Les imprégnations hydrophobes à base de silanes ou siloxanes, sont capables de colmater facilement les pores du béton et de réduire sa tension de surface (angle de contact $> 90^\circ$), pour éviter la pénétration de substances agressives dissoutes en phase liquide (Coffetti *et al.*, 2021). Des tests d'exposition chimique semblent indiquer que les revêtements du commerce époxy (résines époxy sans solvant, dérivés de polyamine comme durcisseur) donnent de meilleures performances de protection contre la corrosion que les revêtements polyurées (polyamine et isocyanate). En revanche, l'ajout de silicates hydratés ou de composés antimicrobiens n'a fait qu'inhiber les SOB sans améliorer les performances vis-à-vis de la corrosion (De Muynck *et al.*, 2009). Il existe plusieurs types de revêtements époxydes (O'Dea, 2007) :

- Les mortiers, appliqués à la truelle sur 3 à 6 mm d'épaisseur ;
- Les revêtements à haut pouvoir garnissant appliqués par pulvérisation sur 1,5 à 2 mm ;
- Les revêtements renforcés de fibres de verre appliqués par pulvérisation sur 2 mm à 3 mm.

Ces revêtements à base de ciment sont projetés sur les parois et peuvent être utilisés en rénovation d'égout dégradé. Le béton coulé pulvérisé sur place peut être utilisés pour augmenter la durée de vie de structures en béton détériorées.

7.5.3.3 Chemisage et tubage

Remplacer les conduites en béton actuelles par de plus résistantes à la corrosion est bien évidemment une stratégie à déployer sur le long terme, étant donné l'investissement colossale que demanderait un changement du réseau d'assainissement actuel. Toutefois des actions sur les sections les plus agressives peuvent être envisageables, là où d'autres méthodes préventives sont délicates à installer. Une voie médiane consiste à isoler le béton du contenu des égouts par un chemisage ou un tubage de la canalisation à protéger et préalablement curée afin de bénéficier de la résistance du béton et de l'insensibilité à l'acide des polymères de synthèse. Ces techniques non destructives sont principalement utilisées pour l'évacuation gravitaire d'eaux usées ou pluviales. Elles ne nécessitent aucune excavation ni extraction de matériaux, et peuvent être utilisées sur des canalisations d'un diamètre allant jusqu'à 125 cm, mais elles sont surtout très utiles pour les canalisations non visitables.

Ce procédé de revêtement anticorrosion des canalisations consiste à insérer un revêtement ou déposer un isolant à l'intérieur de la canalisation afin d'en améliorer la résistance à la corrosion. Les parois de l'égout peuvent être protégées de la corrosion selon les deux techniques suivantes :

- **Chemisage** proprement dit consiste introduire un film souple, ou à projeter sur les parois un mélange sec ou humide contenant des résines, qui seront polymérisés une fois en place. Le chemisage déploie une enveloppe souple en fibres de verre imprégnées de résine (ex : époxy, polyester ou vinyle-ester) à l'intérieur de l'égout. La résine est ensuite polymérisée par procédés thermiques ou UV. Le plaquage de la résine contre la paroi de la

canalisation isole celle-ci des fluides transportés. Le chemisage par résine polyester renforcée de fibres de verre et par résine époxy renforcée de particules de caoutchouc sont deux résines matricielles couramment utilisées pour la rénovation des systèmes d'évacuation des eaux usées et des eaux pluviales en Suède (Kharazmi, 2019).

- **Tubage**, utilise des tubes en résines polymères (ex : chlorure de polyvinyle (PVC), polyéthylène de haute densité ou moyenne densité). Il consiste en l'insertion de tuyaux relativement rigides (ex : polyéthylène haute densité, plastique renforcé de fibres de verre, polychlorure de vinyle non plastifié ou fonte ductile), ou de tuyaux déformés (ex : pliés, roulés ou découpés). Le remplacement des canalisations détruites en béton par un tubage en PVC est actuellement une pratique courante en Grèce (Fytianos *et al.*, 2020).

Tubage et chemisage sont classés parmi les méthodes de réhabilitation par protection contre la corrosion et n'augmentent pas substantiellement la résistance structurelle de la canalisation. Ils interposent une barrière protectrice qui arrête ou ralentit la vitesse de corrosion. Aussi, la conduite ne doit pas être trop dégradée et doit conserver son intégrité physique, pour envisager sa rénovation par chemisage avec des revêtements polymères. Abrahma & Syed (1999) les classent parmi les méthodes de réhabilitation semi-structurelles ou non-structurelles par adhérence.

Enfin, certains des nouveaux matériaux utilisés, tels que les enduits projetés, les résines et les fibres de verre, présentent des risques potentiels pour la santé et la sécurité. Une étude approfondie de ces revêtements de réhabilitation est nécessaire afin de mieux comprendre leur potentiel impact sanitaire et environnemental (Abraham & Ali Gillani, 1999).

8 Mesures curatives

LES SfN CURATIVES PIÈGENT LES GAZ formés, si possible à proximité de la source d'émission, avant que leurs actions nocives n'agissent, puis mobilisent des processus physico-chimiques et biologiques naturels pour dégrader et assimiler les gaz piégés. En termes de processus, ces méthodes curatives sont de trois types :

- Piéger les gaz dans les eaux usées ;
- Extraire les gaz du ciel gazeux ;
- Éliminer (piéger et oxyder) les gaz indésirables avant rejet dans l'atmosphère.

Ces trois grands types d'approches peuvent être à leur tour être subdivisées comme suit (Figure 18) :

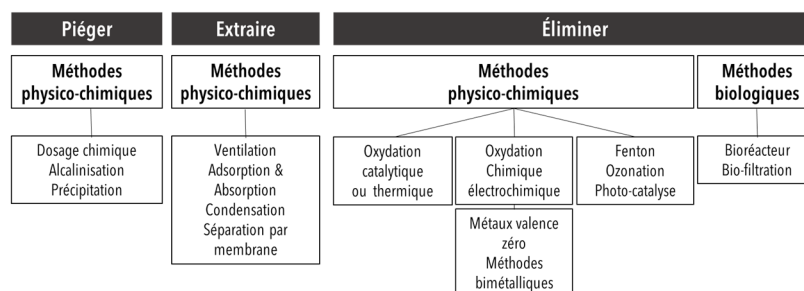


Figure 18 : différents types de méthodes curatives, et leur déclinaisons en techniques opératoire

8.1 Piéger dans l'eau usée : dosage chimique

Cette première approche regroupe les méthodes ayant pour objectif d'empêcher les gaz formés de quitter l'eau. Elles visent à bloquer sous leur forme ionique les gaz ayant une forme ionisée (ex : NH_3 , H_2S et CO_2), ou à les oxyder sous une forme non volatile, afin d'interdire leur passage dans le ciel gazeux. Les gaz restent ainsi dissous dans les eaux usées et sont emportés avec l'eau vers l'aval du réseau, et vers la STEP. Une première technique consiste à déplacer les équilibres chimiques en faveur de la forme non-dissociée non volatile par ajout de réactifs chimiques : dosage chimique. Le réactif chimique couramment employés sont résumés dans la Figure 19, ci-dessous.

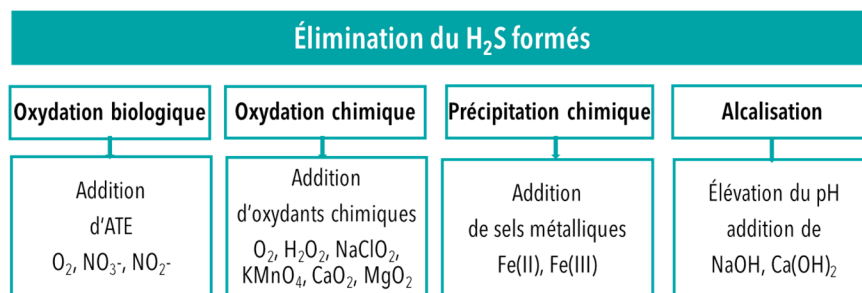


Figure 19 : Techniques curatives de neutralisation chimique pour le contrôle des émissions de H_2S dans les égouts.

Parmi les différentes stratégies d'atténuation utilisées pour réduire dans les égouts la production de H_2S et son émission, l'addition de produits chimiques à la phase liquide est la plus couramment utilisée (Zhang *et al.*, 2008; Ganigue *et al.*, 2011; Eijo-Río *et al.*, 2015). Les différentes techniques employées sont :

- 1) Élévation du pH (alcalinisation) afin de favoriser les formes ioniques non volatiles des gaz ionisables, et réduire le transfert de H_2S , NH_3 et CO_2 du liquide vers le ciel gazeux. De plus, les pH élevés ont une action inhibitrice sur les BSR ;
- 2) Oxydation de H_2S en SO_4^{2-} par de puissants oxydants comme H_2O_2 ou Cl_2 ;
- 3) Précipitation de S^{2-} en sels métalliques insolubles par addition d'ions métalliques ;

La neutralisation chimique est principalement pratiquée dans les postes de relevage, sauf pour O_2 , qui est injecté dans la canalisation.

8.1.1 Alcalinisation

Dans les eaux usées, H_2S est principalement présent en fonction du pH sous forme de deux espèces (réaction 21, p33). Le pH des eaux usées et des biofilms étant autour de 7, en raison du pK_a , les espèces dominantes sont : $H_2S_{(dis)}$ et HS^- . À un pH $> 9,0$, la quantité de $H_2S_{(dis)}$ en solution est négligeable puisque H_2S est présent presque entièrement sous sa forme ionique HS^- .

Aux valeurs de pH typiques des eaux usées ($6,5 < pH < 8,5$), la réaction n°21 montre que les espèces dominantes sont $H_2S_{(dis)}$ et HS^- tandis que S^{2-} est négligeable. Seul $H_2S_{(dis)}$ peut être transféré vers le ciel gazeux à travers l'interface air/eau. De plus, l'émission de H_2S est un processus physico-chimique impliquant à la fois les phases aqueuse et gazeuse et la teneur en composés sulfurés, la température, le pH et les conditions aérauliques et hydrauliques.

L'ajout de $Mg(OH)_2$ ou de $NaOH$ augmente le pH des eaux usées et modifie ainsi l'équilibre physico-chimique entre les formes H_2S ionisées et non-ionisées. $Mg(OH)_2$ ou $NaOH$ sont utilisés à cet effet principalement pour les petites canalisation à faible débit et leur contribution totale ne représente qu'environ 10% du débit total traité avec des produits chimiques pour le contrôle de H_2S (Ganigue *et al.*, 2011; Gutierrez *et al.*, 2014). Cependant, l'alimentation continue en $NaOH$ pour maintenir un pH > 9 est coûteuse et peut perturber les processus de traitement en aval. L'utilisation la plus efficace de $NaOH$ est le traitement choc pour produire un pH de 12,5-13,0 dans les eaux usées pendant une période de 20-30 min. Un pH aussi élevé inactive les BSR dans la couche sédimentaire anoxique pendant une période de quelques jours à deux semaines. Les eaux usées de la section à pH élevé doivent être isolées à la STEP et introduites lentement dans le système si elles ne sont pas diluées dans le système de collecte.

Notons aussi la possibilité de combattre la bio-corrosion du béton sur la voûte de l'égout par pulvérisation d'une solution très alcaline à 50% de $Mg(OH)_2$ qui a pour résultat d'inhiber la croissance des SOB présentes (incapables de croître en pH alcalin) et de neutraliser de l'acide généré sur la voûte. Le pH remonte de pH $\approx 1-3$ avant traitement, à pH > 9 . Et l'alcalinisation a tenu à pH ≈ 9 , pendant plus de 9 mois (Sydney *et al.*, 1996).

8.1.2 Précipitation sous forme de sulfures métalliques

Une des techniques d'élimination de tout transfert de H_2S vers le ciel gazeux est la précipitation de H_2S dissous en sulfures métalliques. La dénomination chimique de "métaux lourds" provient précisément de leur propriété à donner des sulfures insolubles ($pK_s > 27$), qui donc précipitent au fond du tube lors de l'analyse chimique qualitative. Aussi, la présence de métaux tels que Fe, Zn, Pb et Cu dans les eaux usées entraîne la précipitation de sulfures métalliques insolubles et réduit ainsi l'émission de H_2S .

L'ajout de sels de fer pour précipiter H_2S est utilisé dans environ deux tiers des cas de traitement des eaux usées (Firer *et al.*, 2008; Ganigue *et al.*, 2011). Les sels de fer, sous forme ferrique (Fe^{3+}) ou ferreuse (Fe^{2+}), sont souvent ajoutés aux égouts sous forme de Cl^- (Nielsen *et al.*, 2005), de SO_4^{2-} (USEPA, 1974) ou de NO_3^- (Padival *et al.*, 1995) pour piéger H_2S dans l'eau et éviter ainsi son dégazage vers le ciel gazeux (Hvitved-Jacobsen, 2020). Le fer ferreux Fe^{2+} élimine le sulfure en le précipitant sous forme de sulfure ferreux (FeS), tandis que le fer ferrique, Fe^{3+} , oxyde chimiquement le sulfure en soufre élémentaire (S^0), lui-même étant réduit en Fe^{2+} , qui précipite ensuite H_2S en formant FeS (Gutierrez *et al.*, 2010). Si du Fe^{2+} est disponible dans les sédiments, H_2S a tendance à réagir avec ce Fe^{2+} pour former du FeS. Par conséquent, il réagit souvent dans les sédiments, avant d'atteindre les eaux de surface, sans pouvoir se disperser dans l'air. Une combinaison Fe^{2+}/Fe^{3+} est généralement préférée lorsqu'elle est appliquée en amont des zones anoxiques, alors que Fe^{2+} est recommandé pour traiter H_2S en aval (Hvitved-Jacobsen, 2020).

Selon Firer *et al.* (2008), il semble que les rapports Fe/S^{2-} élevés souvent recommandés dans la pratique peuvent être réduits considérablement en appliquant un suivi en ligne continu. Afin de réduire H_2S dans les eaux usées à $< 0,1$ mg S/L, un rapport molaire Fe/S minimal d'environ 1,3 devrait être appliqué lorsque des sels Fe^{2+} sont utilisés, par rapport à un rapport Fe/S minimal de 0,9 requis lorsque des sels Fe^{3+} ou un mélange de sels ferreux et ferriques ($Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2$) sont utilisés (Firer *et al.*, 2008).

8.1.3 Oxydation chimique par injection d'air ou d'oxygène

CH_4 peut être oxydé par des micro-organismes dans des conditions anaérobies et aérobies. Les biofilms, et les sédiments, ont typiquement une zone oxygène superficielle de quelques mm, suivie d'une zone anoxique profonde. La profondeur de la zone oxygène dépend de la teneur en OD dans l'eau (gradient de diffusion). Par conséquent, CH_4 produit dans la zone

anoxique peut être oxydé par des méthanotrophes dans des conditions anaérobies et aérobies, SO_4^{2-} et O_2 étant les ATE respectifs.

L'injection d'air ou O_2 pur est souvent utilisée pour prévenir les conditions anaérobies et contrôler la production biogénique de H_2S dans les égouts. Cependant, O_2 ne semble pas affecter la composition ou l'activité de la communauté de BSR. La consommation rapide de O_2 par les couches supérieures du biofilm permet à la production de H_2S de se poursuivre dans les couches plus profondes, même lorsque O_2 est présent dans la masse. O_2 semble en outre favoriser l'activité des BSR dans le biofilm en aval, augmentant ainsi la capacité globale de production de H_2S des égouts (Gutierrez *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008).

S_2H peut être produit dans une couche de boue à partir d'une profondeur de 1 mm. Dans les égouts contenant des eaux usées anoxiques, cette couche est inexistante. Si OD est présent, une couche oxygène $< 0,4$ mm autorise une oxydation chimique et biologique de H_2S dans cette couche oxygène. Au-delà d'un taux de OD $> 0,5$ mg/L, la synthèse de H_2S est inhibée. Outre la non-toxicité de ses sous-produits, l'avantage supplémentaire de l'injection d'air est la diminution de la DBO dans les eaux usées. Un frein à l'efficacité de l'injection d'air est le transfert limité de O_2 (Zhang *et al.*, 2008).

O_2 pur étant cinq fois plus concentré que l'air (20% O_2), il est possible d'atteindre des niveaux de OD plus élevés (5-7 mg/L) dans les eaux usées en injectant O_2 pur au lieu de l'air (les teneurs de OD sont de 3-5 mg/L). Les inconvénients de l'injection de O_2 , sont qu'elle n'est applicable qu'aux conduites de refoulement sous pression et qu'elle présente des risques d'incendie (Zhang *et al.*, 2008). L'utilisation de l'injection de O_2 a donc diminué de façon spectaculaire au cours des dernières années (Ganigue *et al.*, 2011).

8.1.4 Injection d'oxydants puissants

Le **peroxyde d'hydrogène** (H_2O_2) ajouté aux eaux usées, oxyde H_2S en SO_4^{2-} et se décompose en eau et en oxygène. Ce qui maintient les conditions oxygènes. Selon Zhang *et al.* 2008, le rapport approprié de H_2O_2 est de 1,3 à 4,0 mg- H_2O_2 /L pour 1 mg-S/L et l'élimination moyenne de H_2S est de 85-100%.

Le **chlore** (Cl_2) oxyde H_2S en SO_4^{2-} ou en S^0 , en fonction du pH. Son efficacité est souvent faible en raison de réactions avec d'autres composants dans les eaux usées. Cl_2 peut être ajouté directement sous forme gazeuse Cl_2 à un rapport 9,0-15,0/1 (m/m) ou sous forme de solution d'**hypochlorite de sodium** (NaClO , eau de Javel) à un rapport 1,8-2,0/1 (m/m). La réaction d'oxydation est plus lente à des concentrations de $\text{H}_2\text{S} < 1$ mg/L.

Le **permanganate de potassium** (KMnO_4) est un puissant oxydant, transformant H_2S en SO_4^{2-} . Il est normalement vendu à l'état sec, et utilisé en solution à 6% dans l'eau.

L'injection de O_2 en phase solide à libération lente, tels que le **peroxyde de calcium** (CaO_2) et le **peroxyde de magnésium** (MgO_2), sont utilisés pour inhiber l'activité anaérobie dans les sédiments des lacs ou d'étangs. CaO_2 et MgO_2 réagissent avec l'eau pour libérer O_2 et produire de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La libération lente d' O_2 agit selon deux mécanismes majeurs : inhibition des SRB productrices de H_2S et oxydation chimique de H_2S . D'après une série de tests en laboratoire, 0,4 % de MgO_2 serait capable d'inhiber la formation H_2S pendant plus de 40 jours dans un environnement enrichi en SRB. En raison de cette cinétique lente de libération d'oxygène, CaO_2 et MgO_2 constituent un bon moyen alternatif de contrôler l'inhibition l'activité de SRB et la génération de H_2S dans l'eau. Il pourrait être intéressant d'évaluer l'efficacité et l'intérêt économique de ces oxydants à libération lente pour contrôler l'émission de H_2S dans les égouts. Le point important est que CaO_2 et MgO_2 restent en place, dans l'égout sans être évacués. Dans des conditions normales de temps sec, leur pérennité devrait être suffisamment élevée pour garantir leur pleine action sur la durée (Zhang *et al.*, 2008).

Dans une étude, Zhang *et al.* (2022) ont examiné la variation de la concentration des CSV (H_2S , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ et CS_2) dans le ciel gazeux lors d'ajouts intermittents de Fe^{3+} , H_2O_2 et NO_3^- . Pendant l'ajout intermittent de Fe^{3+} (40 mg/L) et de H_2O_2 (40 mg/L), l'effet de contrôle des CSV dans le ciel gazeux s'est avéré limité. Les concentrations de CSV ont même augmenté de manière significative à la fin de l'expérience, $\approx 20\%$ et 30% , respectivement, par rapport aux moyennes initiales en CSV. Ce résultat est probablement attribuable à l'accumulation de soufre élémentaire et à l'augmentation des SOB. Cependant, l'ajout intermittent de 40 mg-N/L de NO_3^- a un effet de contrôle relativement stable de H_2S et autres CSV avec un taux d'élimination de 60%, probablement attribuable à l'enrichissement en NR-SOB qui oxydent les VSC (Zhang *et al.*, 2022).

8.1.5 Efficacité et coût de la neutralisation chimique

Dans des essais comparatifs de différents neutralisants chimiques (NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3), Jegatheesan et al. (2015) ont constaté l'excellente suppression des émissions de H_2S par les neutralisants alcalins (NaOH et $\text{Mg}(\text{OH})_2$). En revanche FeCl_3 a montré peu d'effet en raison de la lenteur de l'oxydation de H_2S en S^0 . $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, chargé de stimuler les NR-FeOx autotrophes tels que *Thiobacillus denitrificans* et *Thiomicrospira denitrificans*, s'est montré peu efficace : car les populations bactériennes n'ont connues aucune croissance. Ainsi, les auteurs classent les produits chimiques sélectionnés selon leur efficacité à supprimer les émissions de H_2S dans l'ordre suivant : $\text{NaOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{FeCl}_3 > \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Jegatheesan et al., 2015).

Ces stratégies conventionnelles de neutralisation chimique nécessitent l'ajout continu de produits chimiques afin d'obtenir un contrôle efficace des sulfures à tout moment, ce qui entraîne une consommation élevée de produits chimiques et des coûts opérationnels. Une importante étude portant sur 165 sites de neutralisation en Australie a montré que les systèmes de neutralisation chimique étaient rarement surveillés et que peu de données étaient disponibles. Pour la plupart des sites, aucune surveillance en ligne ou périodique du S^{2-} ou du H_2S dissous n'était effectuée. L'absence de plaintes relatives aux odeurs a été, dans la plupart des cas, utilisée comme une indication de l'efficacité. Lorsque les coûts (exprimés en AU\$ 2011) sont analysés, la neutralisation par ajouts de NO_3^- s'avère être l'option la plus coûteuse, avec un coût maximal de 0,484 AU\$/m³. Des coûts inférieurs ont été signalés pour des ajouts de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,049-0,159 AU\$/m³) et de sels de fer (0,011-0,171 AU\$/m³). Les coûts de neutralisation intermittente à la soude étaient similaires : 0,040-0,99 AU\$/m³, bien que les contraintes de cette technologie (manipulation de produits caustiques) doivent être prises en considération. Enfin, ces chiffres montrent que l'injection d'air est le produit chimique le moins cher, avec un coût de neutralisation maximal de 0,074 AU\$/m³ d'eaux usées (Ganigue et al., 2011).

Tableau 10 : Avantages et inconvénients des méthodes actuelles de dosage des gaz dans les égouts

Produit chimique utilisé	Avantages	Inconvénients
Augmentation de la teneur en OD par injection d'air (ou d' O_2 pur)	Produit chimique le moins cher, l'air est facilement disponible ; pas besoin de transport ; pas d'ajout de produits chimiques ; pas de formation de sous-produits indésirables.	La faible solubilité de O_2 dans l'eau entraîne un effet local, ce qui nécessite de multiples points d'injection ; les besoins en énergie et en maintenance sont élevés.
Ajout de composés oxydants comme NaClO (eau de Javel), H_2O_2 (eau oxygénée), ClO_2 .	H_2O_2 : pas d'ajout de sels et de sous-produits ; ajoute de l'oxygène à l'eau. Cl_2 et NaClO : oxydants puissants, grande efficacité d'élimination de H_2S et d'autres substances organiques.	Produits chimiques très nocifs à transporter et à manipuler, coûteux.
Ajout de NO_3^- et NO_2^-	Sels très solubles, ce qui permet d'atteindre une concentration élevée dans l'eau et de pénétrer plus profondément dans le biofilm des égouts ; produit chimique relativement peu coûteux.	Augmentation de la charge en azote des eaux usées ; risques de pollution et effets négatifs sur les masses d'eau eutrophes rejets de NO_3^- via les DO
Addition de bases fortes jusqu'à une élévation du pH > 9	Efficace, coût relativement faible	Ajout de sels indésirables, manipulation de produits chimiques nocifs (bases caustiques)
Addition de sels de fer comme (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{Cl})_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)	Oxydation et précipitation spécifiques et efficaces ; pas de sous-produits toxiques ou nocifs ; relativement peu coûteux.	Ajout indésirable d'anions ; peut provoquer une floculation et une décantation non souhaitées dans l'égout (formation de boues).

8.2 Eliminer les gaz du ciel gazeux

Une fois les gaz émis dans le ciel gazeux, il n'est plus possible de les évacuer avec les eaux usées. Il convient alors d'extraire ces gaz du ciel gazeux afin d'en limiter les effets néfastes. Toutefois, de nouvelles contraintes géométriques viennent s'ajouter : les flux d'eau et de d'air (hydraulique et aéraulique). Ces facteurs viennent s'ajouter à ceux des processus biogéochimiques pour compliquer la maîtrise des gaz, mais aussi offrent de possibles SfN pour l'élimination des gaz émis dans le ciel gazeux. Cette élimination peut s'opérer par : a) ventilation et rejet dans l'atmosphère ; b) adsorption sur des matériaux solides ; et c) oxydation électrochimique, photochimique ou biologique.

8.2.1 Ventilation

Les conceptions actuelles des réseaux d'assainissement ne prennent généralement en compte que le transport de l'eau usée (hydraulique) sans s'intéresser au mouvement des gaz dans le ciel gazeux de l'égout (aéraulique). Développer une stratégie de contrôle de la corrosion et des odeurs dans les égouts, demande de comprendre cette aéraulique spécifique aux égouts afin de développer des outils pratiques de modélisation et de contrôle des flux gazeux. Qian et al (2020) examinent l'écoulement de l'air dans un tuyau unique. Ils recommandent d'utiliser une équation empirique pour estimer le débit d'air dans le tuyau. En cas d'arborescence plus complexe, des chutes peuvent générer un important entraînement d'air dans le système ainsi qu'une pressurisation du ciel gazeux. Le flux d'air induit par la chute des eaux usées pouvant atteindre jusqu'à 160 fois le débit d'eau, comme le rapporte l'étude de terrain, mais la corrélation semble spécifique au site. Pour les chutes de hauteur < 2 m, le débit d'eau n'induit généralement pas un débit d'air supérieur à deux fois le débit d'eau. D'après les auteurs, les facteurs les plus importants qui affectent le flux dans le ciel gazeux sont : la force d'entraînement des eaux ; le gradient de pression dans les tuyaux ; la fuite d'air par les regards ; et éventuellement, le cas échéant, la pressurisation d'air induite par les chutes et la ventilation forcée. Les effets d'autres facteurs doivent toujours être pris en compte tels que : la différence de température ; l'écoulement transitoire ; ou l'effet du vent sur le flux d'air (Qian *et al.*, 2021).

La température du ciel gazeux et le débit d'air jouent un rôle essentiel dans la libération et le mouvement des gaz à l'intérieur d'un système gravitaire (Matos *et al.*, 2019). Une augmentation de la ventilation, par l'ouverture d'un regard, entraîne une diminution de l'humidité relative moyenne du ciel gazeux, passant d'une teneur constante de plus de 90 % en fonctionnement normal, à environ 20% (Matos *et al.*, 2019). De plus les gaz ne sont pas toujours nettement séparés en couches selon leur densité. Leur distribution dépend d'une combinaison de facteurs tels que production/évacuation des gaz, la profondeur du regard et la vitesse de l'air (Matos *et al.*, 2019). Enfin la morphologie des sédiments affecte les trajectoires des flux et leur intensité. En effet, les variations hydro-géo-morphologiques spatiales créent des hétérogénéités dans les concentrations et les flux de gaz. Cependant, les flux en réseau évoluent et les débits s'ajustent constamment à de multiples échelles spatiales et temporelles. Aussi, les variations temporelles de débit peuvent également avoir des effets prononcés sur l'apport d'ATE et de MO, stimulant l'émergence de points actifs temporaires (hot moments).

Carrera et al. (2016) ont réalisé une revue approfondie sur les émissions de H_2S dans les réseaux d'assainissement, par approche globale et modélisation systémique (Carrera *et al.*, 2016). Ils montrent que les modèles de formation et d'absorption d' H_2S ont encore besoin d'être affinés, en particulier pour certains phénomènes tels que le transfert de masse liquide-gaz. Les modèles de transfert publiés jusqu'à présent sont volontairement simplifiés et valables pour des systèmes simples. Des efforts supplémentaires doivent être entrepris afin de mieux comprendre les mécanismes et la dynamique de la production et de l'émission de gaz en conditions réelles. Des modèles détaillés séparent la transformation biochimique et/ou chimique des processus d'émission. Néanmoins, il y a encore un manque de précision dans la description du transfert de masse liquide-gaz. Des recherches supplémentaires sont donc nécessaires afin d'obtenir une meilleure description du transfert de masse dans les structures hydrauliques (égouts gravitaires, jonctions, chutes d'eau, DO).

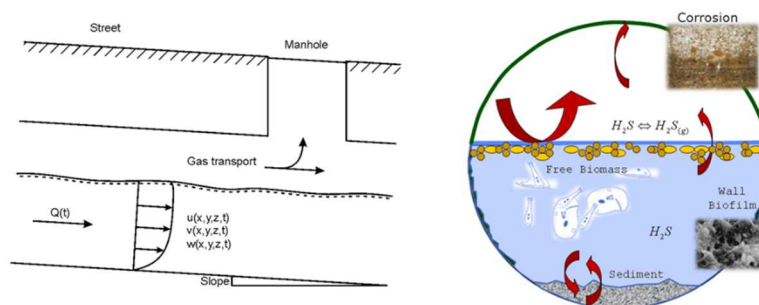


Figure 20 : Mécanismes liés à l'accumulation de gaz d'égout, transfert de masse, dispersion, problèmes de corrosion

De plus, les mesures sur le terrain ont prouvé que les gradients de concentration pouvaient être importants, tant dans la phase liquide que dans la phase gazeuse. Des tests préliminaires, concernant les mesures de transfert de masse de gaz dans des réservoirs agités (Carrera *et al.*, 2017), ont montré que le coefficient de transfert de masse global de l'eau vers le ciel gazeux dépend de la turbulence à l'interface eau/air (énergie cinétique turbulente). La deuxième hypothèse clé est de considérer la théorie des deux films qui donne une compréhension fondamentale en accord avec les phénomènes de transfert de masse liquide/gaz.

8.2.2 Adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique de surface conduisant au transfert d'une molécule de gaz à la surface solide de l'adsorbant. Le gaz adsorbé sur l'adsorbant est appelé adsorbat. L'adsorption peut être physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), en fonction des interactions entre la molécule et la surface. La physisorption est dominée par des liaisons faibles de type van der Waals et des interactions électrostatiques. La physisorption est un phénomène ne demandant pas d'énergie d'activation, elle est donc rapide, à basse température et réversible. En revanche, la chimisorption implique des liaisons fortes telles que les liaisons covalentes sont formées entre la surface et le gaz adsorbé. La chimisorption demande une énergie d'activation, (température plus élevée), elle est donc plus lente, généralement irréversible, et forme fréquemment une couche mono-moléculaire à la surface de l'adsorbant, à la différence de la physisorption qui conduit à la formation d'une multicouche épaisse à la surface (Georgiadis *et al.*, 2020).

La majorité des travaux développés sur l'adsorption de H₂S gazeux sont focalisés sur la purification des biogaz, afin d'avoir un CH₄ exempt de trace de H₂S et éventuellement de NH₃ et CO₂. Comme le ciel gazeux d'un égout peut contenir des molécules polaires (CO ; H₂S ; H₂O ; NH₃) et non polaires (CO₂ ; CH₄), la présence de H₂O, dont le moment dipolaire est deux fois plus élevé que celui de H₂S, pose des problèmes pour la séparation basée sur la simple polarité. En effet, la plupart des gaz d'égout contiennent à la fois des espèces acides (H₂S, CO₂) et polaires (CO et H₂O), qui concurrencent et parfois supplantent l'adsorption du H₂S (Georgiadis *et al.*, 2020).

Comparé à H₂O, H₂S est un acide fort ; par conséquent, l'utilisation de groupes à fonctions amines (–NH₃) est une alternative pour la purification du gaz. Néanmoins, l'utilisation de –NH₃ présente certaines limites. En effet, H₂S et CO₂ sont tous deux des acides de Lewis (accepteurs d'électrons), ils présentent un effet proche de celui des groupes –NH₃. En conséquence, l'adsorption réactive et non réactive ne permettent pas d'obtenir une séparation très efficace du CO₂/H₂S, et l'adsorbant risque d'être rapidement saturé par CO₂ (Georgiadis *et al.*, 2020).

8.2.2.1 Adsorbants

Les différents adsorbants utilisés industriellement sont généralement des sous-produits agricoles ou industriels, d'origine si possible locale, afin de limiter les transports sur longues distances. Ils peuvent être de nature :

1. **Minéral** comme des billes ou granulés d'argile expansée, ou zéolithes ; ou bien de résidus industriels comme des mâchefers ou scories ; jusqu'à des adsorbants de synthèses inspirés de substances naturelles mais fabriqués afin de développer une affinité spécifique envers un gaz particulier, comme les zéolithes ou les réseaux métallo-organiques (MOF) ;
2. **Organique** comme les charbons actifs ou activés issus de biomasses résiduelles d'exploitations agricoles ou forestières tels qu'écorces, bois raméaux fragmentés (BRF) ou copeaux de bois, fibres de coco, brandes de bruyère, ou paillis végétal, voire de tourbe ou de compost dans le cas de la bio-filtration.

Le recyclage ou la régénération de l'adsorbant revêt une grande importance tant économique que pour la protection de l'environnement et la préservation des ressources. Aussi, convient-il également de prêter attention à des paramètres tels que la stabilité de l'adsorbant et sa régénérabilité.

Leur capacité d'adsorption des gaz nocifs dépend de la surface spécifique développée par l'adsorbant et des propriétés physico-chimiques et électrostatiques de ses surfaces. Aussi, Les différents résidus à valoriser sont traités de façon à développer des surfaces spécifiques importantes, et des spécificités propres à piéger les gaz d'égout. La présentation ci-dessous de quelques adsorbants ne prétend pas à l'exhaustivité, il s'agit d'une sélection classée selon le critère coût/efficacité.

8.2.2.1.1 Mâchefers

Les mâchefers sont des résidus essentiellement constitués de cendres incombustibles (ex : verre, métal, céramique) issues

des incinérateurs, et généralement utilisés comme agrégats dans le bâtiment et la voirie. Ils se différencient des scories, résidus de la fusion et affinage des métaux, à forte teneur en silicates et oxydes métalliques, qui se classent en scories acides à forte teneur d'oxydes acides (ex : SiO_2 et P_2O_5), ou basiques à une forte teneur d'oxydes basiques (ex : FeO , CaO et MgO).

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) sont spécifiquement issus des unités d'incinération d'ordures ménagères. Leur composition est variable en fonction de la composition des ordures ménagères incinérées et de la technologie d'incinération employée. En raison de leur origine ignée, les MIOM contiennent également des résidus organiques de combustion à la toxicité reconnue, comme les : polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD), polychlorodibenzo-*p*-furanes (PCDF) ; chlorobenzènes ; chlorophénols ; polychlorobiphényles (PCB), et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) formés lors de l'incinération.

Aussi la valorisation des MIOM est-elle bornée par le Code de l'Environnement (norme NF EN 12457-2). Seuls sont valorisables (type 2) les MIOM présentant des teneurs lixiviables inférieures à : $\text{Hg} < 0,01 \text{ mg/kg}$; $\text{Pb} < 1 \text{ mg/kg}$; $\text{Cd} < 1 \text{ mg/kg}$; $\text{Ni} < 0,5 \text{ mg/L}$; $\text{As} < 2 \text{ mg/kg}$; $\text{C}^{6+} < 1,5 \text{ mg/kg}$; $\text{SO}_4^{2-} < 5 \text{ g/kg}$; $\text{COT} < 1,5 \text{ g/kg}$, fraction soluble $< 1\%$ et un taux d'imbrûlés $< 5\%$ (RECORD, 2015). Leur valorisation est cadrée par l'Arrêté Ministériel du 18/11/2011 (applicable au 01/07/2012) relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'Incinération de déchets non dangereux (MIDND). Les leviers de contrôle des teneurs en PCDD et PCDF sont plutôt à rechercher au niveau de la conduite du four, alors que les variabilités des teneurs en SO_4^{2-} et Sb sont probablement plutôt liées à celles des déchets entrants.

1 kg de MIOM (taux d'humidité : 15%) peut fixer près de 3 g de H_2S (RECORD, 2015). Le mécanisme piégeage le plus évident est de type acido-basique : un diacide comme H_2S se dissocie au sein de l'eau interstitielle basique saturée en CaCO_3 et Ca(OH)_2 avec libération d'ions S^{2-} et HS^- qui réagissent avec les cations métalliques du mâchefer, pour former des sulfures métalliques insolubles. Ce mécanisme est confirmé par l'absence de désorption de H_2S lors d'essais de désorption thermique : aucun relargage d' H_2S n'a été observé jusqu'à 100°C . Le taux d'adsorption le plus élevé a été mesuré pour H_2S saturé en humidité : 56 g- H_2S /kg de MIOM sec et 72% du H_2S total éliminé (Obis *et al.*, 2017). Les autres facteurs favorisant l'élimination du H_2S sont la teneur en fer des mâchefers et leur surface spécifique (Sigot *et al.*, 2016). En cohérence avec ce mécanisme de réaction covalente décrit pour H_2S , CH_4 n'est absolument pas retenu par le mâchefer, c'est une molécule apolaire, non réactive. CO_2 est piégé par réaction irréversible de carbonatation de la chaux Ca(OH)_2 en calcite CaCO_3 (Radu-Tirnovanu *et al.*, 2005). Cette réactivité chimique interdit tout régénération du MIOM après saturation.

8.2.2.1.2 Charbon actif ou carbone actif

Le charbon actif, également appelé charbon de bois activé, est une forme amorphe du carbone transformé pour avoir une multiplicité de pores de faibles tailles afin d'augmenter la surface spécifique de l'adsorbant. En raison de son faible coût, sa grande capacité d'adsorption due à sa grande surface spécifique, la distribution de la taille de ses pores, sa relative stabilité mécanique ainsi que sa facilité de régénération et son insensibilité à l'humidité, le charbon actif est l'un des adsorbants solides les plus utilisés pour piéger les polluants gazeux : CO_2 , CH_4 , H_2S , NO_2 et H_2 .

Sa fabrication est relativement simple et sûre. Il est obtenu principalement par pyrolyse ou gazéification de biomasse ligno-cellulosiques (ex : bois, coques et noyaux de fruits divers, tiges et pailles), voire de résidus pétroliers, en deux étapes successives (Reza *et al.*, 2020) :

- 1) **Carbonisation** sous atmosphère inerte par pyrolyse/gazéification en plusieurs paliers de chauffage plus ou moins rapides afin d'éliminer l'eau du matériau ($> 200^\circ\text{C}$) ; puis carboniser la biomasse ($> 300^\circ\text{C}$) ; enfin chasser les composés volatiles non carbonés ($400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$) afin d'accroître la teneur en carbone ;
- 2) **Activation** consistant à oxyder le carbone avec un agent d'activation physique ou chimique afin de développer une structure poreuse réactive aux composés à adsorber en modulant la température et le temps d'activation. Elle comprend généralement un prétraitement à $900 - 1000^\circ\text{C}$ dans un flux de vapeur d'eau, afin d'éliminer des substances goudroneuses occultant les pores et de faciliter l'activation proprement dite. Celle-ci peut être réalisée de trois façons différentes, par les voies : physique, chimique ou physico-chimique (une combinaison d'activation physique et chimique). L'activation physique utilise généralement de la vapeur d'eau ou du CO_2 tandis que l'activation chimique, utilise divers réactifs chimiques (ex : KOH , NaOH , Na_2CO_3 , H_3PO_4 , ZnCl_2).

Ces deux étapes successives, peuvent se condenser en une seule phase de carbonisation/activation sous flux de CO_2 . L'effet des paramètres de carbonisation et d'activation, tels que la température, la vitesse de chauffage, le débit de gaz, l'agent d'activation et le temps de traitement, sont d'une grande importance sur les propriétés du charbon actif produit, notamment sa capacité d'élimination des gaz tels que H_2S et des COV. Dans des conditions d'activation appropriées, un charbon actif ligno-cellulosique peut atteindre une surface spécifique et un volume interstitiel respectivement de $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Mohamad Nor *et al.*, 2013). Ainsi, le charbon actif MAXSORB® obtenu par activation de coke de pétrole avec KOH fondu

(Kansai Coke and Chemical Corp.), offre une surface spécifique de 2 000 à 3000 m²/g, et un volume interstitiel de 0,73 à 1,42 cm³/g (Manzi *et al.*, 1997).

Il existe également une voie d'activation par micro-ondes, fondée sur les caractéristiques remarquables de cette technique comme : un chauffage sélectif, rapide, uniforme et volumétrique ; pas interaction directe entre l'élément chauffant et le produit chauffé ; et une régulation rapide et précise (Reza *et al.*, 2020). Le chauffage par micro-ondes est un procédé par lequel la biomasse absorbe une énergie électromagnétique de 0,3 GHz à 300 GHz de manière volumétrique et la convertisse en chaleur qui se répartie uniformément dans toute la biomasse à traiter, ce qui améliore les caractéristiques du charbon actif et raccourcit les temps de traitement (Rashidi & Yusup, 2017).

Le charbon actif est commercialisé principalement sous forme pulvérulente ($\varnothing < 0,5$ mm), granulaire (charbon actif granulaire (CAG), $\varnothing$: 1 mm), et extrudée ($\varnothing$: 1-2 mm, l : 5 mm). Il existe également des fibres de carbone et de graphite, issues fibres de polyacrylonitrile (PAN), ou polyaniline (PANI), carbonisées respectivement à 1 500 et 2 000°C, en atmosphère inerte, et des tamis moléculaires en carbone (*Carbon Molecular Sieve* : CMS), un matériau microporeux synthétisé par pyrolyse d'un polymère sulfoné ou d'un polychlorure de vinylidène (PVDC), et formé de très petites cristallites de graphite, réticulées à structure désordonnée. Les CMS sont largement utilisés pour la séparation des gaz minéraux, N₂ de O₂. En raison de l'étroitesse de leurs pores et de leur surface spécifique élevée, ils sont largement étudiés pour l'adsorption de CH₄ et N₂ (Nandanwar *et al.*, 2020).

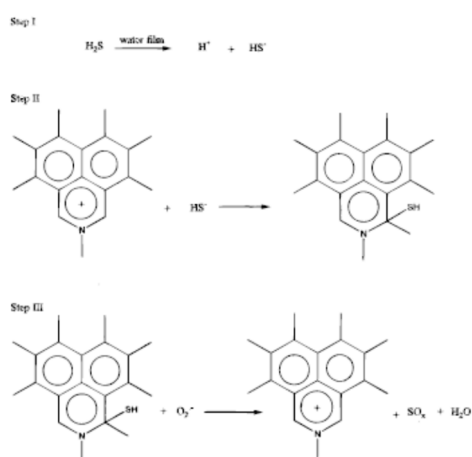
Les gaz s'adsorbent par les interactions dipôle-dipôle type liaison hydrogène, voire des liaisons covalentes entre le gaz et les groupes fonctionnels créés lors de l'activation du carbone, ce qui permet d'améliorer ses capacités d'adsorption (Reza *et al.*, 2020). Ainsi, le CAG de bois modifié par imprégnation à l'urée et traitement thermique à 450 et 950°C montre une capacité d'adsorption de H₂S similaire à celle du matériau témoin, en revanche, la conversion de H₂S en espèces dissoutes dans l'eau est significativement plus élevée.

Le CAG pur est vu, en raison de son faible coût, comme un candidat parfait pour l'adsorption des composés soufrés. En général, le CAG utilisé pour l'adsorption du H₂S est activé par : a) des produits chimiques caustiques tels que KOH et NaOH, favorisant la fixation de H₂S par des réactions acide-base ; ou b) des agents oxydants tels que KI et KMnO₄, afin de promouvoir l'oxydation du H₂S en soufre élémentaire S⁰ (Mohamad Nor *et al.*, 2013). Ses performances peuvent être améliorées par modification de sa surface afin de créer des fonctions chimiques (activation), sur les cycles aromatiques, tels que des métaux de transition et/ou leurs sels, conduisant à la production de sulfure métallique.

Cu(OH)₂ forme un important site actif réagissant avec H₂S et catalysant une réaction de substitution. La capacité d'adsorption de H₂S par le CAG imprégné s'accroît avec l'augmentation de la charge de Cu(OH)₂. La meilleure adsorption (charbon actif de coque de noix de coco) à pH 3 et H₂S : 0,2 M était dix fois plus forte que celle du même CAG non traité, passant de 0,127 mmol-H₂S/g (3,7 µg/g) à 1,364 mmol-H₂S/g (40,1 µg/g) (Mohamad Nor *et al.*, 2013). Une imprégnation de KI à 2% en poids sur du CAG de coque de noix de coco améliore de près de 100% l'adsorption de H₂S, avec une capacité d'adsorption de H₂S de 64 mg/g dans un flux de biogaz à 2 400 ppm (3,3 mg/L) de H₂S (Mohamad Nor *et al.*, 2013). Le CAG de coque de palmier à huile, activé par CO₂, Na₂CO₃ ou ZnCl₂, développe des surfaces spécifiques de 1213, 742,34 et 551,05 m²/g qui se sont avérées très efficaces pour l'adsorption de CH₄ et H₂S. L'activation par CO₂ permet l'adsorption de CH₄ jusqu'à un taux de 13 cm³/g, et l'élimination jusqu'à 88,8% de H₂S (Reza *et al.*, 2020). L'humidité du flux gazeux, même en très petite quantité, augmente considérablement l'adsorption de H₂S, sans doute en raison de la dissociation de H₂S en H⁺ et SH⁻ (Mohamad Nor *et al.*, 2013).

Une capacité de désulfuration à 30°C de 2,46 gH₂S/g de catalyseur, a été obtenue sur du CAG méso-poreux ($\varnothing$: 0,6 mm, surface spécifique >900 m²/g) imprégnées à 15% d'oxyde de magnésium (MgO). Celui-ci présente une plus grande activité d'adsorption/désulfuration que Na₂CO₃, NaOH, K₂CO₃ et KOH. Les auteurs attribuent leurs résultats à leur solubilité différente dans le film d'eau durant le processus catalytique et à la présence de pores de grandes tailles (13 nm) les catalyseurs présentant une méso-porosité permettant une diffusion facile des réactifs et produits, tandis que le volume élevé des pores (2,46 cm³/g) sert de réservoir pour le soufre produit (Zhang *et al.*, 2016b). La désulfuration directe des gaz chauds (500°C) par oxydation catalytique de H₂S en S⁰ est renforcée par la présence d'oxydes métalliques dans l'ordre suivant : Mn/CAG : 142 mg/g > Cu/CAG : 125 mg/g > Fe/CAG : 52 mg/g > Ce/CAG : 39 mg/g > Co/CAG : 14 mg/g > V/A CAG : 6 mg/g (Fang *et al.*, 2013). Toutefois les températures de fonctionnement sont peu applicables dans le cas de gaz d'égout.

Bien que le mécanisme de rétention de H₂S sur les CAG soit intensément étudié, il est presque impossible de rationaliser tous les phénomènes mentionnés dans la littérature. Et les études rapportant de fortes adsorptions de H₂S sur différents types de CAG, n'en expliquent pas vraiment les raisons (Georgiadis *et al.*, 2020). Cela est principalement dû à des différences de pH d'adsorption, à la présence de multiples fonctions chimiques créées lors de l'activation, et la grande variété des sources de matériaux carbonés à l'origine de leurs différents groupes fonctionnels.



L'oxydation de H_2S sur le CAG est présentée par Adib et al (2000) comme se déroulant en trois étapes (figure ci-contre) :

- i. H_2S gazeux diffuse dans le film d'eau condensé dans les micropores et se dissocie (réaction 21). Le caractère légèrement basique de la plupart des amines cycliques peut favoriser ce processus ;
- ii. L'ion hydrosulfure ($-\text{SH}$) subi une chimisorption sur le carbone adjacent à l'atome d'azote sur le cycle aromatique ;
- ii. $-\text{SH}$ est attaquée par l'ion superoxyde (O_2^-), ce qui conduit à la formation d'espèces oxydées de soufre et à la régénération du catalyseur (Adib et al., 2000).

Les composés sulfurés adsorbés sur la surface du carbone activé sont : du soufre élémentaire (S^0), des oxydes de soufre, dont SO_2 et SO_3 , du sulfure de carbone (CS_2), des polysulfures (S_n^{2-}) et H_2S (Mohamad Nor et al., 2013).

Le CAG est l'adsorbant le plus utilisé pour purifier les biogaz. En termes de piégeage de H_2S et NH_3 . Le CAG de sciure de bois semble le support le plus efficace, par rapport à l'usage de biomasses (enveloppe fibreuse de noix de coco, cabosse de cacao, sciure de bois, balle de riz) et d'autres charbons (bambou, balle de riz), ou cendres, avec des abattements des odeurs de 96,2% et 74,7%, respectivement. (Senanu et al., 2021). Les résultats suggèrent que le CAG produit à partir de déchets végétaux locaux, comme la sciure de bois, peut servir de moyen économique et durable de combattre efficacement les problèmes d'odeurs associés aux installations sanitaires.

8.2.2.1.3 Zéolithes naturelles et synthétiques

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés, cristallins, microporeux et à diamètre de pores constant, résultant d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène (Figure 21).

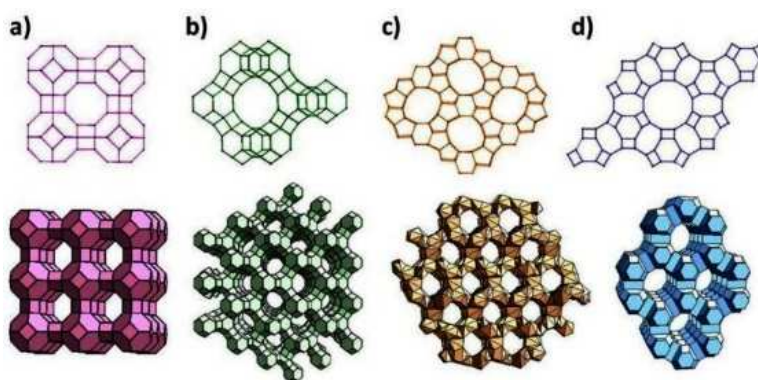


Figure 21 : Structures représentatives de différents types de zéolithes de synthèse ($\varnothing$ de pores) : (a) zéolithe-A ($\varnothing$: 4,2 Å) ; (b) zéolithe-Y ($\varnothing$: 7,4 Å) ; (c) zéolithe-L ($\varnothing$: 7,1 Å) ; (d) zéolithe-ZSM ($\varnothing$: 5,3 × 5,6 Å, 5,1 × 5,5 Å) ; (Zheng et al., 2012)

Grace à leur surface spécifique relativement élevée (100 à 800 m^2/g), à des effets de surface hydrophobe/hydrophile et aux diamètres constants de leurs pores, les zéolithes sont douées de capacité d'adsorption de gaz organiques (ex : VOC et CSV) et minéraux (ex : H_2S , NH_3). Leur structure à pores de diamètre constant ne laissant pénétrer à l'intérieur de leur réseau que les molécules diamètre inférieur, les zéolithes sont de véritables tamis moléculaires permettant ainsi de séparer sélectivement des mélanges gazeux (tamis moléculaires). Elles sont largement utilisées pour éliminer sélectivement un gaz selon son encombrement stérique dans un mélange gaz, comme par exemple l'élimination de H_2S du biogaz (CH_4). Elles sont également utilisées comme matériaux catalytiques en pétrochimie et comme adoucisseurs dans les lessives.

L'étude des effets sur la perméabilité et la séparation d'un mélange de NH_3 , H_2S et N_2 , de la structure des zéolithes, de leur composition et de leurs modifications par des composés du silicium montre que les zéolites-A présentent une sélectivité élevée pour NH_3 . La perméabilité à H_2S a pu être réduite de manière significative par la modification avec le 3-

glycidioxypropyl-triméthoxysilane. Ces résultats suggèrent que la sélectivité à NH_3 peut être augmentée par la modification des zéolites (Inami *et al.*, 2021).

Une évaluation expérimentale et par simulation mathématique de l'adsorption de H_2S par les zéolithes X et Y dans un flux gazeux dilués (H_2S de 13,7 à 137 mg/m^3) contenant He , N_2 , CO_2 , CO , et H_2O démontre que les zéolithes-X et -Y sont capables d'éliminer H_2S en présence de toutes les autres gaz. CuX et CuY sont efficaces dans l'élimination de H_2S en présence de N_2 , CO_2 et de vapeur d'eau, mais non en présence de 2% de CO . La modélisation indique de plus que AgY est l'adsorbant le plus prometteur pour H_2S , tandis que Cu(I)Y est sujet à une forte adsorption de CO ; et NaY et Cu(II)Y de H_2O (Kumar *et al.*, 2011). Les zéolithes AgX et AgY montrent des capacités d'adsorption de H_2S d'environ 30-40 mg/g pour une teneur dans le mélange de 13,7 mg/m^3 (10 ppm), même en présence de H_2O , CO et CO_2 . Les performances d'adsorption à basses températures sont encore à améliorer afin de créer des matériaux plus efficaces en termes d'adsorption du H_2S .

8.2.2.1.4 Liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des sels organiques liquides à température ambiante, présentant une combinaison unique de propriétés physico-chimiques telles qu'une faible pression de vapeur, un état liquide sur une large gamme de températures, une conductibilité électrique élevée, une bonne stabilité thermique et chimique et une large fenêtre électrochimique (Sbartai *et al.*, 2012). L'utilisation de LI comme absorbants présente plusieurs avantages, notamment leur non volatilité permet d'éviter la contamination du flux gazeux au cours du processus de purification, réduisant ainsi l'impact environnemental et les coûts. En outre, leur régénération est simple (une légère distillation suffit dans la plupart des cas), les gaz étant libérés sans contamination croisée (Aparicio & Atilhan, 2010).

Les LI neutres tels que le tétrafluoro-borate de 1-butyl-3-méthylimidazolium et trifluoro-méthane-sulfonate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, présentent une perméabilité élevée au CO_2 et au H_2S et de surcroît une sélectivité élevée par rapport à CH_4 et peuvent donc être utilisés pour l'élimination simultanée de H_2S et de CO_2 du biogaz et du gaz naturel. Les LI basiques tels que l'acétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, présentent non seulement une perméabilité élevée au CO_2 et à H_2S , mais aussi une perméabilité compétitive élevée au CO_2/CH_4 , au $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ et au $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, et peuvent donc être potentiellement utilisés pour l'élimination sélective du H_2S du gaz naturel. De plus, un transport facilité de H_2S et CO_2 a été observé dans l'acétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Zhang *et al.*, 2017). La solubilité de H_2S atteint 6,36 g/L dans les mélanges de chlorhydrate de triéthyl-amine et FeCl_3 (Shang *et al.*, 2017).

Un film de pseudo-gel généré à la surface de fibres de verre par un traitement hydrothermal en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétra-méthyl-ammonium, présente une surface spécifique de 150 m^2/g , une capacité d'adsorption dynamique de H_2S dépassant les 2% en poids, proportionnelle à la concentration de cations tétra-méthyl-ammonium liés au résidu basique fort $^-\text{O}-\text{Si}$ de cet acide de Brønsted. Le film montre une bonne régénéralité en présence d'eau, et H_2S adsorbé est facilement désorbé à température ambiante (Bal'zhinimaev *et al.*, 2017b, a).

L'étude de la solubilité de H_2S sur une série de LI à base de cations imidazolium avec différents anions (Pomelli *et al.*, 2007), montre l'effet prépondérant de l'anion sur la solubilité de H_2S . Les liaisons hydrogène fortes sont formées entre H_2S et les anions, la solubilité H_2S augmente avec le nombre de groupes trifluoro-méthyle de l'anion (Sakhaeinia *et al.*, 2010). Cette hypothèse est confirmée aussi sur le lactate d'hexa-méthyl-guanidinium. La forte interaction entre H_2S et l'anion lactate, découle de la présence de groupes hydroxyle et carboxylate, qui régissent l'absorption du gaz sur le LI étudié (Aparicio & Atilhan, 2010). Une absorption sélective de H_2S a atteint une solubilité de 0,84 mol- H_2S /mol IL à 333 K, 100 kPa, avec des LI fonctionnalisés par une double base de Lewis. Cette sélectivité est attribuée à la formation de la liaison hydrogène avec le carboxyle et l'amine : $\text{COOH}\cdots\text{H}_2\text{S}\cdots\text{NH}_3$ (Huang *et al.*, 2014).

Les LI peuvent également servir de milieu réactionnel pour la récupération du soufre par réaction entre SO_2 et H_2S (procédé de Claus) et chlorure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium conduisant à la transformation de H_2S en S_8 avec un taux de conversion > 96% en 3 min (Shang *et al.*, 2017). NH_3 interagit plus fortement avec les cations qu'avec les anions. La longueur de la chaîne alkyle du cation influence la solubilité du NH_3 . Une forte interaction par liaison hydrogène entre NH_3 et l'atome H du groupe OH, entraîne une absorption élevée du NH_3 . Le 1-butyl-imidazolium bis(trifluoro-méthyl-sulfonyl)-imide a une forte capacité de liaison hydrogène avec NH_3 et offre une solubilité allant jusqu'à 2,69 mol NH_3 /mol IL à 313 K, 100 kPa (Shang *et al.*, 2017).

L'utilisation des LI demande un support solide poreux, tels que des MOF, les silices et des alumines poreuses (zéolithes), ou des matériaux polymères et carbonés, sur lequel les LI seront adsorbés, par imprégnation, sur une membrane, un fritté ou une céramique. Les LI s'utilisent en simple imprégnation de membrane, jusqu'à des membranes mixtes polymère/LI, en passant par des gels et des mélanges de LI (Yan *et al.*, 2019). La force motrice est assurée par le gradient de pression ou de concentration de part et d'autre de la membrane. La sélectivité des LI permet d'envisager la séparation de mélanges gazeux

tels que CO_2/N_2 ou CO_2/CH_4 (Ramos *et al.*, 2020).

8.2.2.1.5 Metal-Organic Frameworks (MOF)

Les réseaux métallo-organiques (MOF) sont des matériaux nano-poreux cristallins hybrides organiques-minéral, constitués d'un réseau régulier de cations métalliques entourés de molécules organiques de liaison. L'UICPA³², définit un MOF comme un réseau de coordination, formé d'un composé de coordination constitué d'entités de coordination répétées en 1, 2 ou 3 dimensions, avec des ligands organiques contenant des vides potentiels. Plus clairement, le terme MOF se réfère à des échafaudages poreux cristallins qui sont périodiquement assemblés et soutenus par des liaisons de coordination fortes entre des ions métalliques ou des clusters métalliques chargés positivement, c'est-à-dire des unités de construction minérale, également appelées unités de construction secondaires, et des liens organiques chargés négativement, c'est-à-dire des unités organiques à fonction chélatante (Figure 22).

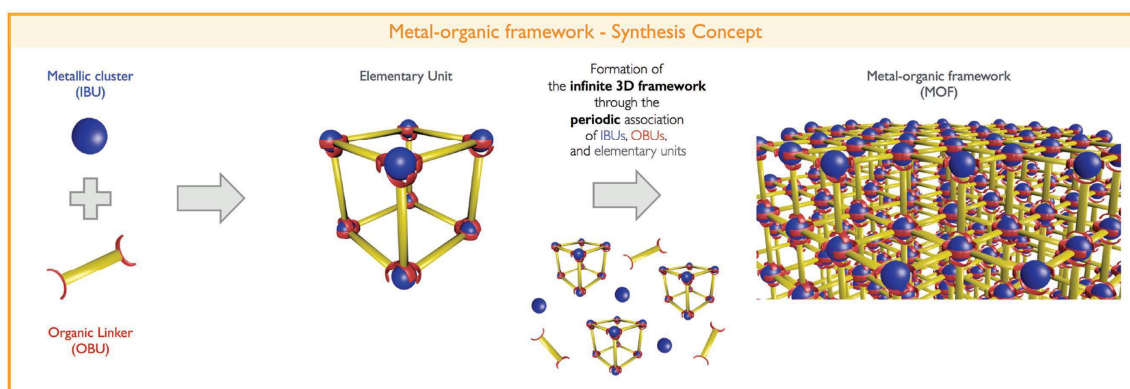


Figure 22 : Description de la synthèse des cages métallo-organiques (MOF). UIB et UBO désignent respectivement les unités de construction minérales (cations métalliques) et les unités de construction organiques (Lismont *et al.*, 2017).

Les cations métalliques constituent des nœuds d'une structure répétitive en forme de cage (Lismont *et al.*, 2017). Les cations métalliques les plus couramment utilisés dans les MOF sont Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Kumar *et al.*, 2019). Parmi ces cations, des cations comme Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ou Fe^{2+} et Fe^{3+} sont des oligoéléments ayant des fonctions biologiques dans les organismes vivants (Lehninger, 1985), il n'en va pas de même de Cd^{2+} un métal hautement toxique, considéré comme polluant dangereux prioritaire par l'annexe VIII de la DCE 2000 (DCE, 2000).

Grâce à leur structure creuse, les MOF développent une surface interne extraordinairement élevée (Zhang *et al.*, 2021). De plus, leur chimie modifiable permet de concevoir un matériau adapté à l'accueil d'un LI spécifique. En effet, la structure des MOF peut être conçue de manière à présenter : des sites de coordination métalliques insaturés ; des hétéroatomes spécifiques ; une fonctionnalisation covalente ; d'autres interactions d'unités constitutives ; une hydrophobie ; une porosité ; des défauts ; et des catalyseurs métalliques nanométriques intégrés. Aussi, la grande possibilité d'ions et de clusters métalliques dans un MOF offre des combinaisons multiples pour la séparation et l'élimination des gaz (Ramos *et al.*, 2020). Les systèmes LI/MOF peuvent être préparés par diverses méthodes, notamment la synthèse iono-thermale directe, où les LI servent également de solvant et de modèle pour la synthèse du support MOF. Mais l'imprégnation reste la méthode la plus simple et la plus courante (Fujie & Kitagawa, 2016).

Les MOF demandent une régénération appropriée afin de conserver leurs propriétés structurales et physico-chimiques spécifiques introduites lors de leur conception afin de développer leur performance et faciliter leur régénération. Les MOF usagés sont régénérés par activation, afin de récupérer les molécules piégées dans le réseau poreux, par chauffage sous vide, extraction par solvants, CO_2 supercritique, lyophilisation et ou activation chimique (Kumar *et al.*, 2019).

8.2.2.2 Applications

Les systèmes d'adsorption sont généralement constitués d'un lit fixe d'adsorbants bruts ou imprégnés, purs ou en mélange, dans une colonne cylindrique verticale. L'air à traiter est forcé dans la colonne au travers du matériau adsorbant, traverse le lit adsorbant où les polluants gazeux se fixent physiquement ou chimiquement jusqu'à ce que le volume de percé soit atteint

³² UICPA : Union internationale de Chimie Pure et Appliquée (en anglais : *International Union of Pure and Applied Chemistry*: IUPAC) est une ONG en charge du développement de la nomenclature, des symboles et de la terminologie des éléments chimiques et de leurs dérivés, via son Comité Interdivisionnel de la Nomenclature et des Symboles (Interdivisional Committee on Nomenclature and Symbols) qui fixe la nomenclature UICPA.

pour le gaz à éliminer.

La capacité d'adsorption étant supérieure à haute pression et basse température, alors que la régénération est optimale pour des conditions inverses, les systèmes d'adsorption utilisent le principe de l'adsorption (ou/et température) alternée (*Pressure and Temperature Swing Adsorption*) sur deux colonnes où les pression et température sont alternées entre les deux colonnes, l'une est en phase d'adsorption quand l'autre est en phase de régénération (Figure 23). L'adsorbant est placé dans deux colonnes, l'une des colonnes est dédiée au traitement, pendant que l'autre est en phase de régénération de son support. Le cycle adsorption/régénération est alterné afin d'avoir toujours une colonne en fonctionnement.

En pratique : soit deux colonnes (A et B) garnies d'un adsorbant solide poreux, spécifique du gaz Y. Pendant l'adsorption, chaque colonne fonctionne individuellement (par exemple, la colonne A), généralement sous haute pression pour augmenter l'adsorption des gaz. Pendant ce temps, l'autre colonne (B) est régénérée (désorption du gaz Y) en abaissant la pression avec la possibilité de chauffer et/ou d'utiliser un gaz de balayage. Dans ce cas, le gaz X pourrait être N_2 (air), et Y : H_2S , et le matériau poreux une zéolite ou du CAG (Nandanwar *et al.*, 2020). Ce procédé d'adsorption alternée est utilisé pour l'adsorption de H_2S et des COV et CSV.

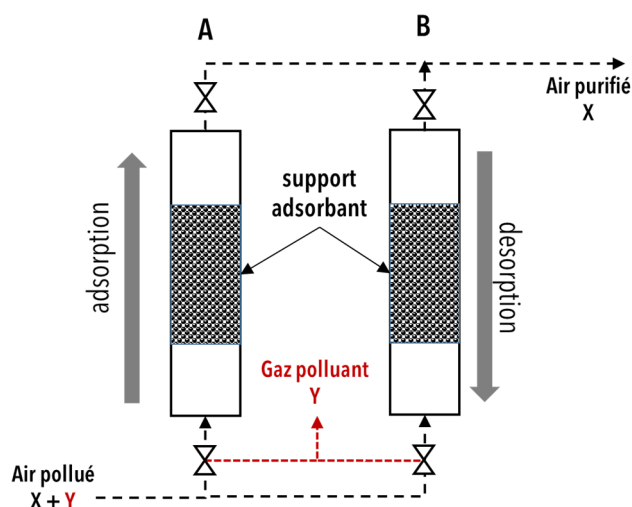


Figure 23 : Schéma du principe d'adsorption à pression alternée (*Pressure Swing Adsorption*).

8.2.2.3 Efficacité et coût des adsorbants

Le Tableau 11 classe les adsorbants d'après leur prix de vente relevés sur internet. Un adsorbant performant nécessitera moins de matériau pour la même application et le surcoût dû aux matières premières ou à sa synthèse, sera compensé. De plus, il en résultera une réduction de la taille du système total de piégeage et de la consommation d'énergie nécessaire à sa régénération, le gaz adsorbé (ou les produits formés) pouvant de plus avoir une valeur ajoutée.

Tableau 11 : Tableau comparatif des différents adsorbants utilisés pour piéger les gaz d'égout. Coûts massique des adsorbants indicatifs, relevés sur internet.

Adsorbants	Avantages	Inconvénients
Mâchefers (MIOM)	Faible coût d'achat : $\approx 10-90$ €/t Déchet d'incinération produit localement	Composition chimique variable selon l'origine Faible efficacité ($4-30$ m ² /g) Peu sélectifs Non-régénérable (adsorption chimiques)
Charbons actifs (CAG)	Faible coût d'achat : $\approx 100-1000$ €/t Élimination stable et élevée de CH_3SH et H_2S	Coûts de fonctionnement élevés Faible efficacité ($300-1500$ m ² /g) Peu sélectifs (demande activation spécifique) Régénération incomplète et énergivore ($900^\circ C$)
Zéolithes	Adsorbants sélectifs (> 200 zéolithes) Stable après de multiples régénérations Petits volumes unitaires	Adsorbants coûteux : $\approx 5000-6000$ €/t Régénération énergivore
Liquides ioniques	Forte capacité d'adsorption Sélectivité élevée Petits volumes unitaires	Adsorbants coûteux : ≈ 800 k€/t Doivent être fixés sur un support solide
Réseaux métallo-organiques (MOF)	Hautes spécificités ($> 100\ 000$ MOF) Forte capacité $10\ 000$ m ² /g	Adsorbants coûteux : ≈ 200 €/kg à 300 k€/kg

	Facilement régénérables, stables à long terme Petits volumes unitaires	Synthèse parfois complexe (d'où les coûts) Instables à haute température et humidité
--	---	---

La valorisation des déchets agricoles en CAG pourrait résoudre à la fois les problèmes environnementaux et de pollution atmosphérique. L'inconvénient majeur de l'adsorption sur CAG est le coût d'exploitation élevé dû au besoin annuel de changement du lit et la nécessité de procédures de gestion spécifiques (régénération ou élimination comme déchet dangereux). Le CAG pourrait atteindre des capacités d'adsorption aussi élevées que les zéolithes et les MOF. Mais il présente un faible potentiel de régénération (Georgiadis *et al.*, 2020). En général, il est régénéré par chauffage, par la vapeur ou par des procédés chimiques. Le CAG peut être ainsi recyclé jusqu'à 80%. Les CAG durs peuvent être recyclés plusieurs fois car leur rigidité est bien conservée. En revanche, les CAG tendres ont tendance à s'effriter lors du recyclage (Reza *et al.*, 2020).

8.2.3 Extraction membranaire

Les membranes sont également utilisées dans l'industrie depuis quelques décennies pour séparer les gaz sur la base d'une pénétration sélective d'un gaz au travers d'un solide (perméation). Des membranes de nano-fibres ($\varnothing \approx 20$ nm) de polymères aux propriétés de surface bien définies peuvent être produites par électro-filage (Robert & Nallathambi, 2020). La perméation dépend de la solubilité et de la diffusion des gaz à travers la membrane. La sélection des membranes est basée sur trois facteurs :

1. Perméabilité sélective ;
2. Résistance mécanique ;
3. Résistance chimique.

L'ingénierie microstructurale des polymères permet de réduire la distribution de la taille des pores, pour une plus grande sélectivité et augmenter les fonctions de tamis moléculaire. Ainsi la conception de tamis moléculaire à base de membranes polymères formées par réticulation multi-covalente d'un mélange de polymères bromo-méthyliques à microporosité spécifique et la base de Tröger³³, autorise à la fois une perméabilité et une sélectivité élevées. Chen *et al.* (2021) obtiennent ainsi des membranes aux résistances mécanique et chimique excellentes, présentant une sélectivité (à 300°C) pour les paires de gaz O₂/N₂, CO₂/CH₄ et H₂/CH₄ respectivement aussi élevée que 11,1, 154,5 et 813,6 (Chen *et al.*, 2021). La combinaison de la perméation membranaire et des liquides ioniques améliore l'efficacité de la séparation car elle permet d'améliorer l'efficacité et la spécificité de la perméation.

Tableau 12 : avantages et inconvénients des technologies d'élimination des gaz d'égout

Techniques	Avantages	Inconvénients
Ventilation du ciel gazeux	Solution relativement simple ; Faible besoin de maintenance Faible coût d'exploitation.	prévention locale de la corrosion ; nécessité de nombreux événements ; construction coûteuse ; pas toujours esthétique
Adsorption	Large gamme d'absorbants (capacités et coûts)	Adsorbants plus ou moins régénérables
Extraction membranaire	Très sélectif	Efficace surtout à températures élevées

8.3 Oxyder les gaz

Cette approche consiste à détruire les gaz extraits par voies physicochimiques, comme l'oxydation électrochimique, ou photo-catalytique, ou voies biologiques, comme les techniques de bio-filtration (bio-lavage ou bio-percolation).

8.3.1 L'oxydation électrochimique

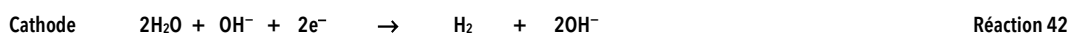
L'oxydation électrochimique consiste à oxyder par un courant électrique des composés indésirables, essentiellement H₂S. La stratégie peut être directe ou indirecte selon que la réaction d'oxydation a lieu à la surface de l'électrode ou par l'intermédiaire d'espèces actives générées à l'électrode. Le soufre étant un composé électrochimique actif, il peut être oxydé par les deux mécanismes réactionnels. L'oxydation électrochimique de S²⁻ comprend :

- **Oxydation anodique** abaisse la teneur en S²⁻ en l'oxydant en d'autres formes de soufre (S⁰, Sn²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻).

³³ 2,8-diméthyl-6H,12H-5,11-méthanodibenzo[b,f][1,5]diazocine, une diamine aromatique chirale, à conformation rigide, verrouillée par 2 cycles aromatiques formant un angle proche de 90° et utilisée comme espaceur moléculaire.



Elle oxyde sélectivement à l'anode H_2S en S^0 élémentaire à bas potentiels permettant une oxydation sans réactions secondaires parasites et est préférable d'un point de vue économique car elle nécessite moins d'électrons et donc d'énergie (Pikaar *et al.*, 2015). La génération de caustiques à la cathode repose sur la production de l'anion OH^- .



En milieu caustique le soufre réagit rapidement pour former des polysulfures cf. réaction 42 ci-dessous : la formation de disulfure. Dans des conditions moins alcalines, S^{2-} peut assimiler les protons H^+ pour former HS^- et H_2S .



L'oxydation anodique utilise des matériaux d'électrode à bas-coûts (tissu de carbone ou inox). Il semble qu'une application intermittente (15 min/j) d'une tension de 3 V (0,80 mA) à une électrode inox permet éliminer la plupart du H_2S du biogaz issu de la digestion de purin de laiteries (Lin *et al.*, 2016). Ces matériaux avaient déjà, à un potentiel de 3 V, montré une élimination totale de H_2S en 2 j dans une solution synthétique à 10 mM, sans aucun ou seulement un faible effet négatif sur la production globale de biogaz. Le traitement électrochimique anaérobie à 1,0 V de lisiers bovins, avec pour électrodes des grilles en inox, permet sur 36 j, d'éliminer du lisier 65,1% du P_{tot} , dont 96,7% par accumulation dans les boues et 3,3% sur la cathode. Le traitement permet également des augmentations de rendements en biogaz (13,0%) et en CH_4 (10,9%). Il diminue aussi la teneur en H_2S du biogaz de 20,8% avec une tension de 0,5 V, et de 50,3% à 1,0 V (Ding *et al.*, 2021a). Toutefois il convient d'éviter l'application de tension > 1 V afin d'éviter d'endommager le biofilm anodique, notamment en présence d'ions Cl^- (Baek *et al.*, 2021). L'oxydation anodique pourrait donc être une technologie intéressante à développer pour éliminer H_2S en égout.

- **Electro-précipitation** implique la dissolution du matériau anodique sacrificiel (Fe^0 ou Al^0) pour générer une précipitation stable de sulfure métalliques (FeS or Al_2S_3). Ding *et al.* (2021b) ont calculé lors d'un essai en pilot sur 92 j, avec des électrodes en acier doux (C : 0,05-0,25%) et en inox 304 des taux d'élimination de H_2S respectivement de 84,0% et 63,5% du lisier de porcs. Une optimisation pourrait permettre de réduire encore significativement le coût énergétique total. Selon une évaluation technico-économique, l'installation et le fonctionnement du système électrochimique, utilisant des électrodes en acier bas carbone, représentaient 16 % du coût total d'une porcherie (Ding *et al.*, 2021b). Un traitement sous 0,7 V avec des anodes sacrificielles en acier doux permet d'éliminer les S^{2-} , maintenir un pH correct et produire un biogaz à faibles teneurs en H_2S pendant la digestion anaérobie d'effluents de sucrerie. Sur des DCO $\approx 1\,500\text{ mg-O}_2/\text{L}$, la consommation effective de charges électriques était comprise entre 6,0 et 14,4 C/(S^{2-} -mg), et la concentration de H_2S dans l'espace de tête réduite de plus de 96% après 8,5 j de traitement. De plus, la génération cathodique d'anions OH^- pendant le traitement augmente le pH de 4,61 à 6,95 et conduit à une production de biogaz plus précoce qu'en l'absence de traitement électrochimique (Wang *et al.*, 2020).

L'oxydation électrochimique semble donc une option pour diminuer la consommation d'énergie des méthodes de micro-aération et les coûts économiques de la neutralisation chimique, en évitant la pollution possible causée par l'introduction d'une trop grande quantité de réactif chimique dans le réseau.

8.3.2 Oxydation par photo-catalyse et photolyse

La photo-oxydation demande des photons UV (ex : lumière solaire, lampes UV, LED) pour être envisagée comme traitement terminal d'une source ponctuelle d'émissions gazeuses. Les techniques de photo-oxydation peuvent être classées en : **photolyse**, c'est-à-dire oxydation par absorption directe des radiations UV par les gaz ambiants ; et **photo-catalyse**, oxydation par activation d'un catalyseur (oxydes métalliques semi-conducteurs) par des rayons UV.

Les UV sont des ondes électromagnétiques situées entre 200 et 400 nm. Ils sont conventionnellement séparés en gammes de longueurs d'onde, appelées A, B et C, correspondant à des énergies croissantes :

- 1) UV-A (~315-400 nm), considérés comme les moins toxiques et sont utilisés dans les applications cosmétiques telles que les cabines de bronzage ;
- 2) UV-B (280-315 nm) responsables de rougeurs et brûlures cutanées ;
- 3) UV-C (200-280 nm) considérés comme "germicides" (irradiation à 254 nm).

8.3.2.1 Photolyse

La photolyse peut dissocier H_2S en H_2 et S^0 , à condition de surmonter la valeur élevée du ΔG (=39,4 kJ/mol). C'est possible dans un mélange H_2S dans N_2 , irradié par une lumière monochromatique à 254 nm, avec un rendement quantique de 53%. La réaction n'est pas affectée par la présence de CO_2 , CH_4 et N_2 dans le mélange. Des longueurs d'onde moins énergétiques (300 et 354 nm), ne génèrent aucune quantité mesurable de H_2 . Cela confirme la non adsorption des radiations > 270 nm par H_2S (Baldovi *et al.*, 2017).

Les lampes à vapeur mercure, dont le spectre présente une raie UV particulièrement intense à 254 nm, décomposent H_2S dans les flux de faibles teneurs (< 30 mg/m³) en environnement inerte (Ar) et riche en O_3 . L'efficacité d'élimination est significative pour de l'humidité relative entre 5% à 43%, tandis que la présence de O_2 (converti en ozone O_3) affecte l'élimination du H_2S . En effet, O_3 annihile les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$, requis pour l'oxydation de H_2S , affectant ainsi l'efficacité globale de l'élimination. Les principaux produits de la photolyse de H_2S sont l'ion SO_4^{2-} et H_2O . (Oladipo *et al.*, 2021).

La dissociation photo-lytique indirect de teneurs élevées de H_2S (57%) dans du gaz naturel a également été démontrée à l'aide d'un faisceau laser à 532 nm (laser vert de 25 mW³⁴). Le principal initiateur de la dissociation de H_2S serait la photolyse induite des liaisons polysulfanes-soufres (H_2S_x), beaucoup plus facile à briser pour une éventuelle production de H_2 . Le soufre photo-activé peut être préparé par réaction du polysulfure de sodium (S_nNa_2) avec HCl. La photolyse de H_2S conduit à la formation de H_2 , valorisable dans une certaine mesure. Aussi les systèmes sans l'essentielle étape de photo-activation du soufre qui ne montrent pas une production appréciable de H_2 , indiquent une absence de photolyse de H_2S . Hurai *et al* (2019) ont montré que toutes les liaisons S-H dans H_2S et les polysulfanes étaient rompues après une illumination longue (100 à 360 s) du soufre photo-activé avec ce laser vert. Cette étude démontre le rôle essentiel de la formation de liaisons polysulfane-soufre dans la photolyse à faible énergie de H_2S (Hurai *et al.*, 2019).

La photolyse ne peut décomposer que des flux de H_2S à faible concentration, le principal défi étant la nécessité d'une source de lumière suffisamment puissante pour fournir une énergie constante capable de photo-décomposer H_2S en continu. C'est la principale raison pour laquelle les études sur la photolyse se sont concentrées sur l'utilisation de lampes à décharge qui sont censées être moins chères et produire une puissance de sortie importante et constante (Oladipo *et al.*, 2021).

8.3.2.2 Photocatalyse

La photo-catalyse est l'accélération d'une photo-réaction en présence d'un semi-conducteur, généralement un oxyde ou sulfure métallique. L'activité photo-catalytique dépend de la capacité du semi-conducteur à créer une paire électron-trou (absence d'électron dans la bande de valence), qui génère des radicaux libres (ex : radical hydroxyle : $\text{OH}^\bullet$) capables de subir des réactions secondaires (Figure 24).

³⁴ Laser vert à 532 nm : généralement une diode laser dopée au néodyme comme par exemple les lasers Nd:YAG (un grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) dopé par des ions de néodyme : Nd^{3+}), a fréquence doublée par un cristal de titanyl phosphate de potassium (KTP).

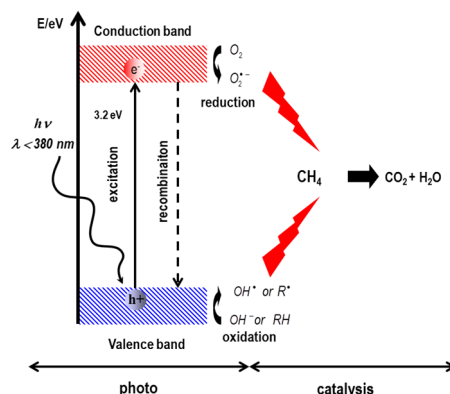


Figure 24 : Mécanisme photo-catalytique sur une surface semi-conductrice éclairée avec une énergie > 3,1eV (380 nm). Un électron saute de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou positif. Cet électron peut être transféré à O₂ (ou H⁺; composés chlorés), initiant diverses réactions. Le trou peut produire un radical hydroxyle (ou, avec l'eau : des composés organiques). Les radicaux libres sont de puissants oxydants.

Une large gamme de photo-catalyseurs sont utilisés. Les catalyseurs à base de semi-conducteurs comme TiO₂ sont considérés comme les plus efficaces et les plus étudiés soit seuls (Lee *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2001; Ai *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2006; Chatzisyneon *et al.*, 2008; Harrelkas *et al.*, 2008), soit mélangés à d'autres oxydes semi-conducteurs (Kansal *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2007). Les oxydes métalliques comme ZnO et Cu-Zn-O sont aussi utilisés comme adsorbants pour la capture de H₂S. Cependant, parmi de nombreux autres semi-conducteurs testés seul ZnO donne de bons résultats (Pardeshi & Patil, 2008).

L'activation du semi-conducteur n'est possible que par des photons de fortes énergies, supérieures au gap du semi-conducteur, c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'UV pour TiO₂. La photo-catalyse ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire, elle nécessite une source d'UV intense (Led UV).

Preethi & Kanmani (2016) ont étudié la dissociation de H₂S en phase gazeuse en vue d'une production de H₂ au moyen de quatre photo-catalyseurs différents : ZnFe₂O₃, (CdS + ZnS)/Fe₂O₃, Ce/TiO₂, et CuGa_{1,6}Fe_{0,4}O₂ dans un photo-réacteur tubulaire à lit fixe. CdS + ZnS/Fe₂O₃ a montré le taux de production de H₂ le plus élevé. La conversion de H₂S a atteint 92% lorsque sa concentration à l'entrée était de 13,5 mg/m³ (10 ppm) pour une charge de catalyseur de 2 g et un débit de 50 mL/min. L'utilisation d'un matériau support optimal semble essentielle pour maximiser l'élimination du H₂S. La vermiculite utilisée par les auteurs est un matériau support pour catalyseurs, bon marché et léger et fournissant une large surface d'absorption, très efficace pour dissocier H₂S (Preethi & Kanmani, 2016).

Lee *et al.* (2020) montrent une faible réduction par photo-catalyse (UV-A/TiO₂) des concentrations de NH₃, CO₂, N₂O et O₃ des émissions gazeuses de poulaillers (respectivement, et selon le taux d'humidité relative : 2,6-18,7% ; 3,8-4,4% ; 6,9-12,2% et 12,4-48,4%). Mais aucun effet significatif sur les concentrations en H₂S et CH₄ (Lee *et al.*, 2021).

H₂S gazeux peut être éliminé et oxydé par réaction de Fenton dans un laveur de gaz sous UV. Une augmentation de la puissance UV et de la concentration de H₂O₂ améliorerait l'élimination de H₂S. L'augmentation de la concentration en H₂S, du débit de gaz et de la température de réaction affaiblit l'élimination de H₂S. Avec l'augmentation de la concentration d'ions Fe²⁺ ou du pH de la solution, l'efficacité de l'élimination de H₂S augmente d'abord, puis diminue. L'oxydation par OH• s'est avérée être la principale voie d'élimination de H₂S (Liu & Wang, 2019).

La ferrite de zinc (ZnFe₂O₄) est un candidat potentiel pour la désulfuration à moyenne et haute température. Elle offre une capacité théorique élevée en soufre, un faible coût et une stabilité dans une atmosphère fortement réductrice, mais une très faible réactivité vis-à-vis du H₂S dans des conditions ambiantes, en raison de limitations cinétiques (Yang *et al.*, 2021). En lumière visible, ZnFe₂O₄ dispersé sur du CAG (ZnFe₂O₄/CAG) montre un effet inhibiteur sur la désulfuration en phase gazeuse, que ce soit en conditions sèches ou humides. En conditions humides, l'apparition des paires d'électrons-trous photogénérées sur ZnFe₂O₄/CAG conduit à la formation d'ERO : OH•, pouvant oxyder H₂S en H₂SO₃/H₂SO₄. L'acide fort généré inhibe la dissociation de H₂S et épuise les sites actifs (ZnFe₂O₄ et/ou FeOOH) en accroissant la formation de H₂SO₃/H₂SO₄, conduisant à diminution du taux d'élimination de H₂S. En conditions sèches et en présence d'O₂, la lumière photogénère des trous pouvant directement oxyder le H₂S en SO₂, ce qui n'est pas un processus de désulfuration souhaitable en phase gazeuse (Yang *et al.*, 2021). La divergence des résultats publiés, et des interrogations sur les conditions opératoires réelles, indiquent un manque évident de compréhension des mécanismes de base de la sulfuration (Georgiadis *et al.*, 2020).

8.3.3 Oxydation biologique (Bio-filtration)

L'oxydation biologique est une SfN s'appuyant sur la respiration microbienne (cf. § 4.2, p 20) pour dégrader le gaz polluant. Cette technique de purification consiste à favoriser le développement d'une micro-biocénose aérobie dans un biofilm fonctionnel (bio-filtre) formé de procaryotes (archées et bactéries) et eucaryotes (ex : algues, levures et micromycètes, protozoaires, vers, et larves d'insectes), dans une matrice d'exo-polymères. Le gaz à traiter est forcé au travers du support filtrant colonisé par le biofilm. Celui-ci capte le gaz à purifier dans le film d'exo-polymères microbiens développé à la surface du matériau support, et la micro-biocénose le dégrade ou l'assimile en biomasse microbienne. Les performances de l'oxydation biologique reposent d'une part sur le maintien d'une humidité élevée et sur un apport d'O₂ constant ; et d'autre part sur les propriétés physico-chimiques du gaz à traiter, notamment son hydro-solubilité dans le biofilm et sa biodégradabilité ou oxydabilité. Après avoir traversé le support filtrant, l'air est émis en atmosphère est supposé débarrassé des molécules indésirables.

La bio-filtration regroupe un ensemble de SfN fondées sur le piégeage (adsorption) et l'élimination (biodégradation) des gaz à traiter. Elle utilise des réacteurs biogéochimiques (bio-filtres) d'une micro-biocénose indigène, fixe ou mobile, chargée de dégrader les composés indésirables contenus dans le gaz, en CO₂, H₂O et sels minéraux, et récupérer l'énergie et les nutriments pour se développer et se reproduire. Les flux de gaz traversent le lit poreux et diffusent dans le biofilm formé par la micro-biocénose où l'oxydation biologique a lieu. Les technologies sont classées en : bio-filtres ouverts ou fermés et horizontaux ou verticaux (Terry et al., 2016), avec une micro-biocénose mobile ou fixée (cf. Tableau ci-dessous).

Tableau 13 : différents type de bio-filtres selon la mobilité de la biomasse (ADEME, 2014)

Micro-biocénose	Phase aqueuse	
	Mobile (lit fermé)	Immobile (lit ouvert)
Mobile	Bio-laveur	-
Immobile	Bio-percolateur	Bio-filtre

Afin de favoriser les surfaces d'échange (bio-lavage) ou de colonisation (bio-percolation), il est important d'utiliser des matériaux présentant la plus grande surface spécifique possible par unité de volume ou de masse, afin de favoriser les échanges gaz/eau et la solubilisation des gaz à traiter (bio-laveur) ; et le déploiement de la micro-biocénose, et ainsi un taux de biodégradation plus élevé (bio-filtre ouvert ou fermé). Les systèmes de bio-filtration utilisent divers supports filtrants, il s'agit de matériaux :

1. **Minéraux** tels que sable, gravier, roche concassée, pouzzolane, ou des matériaux synthétiques comme des granulés d'argile expansé. Ces supports sont utilisés dans le bio-lavage, où il s'agit de favoriser le transfert des gaz vers la phase aqueuse circulante, sans chercher particulièrement le développement de biofilms fixés ;
2. **Organiques**, des biomasses résiduelles d'exploitations agricoles ou forestières tels qu'écorces, bois raméaux fragmentés (BRF) ou copeaux de bois, fibres de coco, brandes de bruyère, paillis végétal, tourbe voire compost. Ces biomasses supports sont surtout utilisées dans les lits ouverts et à bio-percolation, où il s'agit de favoriser le développement d'une micro-biocénose oxydante fixée. Elles peuvent apporter au système des éléments nutritifs et leur propre micro-biocénose. Le bio-lavage privilégie comme matériaux filtrant des polymères organiques de synthèse comme du polystyrène sous forme de petites billes et d'anneaux.

Les gaz présents dans les rejets gazeux à traiter vont déterminer quels groupes microbiens vont dominer la micro-biocénose épuratrice. Ainsi, la présence de H₂S en présence de O₂ va stimuler la croissance BSR qui vont oxyder H₂S en H₂SO₄ et SO₄²⁻. La recirculation de la solution contenant H₂SO₄ dilué et l'injection d'air dans la tour de bio-lavage assurent les conditions optimales pour la croissance microbienne. Aussi, H₂S peut s'éliminer par deux voies de biodégradation différentes (Shammy et al., 2016) :

- En **conditions oxygènes**, des bactéries chimio-lithotrophes, comme *Thiobacillus* à forte affinité pour H₂S, utilisent CO₃²⁻ comme source de carbone et dégradent H₂S en S⁰ ou en SO₄²⁻ (conduisant à la production de H₂SO₄) selon la disponibilité en O₂ ; lorsque les bactéries sont saturées de H₂S, une oxydation incomplète conduit à la formation de S⁰. La dégradation d'autres CSV, tels que C₂H₆S, finira par générer H₂SO₄. Si le biofilm devient trop épais, la perméabilité devient insuffisante pour permettre un drainage adéquat, ce qui entraîne un ondolement du support et le développement de conditions anoxiques ;
- En **conditions anoxiques**, H₂S est dégradé par des bactéries telles que *Sulfurimonas denitrificans* ou *Thiobacillus denitrificans*, en S⁰ ou en SO₄²⁻ selon le rapport NO₃⁻/H₂S.

Les COV sont dégradés en conditions oxydiques par des bactéries chimio-hétérotrophes utilisant les COV comme donneurs d'électrons et substrat, pour leur croissance et leur entretien. Les sous-produits de cette réaction sont principalement H_2O , CO_2 et de la biomasse.

8.3.3.1 Bio-filtres ouverts

Les bio-filtres ouverts comprennent les éléments suivants :

- 1) Ventilateur pour déplacer les gaz du ciel gazeux de l'égout vers le plénum du bio-filtre ;
- 2) Plénum poreux chargé de distribuer les gaz au support filtrant du bio-filtre ;
- 3) Plancher poreux pour soutenir le support filtrant au-dessus du plénum ;
- 4) Support poreux du bio-filtre servant de surface de colonisation pour la micro-biocénose ;
- 5) Système d'humidification pour assurer une ambiance favorable aux micro-organismes.

Le gaz à traiter provenant des égouts est injecté dans le bio-filtre où la micro-biocénose oxyde le gaz en sa forme inoffensive, en eau et en biomasse. Le support filtrant du bio-filtre n'est pas couvert, il reste exposé aux conditions climatiques, y compris la pluie, la neige et les températures extrêmes. Aussi, toute variation de la température, de taux de O_2 , et d'humidité peut sévèrement affecter son fonctionnement. Le support filtrant doit être constamment contrôlé en température et humidité relative, afin de conserver un bon développement de la micro-biocénose épuratrice, aussi est-il préférable d'humidifier le gaz avant injection et un système d'aspersion doit maintenir son taux à peu près constant de l'ordre de 50 à 60% (ADEME, 2014). De la tourbe, ou compost peut constituer le support filtrant, dans lequel le système racinaire de plantations est chargé de maintenir une bonne aération du bio-filtre, afin de garder une micro-biocénose oxydative. Une humidité trop élevée, augmente la résistance au flux gazeux et diminue le taux d'oxygène (colmatage du support) ; et la micro-biocénose risque de passer en anaérobiose et produire des gaz nocifs.

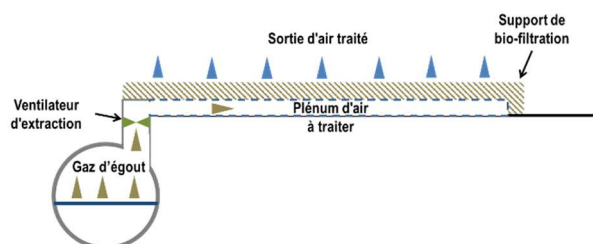


Figure 25: Bio-filtre ouvert sur un égout ventilé mécaniquement

La bio-filtration offre des avantages économiques et environnementaux significatifs par rapport aux autres technologies d'élimination des effluents gazeux facilement biodégradables en faibles concentrations. Elle demande de faibles besoins en énergie et évite le transfert de polluants entre milieux. La bio-filtration, où les micro-organismes assimilent les gaz et les oxydent en CO_2 et H_2O , est principalement considérée comme une alternative viable pour réduire les émissions de gaz. Elle est généralement utilisée pour traiter les COV et divers CSV, dont H_2S . Selon l'ADEME : 8% des bio-filtres ouverts sont utilisés pour le traitement de composés odorants ; 8% pour des traitements mixtes (COV, composés odorants) ; et 14% pour le traitement de COV (ADEME, 2014). Elle peut traiter de très grands débits d'air, mais la technique demande de grandes surfaces (emprise au sol). En effet, la taille du bio-filtre dépend de la concentration en gaz polluants et de leur biodégradabilité. Un système peut occuper, en fonction du débit à traiter, jusqu'à 3 000 m^2 de surface au sol. Car, si le débit n'est pas un facteur limitant le bon fonctionnement d'une installation de bio-filtration, il intervient dans son dimensionnement.

8.3.3.2 Bio-filtres fermés

Dans les bio-filtres fermés, le support poreux est enfermé dans une colonne, où le gaz d'égout est forcé à traverser le bio-filtre, support d'une micro-biocénose chargée de dégrader les composés chimiques avant qu'ils ne soient rejetés dans l'atmosphère. L'humidité du lit est assurée par une circulation d'eau. La principale différence entre bio-percolateurs et bio-laveurs est la recirculation de la solution nutritive. Le flux d'eau circule en permanence sur le lit du bio-laveur fournissant les nutriments essentiels nécessaires aux métabolismes microbiens. Il n'y a pas de circulation d'eau permanent en bio-percolation. Au lieu de cela, une pulvérisation périodique d'eau sur le lit filtrant maintient l'humidité nécessaire au métabolisme microbien. La bio-percolation est donc plus adaptée au traitement des polluants hydrophobes que le bio-laveur.

Les technologies d'oxydation biologique des gaz d'égout couramment utilisées en colonne sont : la bio-percolation (biomasse fixe) ; et le bio-lavage (biomasse microbienne fixe et/ou mobile). Les schémas de principe de ces réacteurs sont présentés dans la Figure 26.

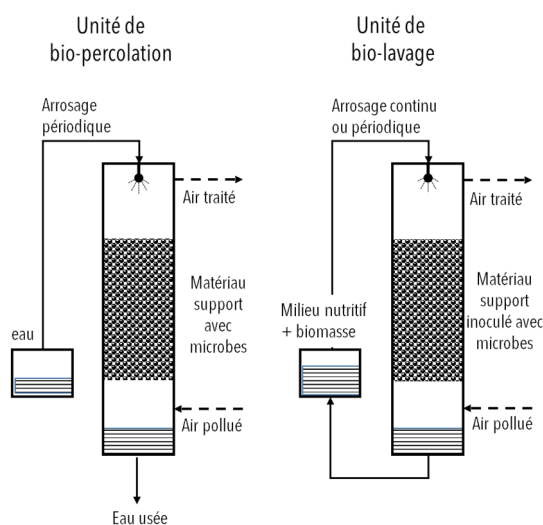


Figure 26 : Deux principales techniques de bio-filtration. A gauche par bio-percolation, à droite par bio-lavage.

Bio-percolation

Les contaminants sont éliminés dans le même réacteur, grâce à un processus en deux étapes impliquant un transfert de masse du gaz vers la phase liquide et la micro-biocénose fixée, puis une phase biodégradation :

- 1) **Absorption** des composés gazeux indésirables dans un support de culture poreux colonisé par la micro-biocénose. Lorsqu'un flux gazeux passe à travers le lit, les gaz sont d'abord transférés vers la phase liquide (exo-polymères du biofilm), puis diffusent à travers la couche liquide pour atteindre la micro-biocénose active ;
- 2) **Biodégradation** en milieu aérobie des composés gazeux adsorbés sur le biofilm. Ils sont utilisés comme sources de carbone et d'énergie par la micro-biocénose. Les résidus du processus sont des composés minéraux oxydés comme CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} et NO_3^- .

Enfin, le gaz purifié quitte le système. L'absorption du polluant et la régénération de la phase liquide ont lieu dans le réacteur même. Un lit peut fonctionner aussi bien à co-courant qu'à contre-courant, l'eau étant introduite par le haut de la colonne et circulant par gravité (cf. Figure 26, à gauche). Eau et O_2 sont vitaux pour la micro-biocénose aérobie. Ces deux substances doivent être présentes dans des conditions réelles d'exploitation. Une solution nutritive contenant les éléments minéraux dissous peut être à cette occasion distribuée de manière continue et uniforme sur la biomasse.

L'étape limitant du processus est la vitesse relativement faible de biodégradation des CSV comme $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ et CH_3SSCH_3 , alors que leur taux de transfert de masse est plutôt rapide. Aussi, Bu et al (2021) proposent plusieurs mesures pour renforcer l'activité microbienne, et améliorer l'élimination de $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ et CH_3SSCH_3 : augmenter le temps de séjour ; maintenir un pH entre 6 et 8 et une température optimale entre 25 et 35°C ; apporter des nutriments supplémentaires (ex : N, P, glucose, méthanol et Cu) ; optimiser la fréquence et l'intensité des arrosages ; et enfin utiliser des remplissages hybrides (Bu et al., 2021).

Le contrôle du temps de séjour (défini comme le volume du lit filtrant vide divisé par le débit gaz), est un facteur clé. Avec le taux d'humidité, il est l'un des deux facteurs essentiels à un traitement efficace. En effet, les bio-filtres présentant un temps de séjour long et un taux d'humidité plus élevé (sans engorger le lit) sont ceux qui éliminent le mieux NH_3 et H_2S . Le gaz est normalement humidifié grâce à une chambre d'humidification avant sa pulvérisation par le système d'arrosage du lit. L'eau d'irrigation récupérée en bas de colonne, dite "eau de purge", a une DBO modérément élevée et peut nécessiter un traitement avant son rejet. Cependant, cette eau de purge, nécessaire à l'entretien de tout système de bio-oxydation, est généralement acceptée par en STEP sans aucun prétraitement. Le support organique doit être remplacé quand il est saturé en polluants et en résidus, ou s'est décomposé sous l'action microbienne, car si la micro-biocénose se nourrit en partie des gaz polluants, elle se nourrit aussi en partie du support organique lui-même. La fréquence de remplacement dépend de la composition et la charge du rejet gazeux à traiter. Correctement entretenu, un support organique naturel peut durer de 2 à

4 ans, Mais des supports techniques, combinant des substrats organiques et synthétiques, durent généralement plus longtemps, jusqu'à 10 ans (ADEME, 2014).

Bio-lavage

Le lavage biologique ou bio-lavage est la combinaison d'un système d'adsorption à eau avec une installation biologique d'épuration des eaux usées. La biomasse microbienne est soit en suspension dans l'eau de lavage en recirculation, soit fixée sur d'adsorbant support sous forme d'un biofilm. Le procédé de bio-lavage s'opère en deux étapes :

1. **Transfert** du gaz polluant de la phase gazeuse dans l'eau de circulation ;
2. **Biodégradation** du gaz polluant par la micro-biocénose en suspension dans l'eau de recirculation.

Il s'agit de transférer le polluant gazeux du ciel gazeux à l'eau dans une colonne dite de lavage, dont le remplissage est généralement constitué de matières inertes. Une partie des polluants, présents dans les rejets gazeux va se dissoudre dans l'eau de lavage; une autre partie sera piégée par les particules de la biomasse et une dernière partie sera décomposée par les microorganismes présents dans la biomasse microbienne en suspension. L'eau de lavage chargée de polluants est ensuite envoyée à une unité d'épuration biologique des eaux usées. Une fois épurée, l'eau est renvoyée dans la tour de lavage.

L'efficacité du bio-lavage est fonction des vitesses de transfert de masse et d'oxydation biologique en phase aqueuse. Pour obtenir de bonnes performances d'absorption du système, il est nécessaire que la concentration en gaz polluants dans l'eau soit constamment maintenue basse par l'oxydation biologique, afin de déplacer les équilibres de dissolution vers la phase aqueuse. Le bio-lavage est particulièrement performant (> 90%) pour le traitement des gaz dissociables en ions en milieux aqueux, et donc solubles dans l'eau comme les gaz H_2S , NH_3 , CO_2 ou PH_3 , et les COV et CSV (ADEME, 2014).

Pour obtenir de meilleures performances, les matériaux supports hybrides constituent une voie possible d'optimisation de la bio-oxydation. Par exemple, une colonne de bio-filtration constituée, dans la partie supérieure de billes en matière plastique creuses et dans la partie inférieure de roches volcanique améliore les performances d'élimination du diméthyl-sulfure $(CH_3)_2S$ et du diméthyl disulfure CH_3SSCH_3 , de 21 et 44%, par rapport à un système rempli uniquement de roches volcaniques seules (Tu *et al.*, 2019). Les billes de plastique creuses présentent une porosité plus élevée et une surface lisse grâce auxquelles les produits métaboliques s'écoulent facilement dans le lit filtrant, ce qui réduit la perte de charge. D'autre part, les roches volcaniques ont des surfaces rugueuses et un pouvoir tampon acide, qui retient les microbes, et maintient un pH neutre. Bu et al (2021) proposent l'association de matériaux de remplissage hybrides pour l'élimination des CSV : a) une couche inférieure constituée de matériaux tampons acides (ex : béton cellulaire, roche volcanique) et de CAG ; b) une couche supérieure constituée de matériaux structurés plastiques (ex : mousse de polyuréthane) et organiques (ex : copeaux de bois). Le flux gazeux traversant le dispositif de haut en bas, dans cette configuration, la couche supérieure occasionne une faible perte de charge due aux matières plastiques et une quantité élevée de biomasse se développe sur le support organique. La majorité des CSV seront éliminés dans cette couche supérieure. La couche inférieure joue le rôle de tampon pH afin de maintenir celui-ci proche de la neutralité. Une unité de finition peut compléter le traitement afin de répondre aux normes d'émission. En outre, cette combinaison crée différentes niches pour une micro-biocénose diversifiée plus apte à dégrader les mélanges de gaz polluants.

8.3.3.3 Efficacité et coût de la bio-oxydation

Le choix d'une technologie doit s'appuyer sur le rapport coût/efficacité. Le coût total d'une installation de bio-oxydation inclut : les coûts d'équipement (lit de bio-oxydation, canalisations, ventilateurs...) dépendant du volume, de la nature et de la concentration de gaz à traiter ; les coûts de maintenance (personnel de suivi et réparation) ; et coût de fonctionnement (énergie, durée de vie du support de piégeage, eau et éléments nutritifs).

Selon l'ADEME, L'oxydation biologique est généralement considérée comme une approche particulièrement économique et écologique de traitement des gaz malodorants. Un système de bio-filtration est en effet un dispositif assez simple à construire et à gérer, et offre une solution économique pour les grands volumes de gaz à traiter, il peut même constituer la seule solution rentable. L'oxydation biologique permet de traiter jusqu'à 100 000 m³/h de gaz, à des concentrations en polluants de quelques dizaines ou centaines de mg/m³, et jusqu'à 1 g/m³ pour les COV. Par rapport à la bio-filtration à lit ouvert, le principal avantage de la bio-percolation est la faible perte de charge du lit. Par exemple, dans les mêmes conditions de fonctionnement, la perte de charge du lit de bio-filtration serait 66 fois plus élevée que celle due à la bio-percolation après 95 jours de fonctionnement.

Tableau 14 : avantages et inconvénients de l'oxydation des gaz d'égout

Type d'oxydation	Avantages	Inconvénients
Oxydation électrochimique	Pas d'utilisation de réactifs chimiques Pas de sous-produits polluants Valorisation possible : production de S^0 et CH_4	Demande d'énergie : $1 \text{ mg } S^{2-} = 6-15 \text{ Coulomb}$
Photo-catalyse & photolyse	Pas d'utilisation de réactifs chimiques Pas de sous-produits polluants Valorisation possible : production de S^0 et H_2	Cinétique non encore totalement comprise Coût énergétique (Lampe UV ou laser)
Oxydation biologique	Faibles coûts d'investissement et d'exploitation (lit ouvert) Traite de larges volumes à faibles teneurs Température et humidité contrôlées (lit fermé) Haut taux d'élimination des CSV Sous-produits faciles à composter (biomasse)	Temps d'adaptation des consortiums microbiens Micro-biocénose sensible aux gaz létaux et plus généralement aux variations de flux Taux d'élimination baisse avec le temps Colmatage du lit avec le temps (perte de charge) Emprise au sol relativement importante Changement du lit organique tous les 2 à 4 ans

Le principal coût associé à la bio-percolation est l'emprise nécessaire au sol. Pour chaque $1\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ à traiter, 17 m^2 d'espace sont généralement nécessaires (pour un temps de séjour à lit vide de 60 s et une épaisseur de lit de 1 m) alors que pour les bio-laveurs, $1,3 \text{ m}^2$ suffit (pour un temps de séjour à lit vide de 14 s et une épaisseur de lit de 3 m). Lorsque l'espace est un facteur limitant, en particulier lorsque le foncier est coûteux, le bio-lavage offre des performances comparables à celles de la bio-percolation pour un cycle de vie d'un coût total généralement inférieur à celui des systèmes à CAG (Shammy *et al.*, 2019).

La bio-oxydation permet d'atteindre des efficacités élevées d'élimination des composés malodorants isolés, cependant, elle reste encore un défi, principalement en raison de l'accumulation de H_2SO_4 , résultant de la bio-oxydation des sulfures et sulfites, dans les matériaux support, conduisant à une acidification sévère du matériaux support pouvant considérablement inhiber les activités de biodégradation, et donc réduire la performance globale d'élimination des mélanges gazeux. Les stratégies disponibles pour atténuer l'impact négatif de l'acidification : le rinçage périodique du lit support ; l'inoculation d'un agent de dégradation spécifique ; l'utilisation d'un bioréacteur à deux étages (addition d'un étage de neutralisation) ; ou l'ajout d'un alcalin pour neutraliser l'acidité.

Enfin la bio-oxydation génère peu de pollutions secondaires et ses sous-produits de dégradation forment de la biomasse microbienne, du CO_2 et de l'eau, contrairement à l'incinération du CAG, où des gaz polluants supplémentaires (ex : HAP, PCDD, PCDF, HCl, SO_2 , NO_x) sont produits lors de la combustion. De nombreux systèmes de bio-oxydation recyclent une partie du lit de bio-filtration (élimination H_2SO_4) afin de réduire les coûts d'exploitation. Le CAG peut être ainsi recyclé jusqu'à 80%. Aussi, le coût d'exploitation dans le temps d'un système à CAG serait 3,6 à 6 fois supérieur aux coûts d'exploitation d'une unité de bio-oxydation (ADEME, 2014).

Afin d'opérer un choix entre les différentes technologies de bio-filtration et d'adsorption sur CAG disponibles, Shammy *et al* (2019) proposent une sorte d'algorithme de sélection des technologies visant la réduction des gaz d'égout indésirables. Sélectionner une technologie de traitement des gaz d'égout demande au préalable de renseigner les quatre points suivants :

1. Qualité de traitement demandée ?
2. Teneur en gaz à éliminer ?
3. Stabilité de l'émission de gaz ?
4. Espace disponible ?

La Figure 27, ci-dessous retrace le cheminement de la sélection en fonction des quatre questions posées par Shammy *et al* (2019). Le cadre de sélection des technologies proposé ci-dessous (Figure 27) garantit que les zones nécessitant des niveaux de traitement élevés soient dotées de système à plusieurs étages de traitement, sauf lorsque la charge à traiter est faible et stable.

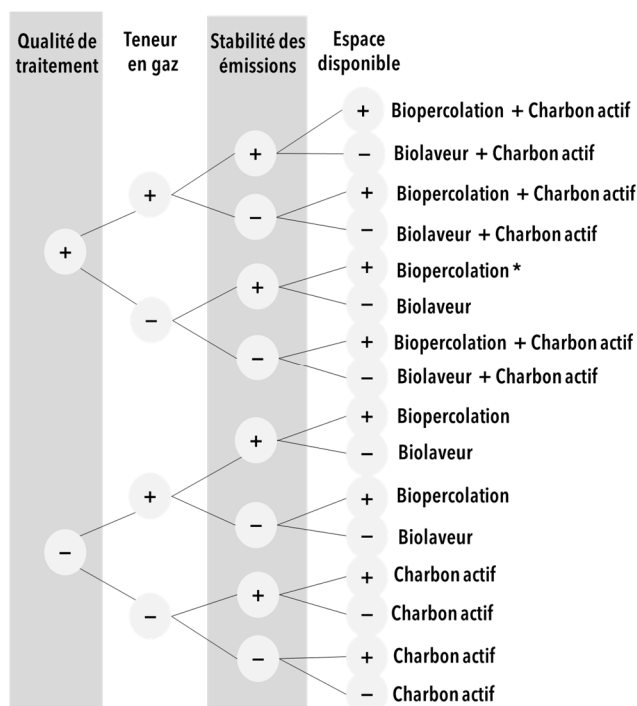


Figure 27 : Cadre de sélection des technologies de traitement des gaz d'égout par oxydation biologique *versus* adsorption sur CAG. *En raison du haut niveau de traitement requis, il est recommandé de recourir à la bio-percolation en milieu clos pour permettre la dispersion de l'air traité à travers une colonne. La dispersion dans la colonne offre un deuxième étage de traitement (Shammay *et al.*, 2019)

Globalement, et d'un point de vue environnemental, bio-oxydation (bio-percolation et bio-lavage) est généralement préférée aux systèmes à adsorption physique. En raison de l'adaptabilité de la micro-biocénose aux flux de gaz, la bio-oxydation traite une plus large gamme de composés de manière cohérente. Elle est également moins coûteuse pour une large gamme de charges, ce qui la rend à la fois adaptable et rentable.

Toutefois, d'un point de vue économique, l'adsorption sur CAG est plus avantageuse pour traiter les faibles charges en raison de son coût d'investissement réduit. En revanche elle a tendance à devenir plus chère (sur la base du cycle de vie complet) lorsque la charge à traiter augmente en raison de la nécessité de changer fréquemment l'adsorbant.

Les zones disposant de beaucoup d'espace peuvent utiliser la bio-oxydation comme première étage de traitement en raison de son faible coût et de sa grande efficacité, ou le bio-lavage lorsque l'espace est plus restreint, avec un second étage d'adsorption sur CAG, adapté aux faibles charges si un traitement plus poussé est nécessaire, tandis que pour les zones nécessitant un traitement moins poussé, un bio-percolateur à un seul étage est suffisant lorsque l'espace est disponible ou un bio-laveur lorsque l'espace disponible est plus restreint.

9 Conclusion

LA FIEVRE PLANETAIRE ACTUELLE (ou "réchauffement climatique") affecte la totalité du fonctionnement de la biosphère, et ses effets sont déjà nettement perceptibles sur les régimes hydrologiques. L'adduction généralisée, l'imperméabilisation des sols et le drainage des eaux ont déjà profondément modifié le fonctionnement des réseaux hydrologiques naturels. Des événements météorologiques extrêmes plus fréquents, avec des tempêtes erratiques plus intenses balayent des bassins versants de plus en plus imperméabilisés, provoquent des inondations dévastatrices, engorgent les réseaux d'assainissement urbains et conduisent à des RUTP dévastateurs pour les cours d'eau. L'alternance entre violents orages et sécheresses extrêmes soumet les égouts à une succession de chasses brutales et longues durées de sédimentation de matières fermentescibles, productrices de GES et de gaz nocifs à la santé et au bien-être des citoyens.

Idéalement le contrôle des émissions gazeuses dans les égouts devrait être abordée dès sa phase de conception et de construction, afin d'éviter la formation de zones d'accumulation propices à la production de gaz, et de turbulences favorables au dégazage. Cela demande un important travail de recherche à mener sur les conditions de production, et un essentiel effort d'innovation sur la géométrie des réseaux. Mais d'une part, vu la topographie des zones urbaines, les modifications de la géométrie des réseaux existants ne sont pas toujours possibles, et d'autre part une partie importante des réseaux de centres urbains est héritée du passé et résulte d'interconnexions d'anciens réseaux, tous généralement orientés vers la rivière, utilisée comme exutoire au 19^{ème} siècle, et dont les flux ont été après la Seconde Guerre mondiale, redirigés vers des stations d'épuration nouvellement construites. Il résulte un réseau complexe aux orientations parfois favorables à la sédimentation et la production de gaz. Aussi, l'organisation actuelle des systèmes d'assainissement rend difficile toute maîtrise absolue de cette production de gaz.

Dans l'attente d'une conception totalement repensée de l'assainissement urbain, nous pouvons tout au plus tenter d'orienter le fonctionnement afin d'éviter l'émission des gaz les plus nocifs. Car si cette production de gaz en égout est un phénomène biogéochimique et microbiologique naturel, lié à la biodégradation de la MO transportée. Cette production est due aux conditions sédimentaires anoxiques, à l'origine de potentiels redox bas. Outre d'une origine purement mécanique des dépôts sédimentaires due à la configuration de l'égout et aux débits, les principaux facteurs physico-chimiques favorisant la production de gaz en égout sont la concentration en ATE, la température et le pH. Autant de paramètres qu'il serait possible de contrôler. D'un point de vue préventif, deux zones stratégiques sont à maîtriser :

- 1) Les zones à dépôts anoxiques favorables au développement de micro-biocénoses anaérobies productrices de différents gaz en fonction des potentiels redox atteints. La prévention des zones anoxiques, ou la baisse de leur activité métabolique, passe par un contrôle de la concentration de ATE (dosage chimique, ou électrochimique), de la température (une baisse de 10°C permet une division par trois de l'activité microbienne) ;
- 2) Les zones de turbulences favorables au dégazage des gaz dissous dans le ciel gazeux du réseau, les rendant disponibles pour des réactions secondaires en milieux oxydants comme la bio-corrosion par oxydation de H_2S et formation de H_2SO_4 corrosif pour le béton.

Une fois les gaz produits, des mesures curatives doivent être mises en œuvre soit pour fixer les gaz dissociables sous forme ionique dissoute et éviter ainsi leur libération dans le ciel gazeux par des techniques de dosages chimiques ; soit pour extraire les gaz émis dans le ciel gazeux de l'égout et les éliminer par oxydation chimique ou biologique après piégeage sur des phases absorbantes plus ou moins sélectives.

Mais, malheureusement il n'y a pas de technique universelle permettant de lutter contre la production de gaz en égout. Il s'agit plutôt d'une palette de techniques qu'il convient de mettre en œuvre selon le point et les conditions à traiter. Les deux plus importants paramètres à maîtriser semblent être la température ($Q_{10} \approx 3$), et le potentiel redox ($E_h > 100$ mV/SHE).

En ce qui concerne la bio-corrosion seule, le moyen le plus simple d'y remédier est d'isoler la conduite en béton de son contenu corrosif, soit par un chemisage ou un tubage du conduit dégradé, si le béton est encore capable d'assurer sa fonction de support. Mais cela ne remédie pas à la production de gaz nocifs, qui risque même de s'amplifier dans un conduit totalement étanche aux gaz.

Toutefois, nous manquons de données précises sur la dynamique de production des gaz d'égout. Des lacunes restent à combler par la recherche notamment sur les conditions de production, d'émission et de circulation des gaz en égout. Les suivis ponctuels et intermittents ne sont pas suffisants pour comprendre les conditions réelles de production, d'émission et de circulation des gaz. Un suivi en continu des gaz nocifs dans les différents compartiments est nécessaire. En outre, d'autres paramètres tels que le potentiel redox et la température doivent être inclus de le suivi afin de comprendre les liens entre conditions environnementales et formation de gaz. De plus, les différents éléments du réseau doivent être caractérisés de

manière précise (caractéristiques géométriques et conditions opérationnelles) afin de mieux comprendre les mécanismes conduisant à la production et l'émissions de gaz. Naturellement, cet avancement de nos connaissances passe par la création de sites expérimentaux instrumentés dédiés spécifiquement aux études hydrologiques, aérauliques et biogéochimiques des processus de production et transport des gaz.

Les recherches futures doivent se concentrer à la fois sur la quantification correcte de la production *in situ* de gaz en égout, sur les échanges eau usée/ciel gazeux et sur la mobilité des gaz dans le ciel gazeux. Des données de terrain plus détaillées et plus complètes sont nécessaires pour le développement de modèles mathématiques fiables de prédiction des émissions pour des recommandations opérationnelles efficaces. Ces études devraient également se concentrer sur la recherche et l'identification des possibles puits de gaz d'égouts.

Enfin un effort est nécessaire pour imaginer de nouvelles manières de gérer l'eau en ville, plus économes en ressource et plus durables, que la solution actuelle du tout-à-l'égout (et à la rivière). Notamment des solutions de traitement locales adaptées à l'environnement urbain, permettant de s'affranchir du transfert sur longues distances des eaux usées vers des centres de traitement, devraient permettre minimiser le recours aux égouts. Cela supposera déjà de renoncer au "centralisme haussmannien", pour imaginer des systèmes de traitement au plus près des points d'émission (l'immeuble) afin de limiter la durée de transport, favorable au passage en anaérobiose des eaux noires. Il conviendrait aussi de changer de regard sur le déchet, pour concevoir une réelle société du recyclage considérant le déchet comme une ressource et non comme de l'abject, inspirant dégout et séparation. Ce changement permettrait également d'abattre les cloisons clivantes d'une société qui après avoir dévalué certaines matières, ne manque pas d'inférioriser et déclasser les personnes qui manipulent ce qu'elle a au préalable reprouvé.

Ce besoin d'innovation urbaine ne se limite d'ailleurs pas aux déchets et à l'eau en ville, il s'inscrit plus largement dans un éco-urbanisme avec pour horizon la Santé Globale (santés animale, humaine et environnementale) afin de répondre à la bien réelle crise sanitaire actuelle. En effet, si l'hygiénisme du 19^{ème} siècle a permis de lutter contre les épidémies de maladies infectieuses, en s'attaquant à leurs causes sociales et urbaines, il faudrait renouer avec la logique hippocratique du corps dans son environnement (*One Health*), pour repenser le fonctionnement global de la ville, afin de combattre l'épidémie actuelle de maladies chroniques, dites civilisationnelles comme la dépression, le cancer, l'artériosclérose, l'asthme ou l'obésité.

10 Références citées

- Abe, K., Kimura, H., 1996. The possible role of hydrogen sulfide as an endogenous neuromodulator, *J. Neurosci.*, 16(3): 1066-1071, doi: 10.1523/JNEUROSCI.16-03-01066.1996
- Abraham, D.M., Ali Gillani, S., 1999. Innovations in materials for sewer system rehabilitation, *Trenchless Technol. Res.*, 14(1): 43-56, doi: 10.1016/S0886-7798(99)00003-6.
- ADEME, 2014. Traitement biologique des composés odorants et COV non odorants., Angers (France), p. 5.
- Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T.J., 2000. Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons, *Langmuir*, 16(4): 1980-1986, doi: 10.1021/la990926o.
- Aelterman, P., Freguia, S., Keller, J., Verstraete, W., Rabaey, K., 2008. The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells, *Appl. Microbiol. Biot.*, 78(3): 409-418, doi: 10.1007/s00253-007-1327-8.
- Ai, S.Y., Li, J.Q., Ya, Y., Gao, M.N., Pan, Z.S., Jin, L.T., 2004. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO₂-K₂Cr₂O₇ system, *Anal. Chim. Acta*, 509(2): 237-241, doi: org/10.1016/j.aca.2003.09.056.
- Alshboul, Z., Encinas-Fernandez, J., Hofmann, H., Lorke, A., 2016. Export of dissolved methane and carbon dioxide with effluents from municipal wastewater treatment plants, *Environ. Sci. Technol.*, 50(11): 5555-5563, doi: 10.1021/acs.est.5b04923.
- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., Luther, G.W., Mucci, A., 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(16): 2751-2763, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00400-2.
- Anses, 2013. Concentrations de CO₂ dans l'air intérieur et effets sur la santé. Anses, Maisons-Alfort (France), p. 294.
- ANSES, 2016. Facteurs de risques professionnels éventuellement en lien avec la surmortalité des égoutiers. Anses, Maisons-Alfort (France), p. 329.
- Anses, 2021. Valeurs guides de qualité d'air intérieur. Ammoniac. (saisine 2020-SA-0122). Anses, Maisons-Alfort (France), p. 100.
- Aparicio, S., Atilhan, M., 2010. Computational study of hexamethylguanidinium lactate ionic liquid: A candidate for natural gas sweetening, *Energy Fuels* 24(9): 4989-5001, doi: 10.1021/ef1005258.
- Auguet, O., Pijuan, M., Borrego, C.M., Gutierrez, O., 2016. Control of sulfide and methane production in anaerobic sewer systems by means of Downstream Nitrite Dosage, *Sci. Total. Environ.*, 5501116-1125, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.130.
- Austigard, Å.D., Svendsen, K., Haldal, K.K., 2018b. Hydrogen sulphide exposure in waste water treatment, *J. Occup. Med. Toxicol.*, 13(1): 10, doi: 10.1186/s12995-018-0191-z.
- Baek, G., Shi, L., Rossi, R., Logan, B.E., 2021. The effect of high applied voltages on bioanodes of microbial electrolysis cells in the presence of chlorides, *Chem. Eng. J.*, 405126742, doi: 10.1016/j.cej.2020.126742.
- Bains, W., Petkowski, J.J., Sousa-Silva, C., Seager, S., 2019. New environmental model for thermodynamic ecology of biological phosphine production, *Sci. Total. Environ.*, 658(-): 521-536, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.086.
- Bal'zhinimaev, B.S., Kovalyov, E.V., Suknev, A.P., Paukshtis, E.A., Khabibulin, D.F., Batueva, I.S., Salanov, A.N., Riley, M.G., 2017a. Silicate fiberglasses modified with quaternary ammonium base for natural gas desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56(37): 10318-10328, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01389.
- Bal'zhinimaev, B.S., Kovalyov, E.V., Suknev, A.P., Paukshtis, E.A., Khabibulin, D.F., Batueva, I.S., Salanov, A.N., Riley, M.G., 2017b. Silicate fiberglasses modified with quaternary ammonium base for natural gas desulfurization, *nd. Eng. Chem. Res.*, 56(37): 10318-10328, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01389.
- Balcombe, P., Speirs, J.F., Brandon, N.P., Hawkes, A.D., 2018. Methane emissions: choosing the right climate metric and time horizon, *Environ. Sci. Process. Impacts*, 20(10): 1323-1339, doi: 10.1039/C8EM00414E.
- Baldovi, H.G., Alberio, J., Ferrer, B., Mateo, D., Alvaro, M., García, H., 2017. Gas-phase photochemical overall H₂S splitting by UV light irradiation, *ChemSusChem*, 10(9): 1996-2000, doi: /10.1002/cssc.201700294.
- Bao, R.B., Zhang, S.H., Zhao, L., Zhong, L.X., 2017. Simultaneous sulfide removal, nitrification, and electricity generation in a microbial fuel cell equipped with an oxic cathode, *Environ. Sci. Poll. Res.*, 24(6): 5326-5334, doi: 10.1007/s11356-016-8238-0.
- Barles, S., 1999. La Ville délétère: Médecins et ingénieurs dans l'espace urbain - XVIII^e-XIX^e siècle. Editions Champs Vallon, Paris (France), pp. 373, isbn: ISBN : 2876732815.
- Bates, M.N., Garrett, N., Graham, B., Read, D., 1998. Cancer incidence, morbidity and geothermal air pollution in Rotorua, New Zealand, *Int. J. Epidemiol.*, 27(1): 10-14, doi: 10.1093/ije/27.1.10.
- Bauer, S.E., Tsigaridis, K., Miller, R., 2016. Significant atmospheric aerosol pollution caused by world food cultivation, *Geophys. Res. Lett.*, 43(10): 5394-5400, doi: 10.1002/2016gl068354.
- Bazemo, U., Gardner, E., Romero, A., Hauduc, H., Al-Omari, A., Takacs, I.,

- Murthy, S., Torrents, A., De Clippeleir, H., 2021. Investigating the dynamics of volatile sulfur compound emission from primary systems at a water resource recovery facility, *Water Environ. Res.*, 93(2): 316-327, doi: 10.1002/wer.1417.
- Bédard, C., Knowles, R., 1989. Physiology, biochemistry, and specific inhibitors of CH₄, NH₄⁺, and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers, *Microbiol. Rev.*, 53(1): 68-84, doi: 0146-0749/89/010068-17\$02.00(/).
- Berger, C., Falk, C., Ruppelt, J.P., Hetzel, F., Roder, S., Pinnekamp, J., 2016b. State of the sewer system in Germany: Results of the DWA survey 2015, *KA Korrespondenz Abwasser*, 63(6): 15-17, doi: RWTH-2016-04895.
- Bertrand, J., Bonin, P., Caumette, P., Gattuso, J., Gregori, G., Guyonneaud, R., Le Roux, X., Matheron, R., Poly, F., 2011. Chapitre 14: Cycles biogéochimiques, in: Bertrand J.C., et al. (Eds.), *Ecologie microbienne: microbiologie des milieux naturels et anthropisés*. Presses universitaires de Pau et des Pays de l'Adour, Pau (France), pp. 545-657, isbn: 978-2-35311-022-3.
- Bhattacharjee, A.S., Choi, J., Motlagh, A.M., Mukherji, S.T., Goel, R., 2015. Bacteriophage therapy for membrane biofouling in membrane bioreactors and antibiotic-resistant bacterial biofilms, *Biotechnol. Bioeng.*, 112(8): 1644-1654, doi: 10.1002/bit.25574.
- Borch, T., Campbell, K., Kretzschmar, R., Voegelin, A., Ginder-Vogel, M., Totsche, K.U., Barth, J.A.C., 2010. How electron flow controls contaminant dynamics, *Environ. Sci. Technol.*, 44(1): 3-6, doi: 10.1021/es903264z.
- Bryce, C., Blackwell, N., Schmidt, C., Otte, J., Huang, Y.M., Kleindienst, S., Tomaszewski, E., Schad, M., Warter, V., Peng, C., Byrne, J.M., Kappler, A., 2018. Microbial anaerobic Fe(II) oxidation - Ecology, mechanisms and environmental implications, *Environ. Microbiol.*, 20(10): 3462-3483, doi: 10.1111/1462-2920.14328.
- Bu, H., Carvalho, G., Yuan, Z., Bond, P., Jiang, G., 2021. Biotrickling filter for the removal of volatile sulfur compounds from sewers: A review, *Chemosphere*, 277130333, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130333.
- Buckel, W., Thauer, R.K., 2018. Flavin-based electron bifurcation, ferredoxin, flavodoxin, and anaerobic respiration with protons (Ech) or NAD⁺ (Rnf) as electron acceptors: A historical review, *Front. microbiol.*, 9(401): 1-24, doi: 10.3389/fmicb.2018.00401.
- Bülher, T., 2006. Chauffer et rafraîchir grâce aux eaux usées. Guide pour les maîtres d'ouvrage et les communes. SuisseEnergie, Berne (Suisse), p. 36.
- Cao, C., Love, G.D., Hays, L.E., Wang, W., Shen, S., Summons, R.E., 2009. Biogeochemical evidence for euxinic oceans and ecological disturbance presaging the end-Permian mass extinction event, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 281(3): 188-201, doi: 10.1016/j.epsl.2009.02.012.
- Cao, J., Sun, Q., Zhao, D., Xu, M., Shen, Q., Wang, D., Wang, Y., Ding, S., 2020. A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods, *J. Hazard. Mater.*, 385121511, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121511.
- Carrera, L., Springer, F., Lipeme-Kouyi, G., Buffiere, P., 2016. A review of sulfide emissions in sewer networks: overall approach and systemic modelling, *Water Sci. Technol.*, 73(6): 1231-1242, doi: 10.2166/wst.2015.622.
- Carrera, L., Springer, F., Lipeme-Kouyi, G., Buffiere, P., 2017. Sulfide emissions in sewer networks: focus on liquid to gas mass transfer coefficient, *Water Sci. Technol.*, 75(8): 1899-1908, doi: 10.2166/wst.2017.070.
- Casamayor, E.O., García-Cantizano, J., Pedrós-Alió, C., 2008. Carbon dioxide fixation in the dark by photosynthetic bacteria in sulfid-rich stratified lakes with oxic-anoxic interfaces, *Limnol. Oceanogr.*, 53(4): 1193-1203, doi: 10.4319/lo.2008.53.4.1193.
- Chatzisyneon, E., Stypas, E., Bousios, S., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2008. Photocatalytic treatment of black table olive processing wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 154(1-3): 1090-1097, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.014.
- Chen, J.S., Zhang, J.D., Xian, Y.Z., Ying, X.Y., Liu, M.C., Jin, L.T., 2005. Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in water research, *Water Res.*, 39(7): 1340-1346, doi: 10.1016/j.watres.2004.12.045.
- Chen, X., Fan, Y., Wu, L., Zhang, L., Guan, D., Ma, C., Li, N., 2021. Ultra-selective molecular-sieving gas separation membranes enabled by multi-covalent-crosslinking of microporous polymer blends, *Nature Comm.*, 12(1): 6140, doi: 10.1038/s41467-021-26379-5.
- Christia-Lotter, A., Bartoli, C., Piercecchi-Marti, M.D., Demory, D., Pelissier-Alicot, A.L., Sanvoisin, A., Leonetti, G., 2007. Fatal occupational inhalation of hydrogen sulfide, *Forensic Sci Int*, 169(2-3): 206-209, doi: 10.1016/j.forsciint.2006.02.043.
- Cipolla, S.S., Maglionico, M., 2014. Heat recovery from urban wastewater: Analysis of the variability of flow rate and temperature in the sewer of Bologna, Italy, *Energy Procedia*, 45(-): 288-297, doi: 10.1016/j.egypro.2014.01.031.
- Coby, A.J., Picardal, F., Shelobolina, E., Xu, H., Roden, E.E., 2011. Repeated anaerobic microbial redox cycling of iron, *Appl. Environ. Microbiol.*, 77(17): 6036-6042, doi: 10.1128/aem.00276-11.
- Coffetti, D., Crotti, E., Gazzaniga, G., Gottardo, R., Pastore, T., Coppola, L., 2021. Protection of concrete structures: Performance analysis of different commercial products and systems, *Materials (Basel, Switzerland)*, 14(13): 3719, doi: 10.3390/ma14133719.

- Corbin, A., 2001. Le miasme et la jonquille. Flammarion, Paris (France), pp. 432. Isbn:
- Culha, O., Gunerhan, H., Biyik, E., Ekren, O., Hepbasli, A., 2015. Heat exchanger applications in wastewater source heat pumps for buildings: A key review, *Energy Build.*, 104:215-232, doi: 10.1016/j.enbuild.2015.07.013.
- Dagognet, F., 1998. Des détrit, des déchets, de l'abject, une philosophie écologique. Les Empêcheurs de penser en rond, Le Plessis-Robinson (France), pp. 230, Isbn: 2-84324-020-4.
- DCE, 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, adoptée le 23 octobre 2000, JO du 22 décembre 2000, pp. 1-73.
- de Haro, L., Ardit, J., Messina-Gourlot, C., 2007. Déviation d'utilisation du protoxyde d'azote, in : Santé, D.G.d.I. (Ed.). Comité de Coordination de Toxicovigilance, Paris (France), p. 12.
- De Muynck, W., Cox, K., Belie, N.D., Verstraete, W., 2008. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete, *Constr. Build. Mater.*, 22(5): 875-885, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2006.12.011.
- De Muynck, W., De Belie, N., Verstraete, W., 2009. Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete, *Cem. Concr. Compos.*, 31(3): 163-170, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.12.004.
- Debono, M.-W., Souza, G.M., 2019. Plants as electronic plastic interfaces: A mesological approach, *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 146:123-133, doi: 10.1016/j.pbiomolbio.2019.02.007.
- Defratyka, S.M., Paris, J.-D., Yver-Kwok, C., Fernandez, J.M., Korben, P., Bousquet, P., 2021. Mapping urban methane sources in Paris, France, *Environ. Sci. Technol.*, 55(13): 8583-8591, doi: 10.1021/acs.est.1c00859.
- Deitchman, S., Decker, J., Santis, L., 1998. A novel source of carbon monoxide poisoning: Explosives used in construction, *Annals of Emergency Medicine*, 32(3): 381-384, doi: 10.1016/s0196-0644(98)70019-8.
- Delontro, T., McGinnis, D.F., Sobek, S., Ostrovsky, I., Wehrli, B., 2010. Extreme methane emissions from a Swiss hydropower reservoir: contribution from bubbling sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 44(7): 2419-2425, doi: 10.1021/es9031369.
- Dévai, I., Delaune, R.D., 1995. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils, *Org. Geochem.*, 23(3): 277-279, doi: 10.1016/0146-6380(95)00021-6.
- Devai, I., DeLaune, R.D., Devai, G., Patrick, W.H., Czegeny, I., 1999. Phosphine production potential of various wastewater and sewage sludge sources, *Anal. Lett.*, 32(7): 1447-1457, doi: 10.1080/00032719908542909.
- Devai, I., Felfoldy, L., Wittner, I., Plosz, S., 1988. Detection of phosphine - New aspects of the phosphorous cycle in the hydrosphere, *Nature*, 333(6171): 343-345, doi: 10.1038/333343a0.
- Diaz, R.J., Rosenberg, R., 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems, *Science*, 321(5891): 926-929, doi: 10.1126/science.1156401.
- Ding, L., Lin, H., Zamalloa, C., Hu, B., 2021a. Simultaneous phosphorus recovery, sulfide removal, and biogas production improvement in electrochemically assisted anaerobic digestion of dairy manure, *Sci. Total. Environ.*, 777(-): 146226, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146226.
- Ding, L.K., Lin, H.J., Hetchler, B., Wang, Y.C.A., Wei, W., Hu, B., 2021b. Electrochemical mitigation of hydrogen sulfide in deep-pit swine manure storage, *Sci. Total. Environ.*, 777, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146048.
- Donovan, C., Dewan, A., Heo, D., Beyenal, H., 2008. Batteryless, wireless sensor powered by a sediment microbial fuel cell, *Environ. Sci. Technol.*, 42(22): 8591-8596, doi: 10.1021/es801763g.
- Dubey, S.K., Singh, A., Singh, R.S., Upadhyay, S.N., 2013. Changes in methanogenic population size and CH₄ production potential in response to crop phenology in tropical rice field, *Soil Biol. Biochem.*, 57:972-978, doi: 10.1016/j.soilbio.2012.07.001.
- Dumas, C., Mollica, A., Féron, D., Basséguy, R., Etcheverry, L., Bergel, A., 2007. Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials, *Electrochim. Acta*, 53(2): 468-473, doi: 10.1016/j.electacta.2007.06.069.
- Duquenne, P., Ambroise, D., Gorner, P., Clerc, F., Greff-Mirguet, G., 2014. Exposure to airborne endotoxins among sewer workers: An exploratory study, *Ann. Occup. Hyg.*, 58(3): 283-293, doi: 10.1093/annhyg/met085.
- Eijo-Río, E., Petit-Boix, A., Villalba, G., Suárez-Ojedac, M.E., Marin, D., Amoresd, M.J., Aldea, X., Rieradevall, J., Gabarrell, X., 2015. Municipal sewer networks as sources of nitrous oxide, methane and hydrogen sulphide emissions: a review and case studies of Atlantic and Mediterranean-climate Spanish cities, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3(3): 2084-2094, doi: 10.1016/j.jece.2015.07.006.
- Emerson, K., Russo, R.C., Lund, R.E., Thurston, R.V., 1975. Aqueous ammonia equilibrium calculations: Effect of pH and temperature, *J. Fish. Res.*, 32(12): 2379-2383, doi: 10.1139/f75-274.
- Fang, H.-b., Zhao, J.-t., Fang, Y.-t., Huang, J.-j., Wang, Y., 2013. Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon-supported metal oxides, *Fuel*, 108:143-148, doi: 10.1016/j.fuel.2011.05.030.
- Fazi, S., Amalfitano, S., Venturi, S., Pacini, N., Vazquez, E., Olaka, L.A., Tassi, F., Crognale, S., Herzprung, P.,

- Lechtenfeld, O.J., Cabassi, J., Capecechiacci, F., Rossetti, S., Yakimov, M.M., Vaselli, O., Harper, D.M., Butturini, A., 2021. High concentrations of dissolved biogenic methane associated with cyanobacterial blooms in East African lake surface water, *Nat. Commun. Biol.*, 4(1): 845, doi: 10.1038/s42003-021-02365-x.
- Finnbjornsdottir, R.G., Oudin, A., Elvarsson, B.T., Gislason, T., Rafnsson, V., 2015. Hydrogen sulfide and traffic-related air pollutants in association with increased mortality: a case-crossover study in Reykjavik, Iceland, *Bmj Open*, 5(4): 1-10, doi: 10.1136/bmjopen-2014-007272.
- Firer, D., Friedler, E., Lahav, O., 2008. Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications, *Sci. Total. Environ.*, 392(1): 145-156, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.11.008.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., 2007. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in: Solomon, S., et al. (Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 131-234.
- Friedrich, M.W., 2005. Methyl-coenzyme M reductase genes: Unique functional markers for methanogenic and anaerobic methane-oxidizing *Archaea*, *Methods Enzymol.*, 397(-): 428-442, doi: 10.1016/s0076-6879(05)97026-2.
- Fu, W., Zhang, X., 2020. Global phosphorus dynamics in terms of phosphine, *npj Clim. Atmos. Sci.*, 3(1): 51, doi: 10.1038/s41612-020-00154-7.
- Fujie, K., Kitagawa, H., 2016. Ionic liquid transported into metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, 307: 382-390, doi: 10.1016/j.ccr.2015.09.003.
- Fytianos, G., Baltikas, V., Loukovitis, D., Banti, D., Sfikas, A., Papastergiadis, E., Samaras, P., 2020. Biocorrosion of concrete sewers in Greece: Current practices and challenges, *Sustainability*, 12(7): 2638, doi: 10.3390/su12072638.
- Ganigue, R., Gutierrez, O., Rootsey, R., Yuan, Z.G., 2011. Chemical dosing for sulfide control in Australia: An industry survey, *Water Res.*, 45(19): 6564-6574, doi: 10.1016/j.watres.2011.09.054.
- Geng, J.J., Niu, X.J., Jin, X.C., Wang, X.R., Gu, X.H., Edwards, M., Glindemann, D., 2005. Simultaneous monitoring of phosphine and of phosphorus species in Taihu Lake sediments and phosphine emission from lake sediments, *Biogeochemistry*, 76(2): 283-298, doi: 10.1007/s10533-005-5422-6.
- Georgiadis, A.G., Charisiou, N.D., Goula, M.A., 2020. Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials, *Catalysts*, 10(5): 521, doi: 10.3390/catal10050521.
- Gervais, J., Breil, P., Poly, F., Namour, P., 2018. SNIFFER : un dispositif de prélèvement des gaz émis par les sédiments d'un cours d'eau, *I2M*, 20(4): 223-233, doi: 10.18280/i2m.200407.
- Gibello, C., 2017. communication personnelle.
- Girguis, P.R., Nielsen, M.E., Figueroa, I., 2010. Harnessing energy from marine productivity using bioelectrochemical systems, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 21(3): 252-258, doi: 10.1016/j.copbio.2010.03.015.
- Gomathi, P., Kamala, K., 2020. Threatening health impacts and challenging life of sanitary workers, *J. Evol. Med. Dent. Sci.*, 9(41): 3055-3061, doi: 10.14260/jemds/2020/669.
- Gong, C., Heringa, S., Singh, R., Kim, J., Jiang, X.P., 2013. Isolation and characterization of bacteriophages specific to hydrogen-sulfide-producing bacteria, *Can. J. Microbiol.*, 59(1): 39-45, doi: 10.1139/cjm-2012-0245.
- Gong, C., Liu, X., Jiang, X., 2014. Application of bacteriophages specific to hydrogen sulfide-producing bacteria in raw poultry by-products, *Poult. Sci.*, 93(3): 702-710, doi: .org/10.3382/ps.2013-03520.
- Goud, R.K., Mohan, S.V., 2013. Prolonged applied potential to anode facilitate selective enrichment of bio-electrochemically active Proteobacteria for mediating electron transfer: Microbial dynamics and bio-catalytic analysis, *Bioresour. Technol.*, 137: 160-170, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.059.
- Grenng, C., Mittermayr, F., Ukrainczyk, N., Koraimann, G., Kienesberger, S., Dietzel, M., 2018. Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review, *Water Res.*, 134: 341-352, doi: 10.1016/j.watres.2018.01.043.
- Gu, Y., Srikanth, V., Salazar-Morales, A.I., Jain, R., O'Brien, J.P., Yi, S.M., Soni, R.K., Samatey, F.A., Yalcin, S.E., Malvankar, N.S., 2021. Structure of *Geobacter pili* reveals secretory rather than nanowire behaviour, 597: 430-434, *Nature*, doi: 10.1038/s41586-021-03857-w.
- Guisasola, A., de Haas, D., Keller, J., Yuan, Z., 2008. Methane formation in sewer systems, *Water Res.*, 42(6-7): 1421-1430, doi: 10.1016/j.watres.2007.10.014.
- Gutierrez, O., Mohanakrishnan, J., Sharma, K.R., Meyer, R.L., Keller, J., Yuan, Z.G., 2008. Evaluation of oxygen injection as a means of controlling sulfide production in a sewer system, *Water Res.*, 42(17): 4549-4561, doi: 10.1016/j.watres.2008.07.042.
- Gutierrez, O., Park, D., Sharma, K.R., Yuan, Z.G., 2010. Iron salts dosage for sulfide control in sewers induces chemical phosphorus removal during wastewater treatment, *Water Res.*,

- 44(11): 3467-3475, doi: 10.1016/j.watres.2010.03.023.
- Gutierrez, O., Sudarjanto, G., Ren, G., Ganigue, R., Jiang, G.M., Yuan, Z.G., 2014. Assessment of pH shock as a method for controlling sulfide and methane formation in pressure main sewer systems, *Water Res.*, 48: 569-578, doi: 10.1016/j.watres.2013.10.021.
- Haas, D., Unteregger, M., Habib, J., Galler, H., Marth, E., Reinthaler, F.F., 2010. Exposure to bioaerosol from sewage systems, *Water Air Soil Pollut.*, 207(1-4): 49-56, doi: 10.1007/s11270-009-0118-5.
- Haile, T., Nakhla, G., 2009. Inhibition of microbial concrete corrosion by *Acidithiobacillus thiooxidans* with functionalised zeolite-A coating, *Biofouling*, 25(1): 1-12, doi: 10.1080/08927010802354052.
- Haile, T., Nakhla, G., Allouche, E., 2008. Evaluation of the resistance of mortars coated with silver bearing zeolite to bacterial-induced corrosion, *Corros. Sci.*, 50(3): 713-720, doi: 10.1016/j.corsci.2007.08.012.
- Haile, T., Nakhla, G., Allouche, E., Vaidya, S., 2010. Evaluation of the bactericidal characteristics of nano-copper oxide or functionalized zeolite coating for bio-corrosion control in concrete sewer pipes, *Corrosion Sci.*, 52(1): 45-53, doi: 10.1016/j.corsci.2009.08.046.
- Hansel, C.M., Ferdelman, T.G., Tebo, B.M., 2015. Cryptic cross-linkages among biogeochemical cycles: novel insights from reactive intermediates, *Elements*, 11(6): 409-414, doi: 10.2113/gselements.11.6.409.
- Hargrave, B.T., Holmer, M., Newcombe, C.P., 2008. Towards a classification of organic enrichment in marine sediments based on biogeochemical indicators, *Mar. Pollut. Bull.*, 56(5): 810-824, doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.02.006.
- Haroon, M.F., Hu, S.H., Shi, Y., Imelfort, M., Keller, J., Hugenholtz, P., Yuan, Z.G., Tyson, G.W., 2013. Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage, *Nature*, 500(7464): 567-+, doi: 10.1038/nature12375.
- Harrelkas, F., Paulo, A., Alves, M.M., El Khadir, L., Zahraa, O., Pons, M.N., van der Zee, F.P., 2008. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes, *Chemosphere*, 72(11): 1816-1822, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.026.
- Haynes, W.M., 2017. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed. CRC Press, Boca Raton (Florida), pp. 2670, ISBN: 9781498754293.
- Hewayde, E., Nehdi, M., Allouche, E., Nakhla, G., 2006. Effect of geopolymer cement on microstructure, compressive strength and sulphuric acid resistance of concrete, *Mag. Concr. Res.*, 58(5): 321-331, doi: 10.1680/mac.2006.58.5.321.
- Hinshaw, S.E., Dahlgren, R.A., 2012. Dissolved nitrous oxide concentrations and fluxes from the eutrophic San Joaquin River, California, *Environ. Sci. Technol.*, 47(3): 1313-1322, doi: 10.1021/es301373h.
- Holland, H.D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, 361(1470): 903-915, doi: 10.1098/rstb.2006.1838.
- Huang, K., Cai, D.-N., Chen, Y.-L., Wu, Y.-T., Hu, X.-B., Zhang, Z.-B., 2014. Dual Lewis base functionalization of ionic liquids for highly efficient and selective capture of H₂S, *ChemPlusChem*, 79(2): 241-249, doi: 10.1002/cplu.201300365.
- Huang, L.P., Cheng, S.A., Chen, G.H., 2011. Bioelectrochemical systems for efficient recalcitrant wastes treatment, *J. Chem. Technol. Biot.*, 86(4): 481-491, doi: 10.1002/jctb.2551.
- Huber, F., Neugebauer, G., Ertl, T., Kretschmer, F., 2020. Suitability pre-assessment of in-sewer heat recovery sites combining energy and wastewater perspectives, *Energies*, 13(24): 32, doi: 10.3390/en13246680.
- Hurai, V., Černušák, I., Randive, K., 2019. Hydrogen recovery from H₂S-CH₄ inclusions trapped in quartz triggered by green laser-induced photolysis of polysulphane-sulphur bonds, *Appl. Geochem.*, 106: 75-81, doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.05.002.
- Hvitved-Jacobsen, T., 2020. Sulfur transformations in sewer networks: effects, prediction and mitigation of impacts, in: Lens, P. (Ed.), *Environmental Technologies to Treat Sulphur Pollution: Principles and Engineering*. IWA Publishing, pp. 99-132, ISBN: 9781789060966.
- Inami, H., Abe, C., Hasegawa, Y., 2021. Development of ammonia selectively permeable zeolite membrane for sensor in sewer system, *Membranes*, 11(5), doi: 10.3390/membranes11050348.
- INERIS, 2000. Seuils de toxicité aiguë : Hydrogène sulfuré (H₂S). INERIS, p. 39.
- INERIS, 2003. ammoniac anhydre (NH₃). INERIS, p. 41.
- INERIS, 2005. Seuils de toxicité aiguë : Dioxyde de soufre. INERIS, p. 45.
- INERIS, 2007. Phosphine. INERIS, Verneuil en Halatte (France), p. 3.
- INERIS, 2010. Monoxyde de carbone, in: toxicologique, F. (Ed.).
- INERIS, 2011a. Règles de sécurité des installations de méthanisation agricole.
- INERIS, 2011b. Sulfure d'hydrogène. INERIS (France), p. 106.
- INERIS, 2021a. Ammoniac anhydre, in: toxicologiques, F. (Ed.).
- INERIS, 2021b. Seuils de toxicité aiguë : Méthylmercaptopan CH₃SH. INERIS, Verneuil en Halatte (France), p. 36.
- INRS, 2005. Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec

- indicateurs de sécurité utilisés en milieux professionnel. INRS, p. 14.
- INRS, 2007. Méthanethiol, Ethanethiol et 1-Butanethiol. INRS, Paris (France), p. 8.
- INRS, 2008. Phosphine. INRS, p. 8.
- INRS, 2009. Monoxyde de carbone. INRS, p. 12.
- INRS, 2013. Disulfure de carbone. INRS, p. 10.
- INRS, 2014. Hydrogène sulfuré. INRS, p. 8.
- INRS, 2018. Protoxyde d'azote. INRS, Paris (France), p. 10.
- INRS, 2020a. Butanone ou Méthyléthylcétone. INRS, Paris (France), p. 13.
- INRS, 2020b. Dioxyde de carbone. INRS, Paris (France), p. 8.
- INRS, 2021. Ammoniac et solution aqueuses. INRS, Paris (France), p. 10.
- IPCC, 2018. IPCC Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories, Chapter 5-Waste, p. 32.
- Janlo, J.L., Carre, J., 2006. Pollution olfactive, sources d'odeurs, cadre réglementaire, techniques de mesure et procédés de traitement: état de l'art, p. 237.
- Jegatheesan, V., Abdikheibari, S., Marleni, N., Phelan, S., Park, K., Bagshaw, S., Farago, L., Shu, L., 2015. Estimating hydrogen sulphide dissipation rate constant under the influence of different chemical dosing, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 101:47-55, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.03.026.
- Jiang, G.M., Keating, A., Corrie, S., O'Halloran, K., Nguyen, L., Yuan, Z.G., 2013. Dosing free nitrous acid for sulfide control in sewers: Results of field trials in Australia, *Water Res.*, 47(13): 4331-4339, doi: 10.1016/j.watres.2013.05.024.
- Jiang, G.M., Sun, J., Sharma, K.R., Yuan, Z.G., 2015. Corrosion and odor management in sewer systems, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 33: 192-197, doi: 10.1016/j.copbio.2015.03.007.
- Jobin, L., Jose, C., Pages, C., Raffin, G., Saupin, X., Jame, P., Jaffrezic-Renault, N., Namour, P., 2018. Methanogenesis control in bioelectrochemical systems: A carbon footprint reduction assessment, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(1): 803-810, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.033.
- Juda-Rezler, K., Reizer, M., Maciejewska, K., Blaszcak, B., Klejnowski, K., 2020. Characterization of atmospheric PM(2.5) sources at a Central European urban background site, *Sci. Total Environ.*, 713, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136729.
- Kampschreur, M.J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M.S.M., van Loosdrecht, M.C.M., 2009. Nitrous oxide emission during wastewater treatment, *Water Res.*, 43(17): 4093-4103, doi: 10.1016/j.watres.2009.03.001.
- Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D., 2007. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J. Hazard. Mater.*, 141(3): 581-590, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.035.
- Kappler, A., Bryce, C., 2017. Cryptic biogeochemical cycles: unravelling hidden redox reactions, *Environ. Microbiol.*, 19(3): 842-846, doi: 10.1111/1462-2920.13687.
- Kappler, A., Bryce, C., Mansor, M., Lueder, U., Byrne, J.M., Swanner, E.D., 2021. An evolving view on biogeochemical cycling of iron, *Nat. Rev. Microbiol.*, 19(6): 360-374, doi: 10.1038/s41579-020-00502-7.
- Kaur, G., Agarwal, R., Sharma, R.K., 2021. Bacteriophage therapy for critical and high-priority antibiotic-resistant bacteria and phage cocktail-antibiotic formulation perspective, *Food Environ. Virol.*, doi: 10.1007/s12560-021-09483-z.
- Kaushal, V., Najafi, M., Love, J., Qasim, S.R., 2020. Microbiologically induced deterioration and protection of concrete in municipal sewerage system: Technical review, *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.*, 11(1): 03119002, doi: 10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000424.
- Kelly, P.T., He, Z., 2014. Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review, *Bioresour. Technol.*, 153: 351-360, doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.046.
- Kharazmi, P., 2019. Experimental assessment of the state of the lining materials used in the rehabilitation of sewers in residential buildings, *Case Stud. Constr. Mater.*, 11: 1-12, doi: 10.1016/j.cscm.2019.e00291.
- Kieft, K., Zhou, Z., Anderson, R.E., Buchan, A., Campbell, B.J., Hallam, S.J., Hess, M., Sullivan, M.B., Walsh, D.A., Roux, S., Anantharaman, K., 2021. Ecology of inorganic sulfur auxiliary metabolism in widespread bacteriophages, *Nat. Commun.*, 12(1): 3503, doi: 10.1038/s41467-021-23698-5.
- Kietavainen, R., Purkamo, L., 2015. The origin, source, and cycling of methane in deep crystalline rock biosphere, *Front. Microbiol.*, 6, doi: 10.3389/fmicb.2015.00725.
- Kiilerich, B., Brejnrod, A.D., Vollertsen, J., Kiilerich, P., 2019. Variations in microbiome composition of sewer biofilms due to ferrous and ferric iron dosing, *Cogent Environ. Sci.*, 5(1): 1595293, doi: 10.1080/23311843.2019.1595293.
- Kim, J., Kitagaki, R., 2020. Chemical properties and mass transfer resistance of mortar surface modified with silicate-based surface impregnant, *Constr. Build. Mater.*, 2628, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120806.
- Kim, Y.C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., Karube, I., 2001. Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, 432(1): 59-66, doi: 10.1007/s00726-010-0510-x.

- Kraft, B., Jehmlich, N., Larsen, M., Bristow, L.A., Könneke, M., Thamdrup, B., Canfield, D.E., 2022. Oxygen and nitrogen production by an ammonia-oxidizing archaeon, *Science*, 375(6576): 97-100, doi: 10.1126/science.abe6733.
- Kumar, P., Anand, B., Tsang, Y.F., Kim, K.-H., Khullar, S., Wang, B., 2019. Regeneration, degradation, and toxicity effect of MOFs: Opportunities and challenges, *Environ. Res.*, 176:108488, doi: 10.1016/j.envres.2019.05.019.
- Kumar, P., Sung, C.-Y., Muraza, O., Cococcioni, M., Al Hashimi, S., McCormick, A., Tsapatsis, M., 2011. H₂S adsorption by Ag and Cu ion exchanged faujasites, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 146(1): 127-133, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.05.014.
- La Nasa, J., Degano, I., Modugno, F., Guerrini, C., Facchetti, F., Turina, V., Carretta, A., Greco, C., Ferraris, E., Colombini, M.P., Ribecchini, E., 2022. Archaeology of the invisible: The scent of Kha and Merit, *J. Archaeol. Sci.*, 141: 105577, doi: 10.1016/j.jas.2022.105577.
- Lan, X., Basu, S., Schwietzke, S., Bruhwiler, L.M.P., Dlugokencky, E.J., Michel, S.E., Sherwood, O.A., Tans, P.P., Thoning, K., Etiope, G., Zhuang, Q., Liu, L., Oh, Y., Miller, J.B., Pétron, G., Vaughn, B.H., Crippa, M., 2021. Improved constraints on global methane emissions and sinks using $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$, *Global Biogeochem. Cycles*, 35(6): e2021GB007000, doi: 10.1029/2021gb007000.
- Lee, C.Y., Ho, K.L., Lee, D.J., Su, A., Chang, J.S., 2012. Electricity harvest from nitrate/sulfide-containing wastewaters using microbial fuel cell with autotrophic denitrifier, *Pseudomonas* sp C27, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20): 15827-15832, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.092.
- Lee, K.H., Kim, Y.C., Suzuki, H., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., Karube, I., 2000. Disposable chemical oxygen demand sensor using a microfabricated Clark-type oxygen electrode with a TiO₂ suspension solution, *Electroanal.*, 12(16): 1334-1338, doi: 10.1002/1521-4109(200011)12:16<1334::AID-ELAN1334>3.0.CO;2-5.
- Lee, M., Koziel, J.A., Murphy, W., Jenks, W.S., Chen, B., Li, P., Banik, C., 2021. Mitigation of odor and gaseous emissions from swine barn with UV-A and UV-C photocatalysis, *Atmosphere*, 12(5): 585, doi: .org/10.3390/atmos12050585.
- Lefebvre, S., Marmonier, P., Pinay, G., 2004. Stream regulation and nitrogen dynamics in sediment interstices: Comparison of natural and straightened sectors of a third-order stream, *River Res. Appl.* 20(5): 499-512, doi: 10.1002/rra.765.
- Lehninger, A.L., 1985. Principes de biochimie. Flammarion, Paris (France), Isbn:
- Leverenz, H.L., Tchobanoglous, G., Darby, J.L., 2010. Evaluation of greenhouse gas emissions from septic systems. WERF, Alexandria (VA), p. 134.
- Lewis, R.J., Copley, G.B., 2015. Chronic low-level hydrogen sulfide exposure and potential effects on human health: A review of the epidemiological evidence, *Crit. Rev. Toxicol.*, 45(2): 93-123, doi: 10.3109/10408444.2014.971943.
- Li, J.Q., Li, L.P., Zheng, L., Xian, Y.Z., Jin, L.T., 2006. Determination of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano-TiO₂ film on quartz, *Talanta*, 68(3): 765-770, doi: 10.1016/j.talanta.2005.06.012.
- Liang, Z., Fang, W., Luo, Y., Lu, Q., Juneau, P., He, Z., Wang, S., 2021. Mechanistic insights into organic carbon-driven water blackening and odorization of urban rivers, *J. Hazard. Mater.*, 405: 124663, doi: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124663.
- Lin, H., Williams, N., King, A., Hu, B., 2016. Electrochemical sulfide removal by low-cost electrode materials in anaerobic digestion, *Chem. Eng. J.*, 297: 180-192, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.086.
- Lismont, M., Dreesen, L., Wuttke, S., 2017. Metal-Organic framework nanoparticles in photodynamic therapy: current status and perspectives, *Adv. Funct. Mater.*, 27(14): 1606314, doi: 10.1002/adfm.201606314.
- Liu, Y., Wang, Y., 2019. Removal of gaseous hydrogen sulfide by a photo-fenton wet oxidation scrubbing system, *Energy Fuels*, 33(11): 10812-10819, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b02720.
- Liu, Y.W., Ni, B.J., Ganigue, R., Werner, U., Sharma, K.R., Yuan, Z.G., 2015a. Sulfide and methane production in sewer sediments, *Water Res.*, 70: 350-359, doi: 10.1016/j.watres.2014.12.019.
- Liu, Y.W., Ni, B.J., Sharma, K.R., Yuan, Z.G., 2015b. Methane emission from sewers, *Sci. Total Environ.*, 52440-51, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.029.
- Liu, Y.W., Sharma, K.R., Ni, B.J., Fan, L., Murthy, S., Tyson, G.Q., Yuan, Z.G., 2015c. Effects of nitrate dosing on sulfidogenic and methanogenic activities in sewer sediment, *Water Res.*, 74:155-165, doi: 10.1016/j.watres.2015.02.017.
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environ. Sci. Technol.*, 40(17): 5181-5192, doi: 10.1021/es0605016.
- Lovley, D., 2006. Dissimilatory Fe(III)- and Mn(IV)-Reducing Prokaryotes, in: Falkow, M., et al. (Eds.), *The Prokaryotes*. Springer, Singapore, pp. 635-658, Isbn: 978-0387-25492-0.
- Lovley, D., Holmes, D., Nevin, K., 2004. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction, *Adv. Microb. Physiol.*, 49:219-286, doi: 10.1016/S0065-2911(04)49005-5.

- Lovley, D.R., Coates, J.D., Blunt-Harris, E.L., Phillips, E.J.P., Woodward, J.C., 1996. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration, *Nature*, 382(6590): 445-448, doi: 10.1038/382445a0.
- Lyautey, E., Hallin, S., Teissier, S., Iribar, A., Compin, A., Philippot, L., Garabetian, F., 2013. Abundance, activity and structure of denitrifier communities in phototrophic river biofilms (River Garonne, France), *Hydrobiologia*, 716(1): 177-187, doi: 10.1007/s10750-013-1561-2.
- Lyons, T.W., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere, *Nature*, 506(7488): 307-315, doi: 10.1038/nature13068.
- Mampaey, K.E., van Dongen, U., van Loosdrecht, M.C.M., Volcke, E.I.P., 2015. Novel method for online monitoring of dissolved N2O concentrations through a gas stripping device, *Environ. Technol.*, 36(13): 1680-1690, doi: 10.1080/09593330.2015.1005029.
- Mancardi, D., Penna, C., Merlino, A., Del Soldato, P., Wink, D.A., Pagliaro, P., 2009. Physiological and pharmacological features of the novel gasotransmitter: hydrogen sulfide, *Biochim. Biophys. Acta*, 1787(7): 864-872, doi: 10.1016/j.bbabbio.2009.03.005.
- Manzi, S., Valladares, D., Marchese, J., Zgrablich, G., 1997. Characterization of maxsorb activated carbons and their evaluation for gas storage, *Adsorp. Sci. Technol.*, 15(4): 301-309, doi: 10.1177/026361749701500405.
- Marchioni, M., Veronesi, G., Worms, I., Ling, W.L., Gallon, T., Leonard, D., Gateau, C., Chevallet, M., Jouneau, P.H., Carlini, L., Battocchio, C., Delangle, P., Michaud-Soret, I., Deniaud, A., 2020. Safer-by-design biocides made of tri-thiol bridged silver nanoparticle assemblies, *Nanoscale Horiz.*, 5(3): 507-513, doi: 10.1039/c9nh00286c.
- Marmot, M., 2005. Social determinants of health inequalities, *Lancet*, 365(9464): 1099-1104, doi: 10.1016/s0140-6736(05)71146-6.
- Mastrodicasa, A., Cuenoud, A., Pasquier, M., Carron, P.N., 2018. Intoxication aiguë au dioxyde de carbone, *Ann. Fr. Med. Urgence*, 8326-331, doi: 10.3166/afmu-2018-0082.
- Mathews, E.R., Barnett, D., Petrovski, S., Franks, A.E., 2018. Reviewing microbial electrical systems and bacteriophage biocontrol as targeted novel treatments for reducing hydrogen sulfide emissions in urban sewer systems, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 17(4): 749-764, doi: 10.1007/s11157-018-9483-0.
- Matos, R.V., Ferreira, F., Gil, C., Matos, J.S., 2019. Understanding the effect of ventilation, intermittent pumping and seasonality in hydrogen sulfide and methane concentrations in a coastal sewerage system, *Environ. Sci. Poll. Res.*, 26(4): 3404-3414, doi: 10.1007/s11356-018-3856-3.
- Mazza, M.G., 2016. The physics of biofilms, an introduction, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49(20), doi: 10.48550/arXiv.1606.01392.
- Melton, E.D., Swanner, E.D., Behrens, S., Schmidt, C., Kappler, A., 2014. The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle, *Nat. Rev. Microbiol.*, 12(12): 797-808, doi: 10.1038/nrmicro3347.
- Mercoiret, L., 2010. Qualité des eaux usées domestiques produites par les petites collectivités. Application aux agglomérations d'assainissement inférieures à 2 000 Equivalent Habitants. Onama, Vincenne (France), p. 55.
- Milasinovic, M.M., Jovicic, N.M., Boskovic, G.B., Sustersic, V.M., Babic, M.J., 2016. Overview of the methane emissions from domestic wastewater in the Republic of Serbia, *Desalin. Water Treat.*, 57(35): 16353-16362, doi: 10.1080/19443994.2015.1081626.
- Mohamad Nor, N., Lau, L.C., Lee, K.T., Mohamed, A.R., 2013. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1(4): 658-666, doi: 10.1016/j.jece.2013.09.017.
- Molo, B., 2019. Une géohistoire des catastrophes rumorogènes au Cameroun : les éruptions limniques de Njindoun et Nyos, 1984-1986, *Géocarrefour*, 93(1), doi: 10.4000/geocarrefour.12993.
- Momper, L., Hu, E., Moore, K.R., Skoog, E.J., Tyler, M., Evans, A.J., Bosak, T., 2019. Metabolic versatility in a modern lineage of cyanobacteria from terrestrial hot springs, *Free Radic. Biol. Med.*, 140: 224-232, doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2019.05.036.
- Montreer, P., 2019. Identification des molécules responsables de l'odeur d'un mélange gazeux-Vers une automatisation de la démarche, in: Matériaux.IMT (Ed.). Mines d'Alès Ecole des Mines, p. 290.
- Moon, H.Y., Shin, D.G., Choi, D.S., 2007. Evaluation of the durability of mortar and concrete applied with inorganic coating material and surface treatment system, *Constr. Build. Mater.*, 21(2): 362-369, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.08.012.
- Morris, J.M., Jin, S., 2012. Enhanced biodegradation of hydrocarbon-contaminated sediments using microbial fuel cells, *J. Hazard. Mater.*, 213: 474-477, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.029.
- Motlagh, A.M., Bhattacharjee, A.S., Goel, R., 2016. Biofilm control with natural and genetically-modified phages, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 32(4), doi: 10.1007/s11274-016-2009-4.
- Muriel-García, M., Cerón-Bretón, R.M., Cerón-Bretón, J.G., 2016. Potential effects on human health of hydrogen sulfide exposure in a place in southeast of Mexico, *Open J. Ecol.*, 647-54, doi: 10.4236/oje.2016.61005.
- Muzaini, K., Yasin, S.M., Ismail, Z., Ishak, A.R., 2021. Systematic review of

- potential occupational respiratory hazards exposure among sewage workers, *Front. Public Health.*, 923, doi: 10.3389/fpubh.2021.646790.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H., 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing, in: Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (Ed.), *Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* Cambridge University Press, Cambridge (UK) New York, (NY, USA), p. 82, ISBN: 978-92-9169-138-8.
- Naggal, H., Spriet, J., Murali, M.K., McNabola, A., 2021. Heat Recovery from Wastewater-A Review of Available Resource, *Water*, 13(9): 26, doi: 10.3390/w13091274.
- Namour, P., 1999. Auto-épuration des rejets organiques domestiques, nature de la matière organique résiduaire et son effet en rivière. Université de Lyon, Lyon (France), [http://bit.ly/PhNamourPhthesis], p. 162 pp.
- Namour, P., 2013. Métrologie physico-chimique & méthodologie d'observation des systèmes fluviaux : Adapter l'outil d'observation aux dimensions de l'objet observé. Université Claud Bernard Lyon 1, Lyon (France), p. 50.
- Namour, P., Breil, P., Schmitt, L., Lafont, M., Grosprêtre, L., 2015. Dynamique des hydrosystèmes périurbains en réponse aux changements paysagers : l'exemple de l'Ouest lyonnais, in: Collin Bouffier, S., et al. (Eds.), *Aux marges de la ville : Paysages, Sociétés, Représentations*. La Martinière, Lyon (France), pp. 123-139, ISBN : 978-2-343-06006-4
- Namour, P., Jobin, L., , 2018. Electrochemistry, a tool to enhance self-purification in water systems while preventing the emission of noxious gases (greenhouse gases, H₂S, NH₃), *Curr. Opin. Electrochem.*, 11 : 25-33, doi: 10.1016/j.coelec.2018.07.003.
- Namour, P., Picot, M., Lapinsonnière, L., Barrière, F., Sigaud, M., Jaffrezic-Renault, N., 2014. Energy harvesting from river sediment using a microbial fuel cell: preliminary results, *Sensor. Transduc.*, 27(Special Issue): 290-294.
- Nandanwar, S.U., Corbin, D.R., Shiflett, M.B., 2020. A review of porous adsorbents for the separation of nitrogen from natural gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(30): 13355-13369, doi: 10.1021/acs.iecr.0c02730.
- Neumann, A., Olson, T.L., Scherer, M.M., 2013. Spectroscopic evidence for Fe(II)-Fe(III) electron transfer at clay mineral edge and basal sites, *Environ. Sci. Technol.*, 47(13): 6969-6977, doi: 10.1021/es304744v.
- Niu, X.J., Wei, A.S., Li, Y.D., Mi, L.N., Yang, Z.Q., Song, X.F., 2013. Phosphine in paddy fields and the effects of environmental factors, *Chemosphere*, 93(9): 1942-1947, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.078
- Noeiaghahi, T., Mukherjee, A., Dharmi, N., Chae, S.-R., 2017. Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies, *Constr. Build. Mater.*, 149575-586, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.144.
- O'Dea, V., 2007. Understanding biogenic sulfide corrosion, *Mater. Perform.*, 46: 36-39.
- Obis, M.F., Germain, P., Troesch, O., Spillemaecker, M., Benbelkacem, H., 2017. Valorization of MSWI bottom ash for biogas desulfurization: Influence of biogas water content, *Waste Manage.*, 60: 388-396, doi: 10.1016/j.wasman.2016.06.013.
- Oladipo, H., Yusuf, A., Al Jitan, S., Palmisano, G., 2021. Overview and challenges of the photolytic and photocatalytic splitting of H₂S, *Catal.Today*, 380: 125-137, doi: 10.1016/j.cattod.2021.03.021.
- Olejarz, J., Iwasa, Y., Knoll, A.H., Nowak, M.A., 2021. The Great Oxygenation Event as a consequence of ecological dynamics modulated by planetary change, *Nat. Commun.*, 12(1): 3985, doi: 10.1038/s41467-021-23286-7.
- Pałasz, A., Menezes, I.C., Worthington, J.J., 2021. The role of brain gaseous neurotransmitters in anxiety, *Pharmacol. Rep.*, 73(2): 357-371, doi: 10.1007/s43440-021-00242-2.
- Pandey, S.K., Kim, K.H., Kwon, E.E., Kim, Y.H., 2016. Hazardous and odorous pollutants released from sewer manholes and stormwater catch basins in urban areas, *Environ. Res.*, 146235-244, doi: 10.1016/j.envres.2015.12.033.
- Pardeshi, S.K., Patil, A.B., 2008. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy, *Sol. Energy*, 82(8): 700-705, doi: 10.1016/j.solener.2008.02.007
- Park, K., Lee, H., Phelan, S., Liyanaarachchi, S., Marleni, N., Navaratna, D., Jegatheesan, V., Shu, L., 2014. Mitigation strategies of hydrogen sulphide emission in sewer networks - A review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 95251-261, doi: 10.1016/j.ibiod.2014.02.013.
- Pasek, M., 2019. A role for phosphorus redox in emerging and modern biochemistry, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 4953-58, doi: 10.1016/j.cbpa.2018.09.018.
- Patil, S.A., Hägerhäll, C., Gorton, L., 2014. Electron transfer mechanisms between microorganisms and electrodes in bioelectrochemical systems, *Bioanal. Rev.*, 171-129, doi: 10.1007/11663_2013_2.
- Peiffer, S., Kappler, A., Haderlein, S.B., Schmidt, C., Byrne, J.M., Kleindienst, S., Vogt, C., Richnow, H.H., Obst, M., Angenent, L.T., Bryce, C., McCammon, C., Planer-Friedrich, B., 2021. A biogeochemical-hydrological framework for the role of redox-active compounds in aquatic systems, *Nat.*

- Geosci.*, 14(5): 264-272, doi: 10.1038/s41561-021-00742-z.
- Peng, W., Zhang, M.L., Zhang, J., Chen, G., 2022. Potential role of hydrogen sulfide in central nervous system tumors: a narrative review, *Med. Gas Res.*, 12(1): 6-9, doi: 10.4103/2045-9912.324590.
- Penning, H., Claus, P., Casper, P., Conrad, R., 2006. Carbon isotope fractionation during acetoclastic methanogenesis by *Methanosaeta concilii* in culture and a lake sediment, *Appl. Environ. Microbiol.*, 72(8): 5648-5652, doi: 10.1128/aem.00727-06.
- Penning, H., Plugge, C.M., Galand, P.E., Conrad, R., 2005. Variation of carbon isotope fractionation in hydrogenotrophic methanogenic microbial cultures and environmental samples at different energy status, *Glob. Change Biol.*, 11(12): 2103-2113, doi: 10.1111/j.1365-2486.2005.01076.x.
- Pereyra, A.M., Gonzalez, M.R., Rodrigues, T.A., Luterbach, M.T.S., Basaldella, E.I., 2015. Enhancement of biocorrosion resistance of epoxy coating by addition of Ag/Zn exchanged a zeolite, *Surf. Coat. Technol.*, 270: 284-289, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.044.
- Pfanz, H., Yuce, G., Gulbay, A.H., Gokgoz, A., 2019. Deadly CO₂ gases in the Plutonium of Hierapolis (Denizli, Turkey), *Archaeol. Anthropol. Sci.*, 11(4): 1359-1371, doi: 10.1007/s12520-018-0599-5.
- Philippi, M., Kitzinger, K., Berg, J.S., Tschitschko, B., Kidane, A.T., Littmann, S., Marchant, H.K., Storelli, N., Winkel, L.H.E., Schubert, C.J., Mohr, W., Kuypers, M.M.M., 2021. Purple sulfur bacteria fix N₂ via molybdenum-nitrogenase in a low molybdenum Proterozoic ocean analogue, *Nat. Commun.*, 12(1): 4774, doi: 10.1038/s41467-021-25000-z.
- Philippot, L., Andert, J., Jones, C.M., Bru, D., Hallin, S., 2011. Importance of denitrifiers lacking the genes encoding the nitrous oxide reductase for N₂O emissions from soil, *Global Change Biol.*, 17(3): 1497-1504, doi: 10.1111/j.1365-2486.2010.02334.x.
- Pikaar, I., Likosova, E.M., Freguia, S., Keller, J., Rabaey, K., Yuan, Z., 2015. Electrochemical abatement of hydrogen sulfide from waste streams, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 45(14): 1555-1578, doi: 10.1080/10643389.2014.966419.
- Pikaar, I., Sharma, K.R., Hu, S.H., Gernjak, W., Keller, J., Yuan, Z.G., 2014. Reducing sewer corrosion through integrated urban water management, *Science*, 345(6198): 812-814, doi: 10.1126/science.1251418.
- Pomelli, C.S., Chiappe, C., Vidis, A., Laurency, G., Dyson, P.J., 2007. Influence of the interaction between hydrogen sulfide and ionic liquids on solubility: experimental and theoretical investigation, *J. Phys. Chem. B*, 111(45): 13014-13019, doi: 10.1021/jp076129d.
- Predicala, B., Nemati, M., Stade, S., Lague, C., 2008. Control of H₂S emission from swine manure using Na-nitrite and Na-molybdate, *J. Hazard. Mater.*, 154(1-3): 300-309, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.026.
- Preethi, V., Kanmani, S., 2016. Optimization of operating parameters for gas-phase photocatalytic splitting of H₂S by novel vermiculate packed tubular reactor, *J. Environ. Manage.*, 181: 674-680, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.08.039.
- Qian, Y., Shao, W.Y., Zhu, D.Z., Mohamad, K.A.A., Steffler, P.M., Edwini-Bonsu, S., Yue, D.V., Krywiak, D., 2021. Modeling air flow in sanitary sewer systems: A review, *J. Hydro-Environ. Res.*, 38: 84-95, doi: 10.1016/j.jher.2020.10.003.
- Rabaey, K., Van de Sompel, K., Maignien, L., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., De Schampelaire, L., Pham, H.T., Vermeulen, J., Verhaege, M., Lens, P., Verstraete, W., 2006. Microbial fuel cells for sulfide removal, *Environ. Sci. Technol.*, 40(17): 5218-5224, doi: 10.1021/es060382u.
- Radu-Tirnovanu, D., Ducom, G., Benadda, B., Germain, P., Pascual, C., 2005. Interactions biogaz / mâchefers d'incinération d'ordures ménagères - Rétention d'H₂S, *DST*, 39: 25-31, doi: 10.4267/dechets-sciences-techniques.1982.
- Ramadan, M., Iemenand, T., Khaled, M., 2016. Recovering heat from hot drain water-Experimental evaluation, parametric analysis and new calculation procedure, *Energy Build.*, 128: 575-582, doi: 10.1016/j.enbuild.2016.07.017.
- Ramos, V.C., Han, W., Zhang, X.P., Zhang, S.J., Yeung, K.L., 2020. Supported ionic liquids for air purification, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 25: 100391, doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100391.
- Rashidi, N.A., Yusup, S., 2017. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes, *Chem. Eng. J.*, 314: 277-290, doi: 10.1016/j.cej.2016.11.059.
- RECORD, 2015. Qualité et devenir des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (Etat des lieux et perspectives). RECORD, Villeurbanne (France), p. 134.
- Reeburgh, W., 2003. Global methane biogeochemistry, in: Keeling, R., et al. (Eds.), *Treatise on geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, United Kingdom., pp. 65-89, ISBN: 0-08-043751-6.
- Reimers, C.E., Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N., Whaling, P., 2006. Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep, *Geobiology*, 4(2): 123-136, doi: 10.1111/j.1472-4669.2006.00071.x.
- Ren, Y.S., Wu, S.Y., Wang, X.J., Yu, F., Zhao, J., Tang, C.S., Ouyang, J.P., Geng, B., 2011. Multiple hemodynamic effects of endogenous hydrogen sulfide on central nervous system in rats, *Chin. Med. J.*, 124(21): 3468-3475, doi:

- 10.3760/cma.j.issn.0366-6999.2011.21.006.
- Reza, M.S., Yun, C.S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M.S.A., Saidur, R., Taweekun, J., Azad, A.K., 2020. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review, *Arab. J. Basic Appl. Sci.*, 27(1): 208-238, doi: 10.1080/25765299.2020.1766799.
- Robert, B., Nallathambi, G., 2020. A concise review on electrospun nanofibres/nanonets for filtration of gaseous and solid constituents (PM2.5) from polluted air, *Colloids Interface Sci. Commun.*, 3712, doi: 10.1016/j.colcom.2020.100275.
- Roels, J., Verstraete, W., 2001. Biological formation of volatile phosphorus compounds, *Bioresour. Technol.*, 79(3): 243-250, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00032-3.
- Roig-Flores, M., Formagini, S., Serna, P., 2021. Self-healing concrete-What Is it good For?, *Mater. de Construcción*, 71(341): 20, doi: 10.3989/mc.2021.07320.
- Sakhaeinia, H., Taghikhani, V., Jalili, A.H., Mehdizadeh, A., Safekordi, A.A., 2010. Solubility of H₂S in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ionic liquids with different anions, *Fluid Phase Equilib.*, 298(2): 303-309, doi: 10.1016/j.fluid.2010.08.027.
- Salim, A., Madhavan, A., Babu, P., Porayath, C., Kesavan, M., Hely, S., Kumar, V.A., Nair, B.G., Pal, S., 2021. Bacteriophage-based control of biogenic hydrogen sulphide produced by multidrug resistant *Salmonella enterica* in synthetic sewage, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(4): 1-12, doi: 10.1016/j.jece.2021.105797.
- Sasaki, K., Sasaki, D., Morita, M., Hirano, S., Matsumoto, N., Ohmura, N., Igarashi, Y., 2010. Bioelectrochemical system stabilizes methane fermentation from garbage slurry, *Bioresour. Technol.*, 101(10): 3415-3422, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.076.
- Sayouri, H., Boudier, A., Vigneron, C., Leroy, P., Le Tacon, S., 2015. Le sulfure d'hydrogène : une thérapeutique d'avenir dans la neuroprotection post-arrêt cardiorespiratoire ?, *Ann. Pharm. Fr.*, 73(6): 401-410, doi: 10.1016/j.pharma.2015.04.005.
- Sbartai, A., Namour, P., Sarrut, N., Krejčí, J., Šejnohová, R., Larbi Hamlaoui, M., Jaffrezic-Renault, N., 2012. Direct detection of lead in RTIL using DPASV on BDD film microcells and determination of concentration factor after extraction from aqueous samples, *J. Electroanal. Chem.*, 68658-62, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.09.024.
- Seitzinger, S.P., Kroeze, C., Styles, R.V., 2000. Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects, *Chemosphere - Global Change Sci.*, 2(3-4): 267-279, doi: 10.1016/S1465-9972(00)00015-5.
- Senanu, B.M., Boakye, P., Oduro-Kwarteng, S., Sewu, D.D., Awuah, E., Obeng, P.A., Afful, K., 2021. Inhibition of ammonia and hydrogen sulphide as faecal sludge odour control in dry sanitation toilet facilities using plant waste materials, *Sci. Rep.*, 11(1): 17803, doi: 10.1038/s41598-021-97016-w.
- Shammy, A., Evanson, I.E.J., Stuetz, R.M., 2019. Selection framework for the treatment of sewer network emissions, *J. Environ. Manage.*, 249: 109305, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109305.
- Shammy, A., Sivret, E.C., Le-Minh, N., Lebrero Fernandez, R., Evanson, I., Stuetz, R.M., 2016. Review of odour abatement in sewer networks, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(4): 3866-3881, doi: 10.1016/j.jece.2016.08.016.
- Shang, D., Liu, X., Bai, L., Zeng, S., Xu, Q., Gao, H., Zhang, X., 2017. Ionic liquids in gas separation processing, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 574-81, doi: 10.1016/j.cogsc.2017.03.015.
- Sherafatmand, M., Ng, H.Y., 2015. Using sediment microbial fuel cells (SMFCs) for bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Bioresour. Technol.*, 195122-130, doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.002.
- Sigot, L., Obis, M.F., Benbelkacem, H., Germain, P., Ducom, G., 2016. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water, *Int. J. Hydrog. Energy*, 41(41): 18533-18541, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.100.
- Silva, R.A., Adelman, Z., Fry, M.M., West, J.J., 2016. The Impact of individual anthropogenic emissions sectors on the global burden of human mortality due to ambient air pollution, *Environ. Health Perspect.*, 124(11): 1776-1784, doi: 10.1289/ehp177.
- Singh, S.N., Kulshreshtha, K., Agnihotri, S., 2000. Seasonal dynamics of methane emission from wetlands, *Chemosphere Global Change Sci.*, 2(1): 39-46, doi: 10.1016/S1465-9972(99)00046-X.
- Song, H., Kemp, D.B., Tian, L., Chu, D., Song, H., Dai, X., 2021. Thresholds of temperature change for mass extinctions, *Nat. Commun.*, 12(1): 4694, doi: 10.1038/s41467-021-25019-2.
- Song, T.S., Tan, W.M., Wu, X.Y., Zhou, C.C., 2012. Effect of graphite felt and activated carbon fiber felt on performance of freshwater sediment microbial fuel cell, *J. Chem. Technol. Biot.*, 87(10): 1436-1440, doi: 10.1002/jctb.3764.
- Song, Y., Wightman, E., Tian, Y., Jack, K., Li, X., Zhong, H., Bond, P., Yuan, Z., Jiang, G., 2019. Corrosion of reinforcing steel in concrete sewers, *Sci. Total. Environ.*, 649: 739-748, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.362.
- Song, Y.R., Wightman, E., Kulandaivelu, J., Bu, H., Wang, Z.Y., Yuan, Z.G., Jiang, G.M., 2020. Rebar corrosion and its interaction with concrete degradation in reinforced concrete sewers, *Water Res.*, 182:

- 115961, doi: 10.1016/j.watres.2020.115961.
- Spencer, A.U., Noland, S.S., Gottlieb, L.J., 2006. Bathtub fire: An extraordinary burn injury, *J. Burn Care Res.*, 27(1): 97-98, doi: 10.1097/01.bcr.0000188374.52578.5c.
- Spriet, J., Hendrick, P., 2017. Wastewater as a heat source for individual residence heating: A techno-economic feasibility study in the Brussels Capital Region, *J. Sustain. Dev. Energy Water Environ. Syst.*, 5: 289-308, doi: 10.13044/j.sdewes.d5.0148.
- Srikanth, S., Mohan, S.V., Sarma, P.N., 2010. Positive anodic poised potential regulates microbial fuel cell performance with the function of open and closed circuitry, *Bioresour. Technol.*, 101(14): 5337-5344, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.028.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry, Chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, New York, NJ (USA), ISBN:
- Sudarjanto, G., Gutierrez, O., Ren, G., Yuan, Z.G., 2013. Laboratory assessment of bioproducts for sulphide and methane control in sewer systems, *Sci. Total. Environ.*, 443: 429-437, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.083.
- Sydney, R., Esfandi, E., Surapaneni, S., 1996. Control concrete sewer corrosion via the crown spray process, *Water Resour. Res.*, 68(3): 338-347, doi: 10.2175/106143096x127785.
- Terryn, I.C.C., Rusei, A.C., Stamate, M., Lazar, I., 2016. Eco-innovative technologies for mitigating gaseous emissions from wastewater collection systems, *Environ. Eng. Manag. J.*, 15(3): 613-625, doi:
- Thiel, K., 2004. Old dogma, new tricks - 21st century phage therapy, *Nat. Biotechnol.*, 22(1): 31-36, doi: 10.1038/nbt0104-31.
- Til, H.P., Falke, H.E., Prinsen, M.K., Willems, M.I., 1997. Acute and subacute toxicity of tyramine, spermidine, spermine, putrescine and cadaverine in rats, *Food Chem. Toxicol.*, 35(3): 337-348, doi: 10.1016/S0278-6915(97)00121-X.
- Tu, X., Xu, M., Li, J., Li, E., Feng, R., Zhao, G., Huang, S., Guo, J., 2019. Enhancement of using combined packing materials on the removal of mixed sulfur compounds in a biotrickling filter and analysis of microbial communities, *BMC Biotechnol.*, 19(1): 52, doi: 10.1186/s12896-019-0540-8.
- Van Amstel, A., 2012. Methane. A review, *J. Integr. Environ. Sci.*, 95-30, doi: 10.1080/1943815x.2012.694892.
- van Gemert, L.J., 2011. Odour thresholds: Compilation odour threshold values in air, water and other média. Oliemans Punter & Partners BV, Utrecht (The Netherlands), pp. 486, ISBN:
- Venkata Mohan, S., Srikanth, S., Veer Raghuvulu, S., Mohanakrishna, G., Kiran Kumar, A., Sarma, P.N., 2009. Evaluation of the potential of various aquatic eco-systems in harnessing bioelectricity through benthic fuel cell: Effect of electrode assembly and water characteristics, *Bioresour. Technol.*, 100(7): 2240-2246, doi:
- Vijay, K., Murmu, M., Deo, S.V., 2017. Bacteria based self healing concrete - A review, *Constr. Build. Mater.*, 1521008-1014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.040.
- Vincent, M., Duval, R.E., Hartemann, P., Engels-Deutsch, M., 2018. Contact killing and antimicrobial properties of copper, *J. Appl. Microbiol.*, 124(5): 1032-1046, doi: 10.1111/jam.13681.
- Wallace, J.L., Ianaro, A., Flannigan, K.L., Cirino, G., 2015. Gaseous mediators in resolution of inflammation, *Semin. Immunol.*, 27(3): 227-233, doi: 10.1016/j.smim.2015.05.004.
- Wang, H.M., Ren, Z.Y.J., 2013. A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology, *Biotechnol. Adv.*, 31(8): 1796-1807, doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.10.001.
- Wang, X., Cai, Z., Zhou, Q.X., Zhang, Z.N., Chen, C.H., 2012. Bioelectrochemical stimulation of petroleum hydrocarbon degradation in saline soil using U-tube microbial fuel cells, *Biotechnol. Bioeng.*, 109(2): 426-433, doi: 10.1002/bit.23351.
- Wang, X.N., Sun, G.X., Li, X.M., Clarke, T.A., Zhu, Y.G., 2018. Electron shuttle-mediated microbial Fe(III) reduction under alkaline conditions, *J. Soils Sediments*, 18(1): 159-168, doi: 10.1007/s11368-017-1736-y.
- Wang, Y., Lin, H., Ding, L., Hu, B., 2020. Low-voltage electrochemical treatment to precipitate sulfide during anaerobic digestion of beet sugar wastewater, *Sci. Total. Environ.*, 747141243, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141243.
- Weinbauer, M.G., 2004. Ecology of prokaryotic viruses, *Fems Microbiol. Rev.*, 28(2): 127-181, doi: 10.1016/j.femsre.2003.08.001.
- Wells, T., Melchers, R.E., Bond, P., 2009. Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers., in: Freedman, R. (Ed.). Australasian Corrosion Association Inc Coffs Harbour, Australia, pp. 345-356.
- WERF, 2007. Minimization of odors and corrosion in collection systems, phase I. . Water Environment Research Foundation, Alexandria (VA).
- WERF, 2010. Evaluation of Greenhouse Gas Emissions from Septic Systems. Water Environment Research Foundation, London (UK), p. 134.
- Williams, K.H., Nevin, K.P., Franks, A., Englert, A., Long, P.E., Lovley, D.R., 2010. Electrode-based approach for monitoring in situ microbial activity during subsurface bioremediation, *Environ. Sci. Technol.*, 44(1): 47-54, doi: 10.1021/es9017464.
- Wrage, N., Velthof, G.L., van Beusichem, M.L., Oenema, O., 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide, *Soil Biol.*

- Biochem.*, 33(12-13): 1723-1732, doi: 10.1016/s0038-0717(01)00096-7.
- Wu, B., Liu, F., Fang, W., Yang, T., Chen, G.-H., He, Z., Wang, S., 2021. Microbial sulfur metabolism and environmental implications, *Sci. Total. Environ.*, 778: 146085, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146085.
- Xia, X., Gao, Y., 2021. Methane from microbial hydrogenolysis of sediment organic matter before the Great Oxidation Event, *Nat. Commun.*, 12(1): 5032, doi: 10.1038/s41467-021-25336-6.
- Xiao, Y., Zhao, F., 2017. Electrochemical roles of extracellular polymeric substances in biofilms, *Curr. Opin. Electrochem.*, 4(1): 206-211, doi: 10.1016/j.coelec.2017.09.016.
- Yan, X., Anguille, S., Bendahan, M., Moulin, P., 2019. Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review, *Sep. Purif. Technol.*, 222: 230-253, doi: 10.1016/j.seppur.2019.03.103.
- Yan, Z.S., He, Y.H., Cai, H.Y., Van Nostrand, J.D., He, Z.L., Zhou, J.Z., Krumholz, L.R., Jiang, H.L., 2017. Interconnection of key microbial functional genes for enhanced benzo[a]pyrene biodegradation in sediments by microbial electrochemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 51(15): 8519-8529, doi: 10.1021/acs.est.7b00209.
- Yang, C., de Falco, G., Florent, M., Fan, H.L., Liang, M.S., Bandosz, T.J., 2021. The effect of ZnFe₂O₄/activated carbon adsorbent photocatalytic activity on gas-phase desulfurization, *Chem. Eng. J.*, 423, doi: 10.1016/j.cej.2021.130255.
- Yang, Z., Zhu, D.Z., Yu, T., Edwini-Bonsu, S., Shypanski, A., Liu, Y., 2020. Case study of H₂S release and transport in a trunk sewer with drops, *Water Sci. Technol.*, 82(11): 2271-2281, doi: 10.2166/wst.2020.475.
- Yuan, Y., Zhou, S.G., Zhuang, L., 2010. A new approach to in situ sediment remediation based on air-cathode microbial fuel cells, *J. Soils Sediments*, 10(7): 1427-1433, doi: 10.1007/s11368-010-0276-5.
- Zahnle, K., Schaefer, L., Fegley, B., 2010. Earth's earliest atmospheres, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.*, 2(10): a004895-a004895, doi: 10.1101/cshperspect.a004895.
- Zhang, F., Ge, Z., Grimaud, J., Hurst, J., He, Z., 2013. Long-term performance of liter-scale microbial fuel cells treating primary effluent installed in a municipal wastewater treatment facility, *Environ. Sci. Technol.*, 47(9): 4941-4948, doi: 10.1021/es400631r.
- Zhang, G., Gu, T., Zhou, Y., Zhu, D.Z., Zhang, Y., 2022. Effects of intermittent chemical dosing on volatile sulfur compounds in sewer headspace, *Environ. Eng. Res.*, 27(3): 210091-210090, doi: 10.4491/eer.2021.091.
- Zhang, J., Cai, Z., Zhu, T., 2011. N₂O production pathways in the subtropical acid forest soils in China, *Environ. Res.*, 111(5): 643-649, doi: 10.1016/j.envres.2011.04.005.
- Zhang, L., De Schryver, P., De Gussemme, B., De Muynck, W., Boon, N., Verstraete, W., 2008. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review, *Water Res.*, 42(1-2): 1-12, doi: 10.1016/j.watres.2007.07.013.
- Zhang, L.H., Verstraete, W., Mendoza, M.D., Lu, Z.H., Liu, Y.D., Huang, G.T., Cai, L.K., 2016a. Decrease of dissolved sulfide in sewage by powdered natural magnetite and hematite, *Sci. Total. Environ.*, 573: 1070-1078, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.206.
- Zhang, L.S., Keller, J., Yuan, Z.G., 2009. Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing, *Water Res.*, 43(17): 4123-4132, doi: 10.1016/j.watres.2009.06.013.
- Zhang, R.-C., Chen, C., Shao, B., Wang, W., Xu, X.-J., Zhou, X., Xiang, Y.-N., Zhao, L., Lee, D.-J., Ren, N.-Q., 2020. Heterotrophic sulfide-oxidizing nitrate-reducing bacteria enables the high performance of integrated autotrophic-heterotrophic denitrification (IAHD) process under high sulfide loading, *Water Res.*, 178: 115848, doi: 10.1016/j.watres.2020.115848.
- Zhang, X., Tu, Z., Li, H., Huang, K., Hu, X., Wu, Y., MacFarlane, D.R., 2017. Selective separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 543: 282-287, doi: 10.1016/j.memsci.2017.08.033.
- Zhang, Z., Wang, J., Li, W., Wang, M., Qiao, W., Long, D., Ling, L., 2016b. Millimeter-sized mesoporous carbon spheres for highly efficient catalytic oxidation of hydrogen sulfide at room temperature, *Carbon*, 96: 608-615, doi: 10.1016/j.carbon.2015.10.001.
- Zhang, Z.H., Yuan, Y., Fang, Y.J., Liang, L.H., Ding, H.C., Jin, L.T., 2007. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand, *Talanta*, 73(3): 523-528, doi: 10.1016/j.talanta.2007.04.011.
- Zheng, Y., Li, X., Dutta, P.K., 2012. Exploitation of unique properties of zeolites in the development of gas sensors, *Sensors*, 12(4): 5170-5194, doi: 10.3390/s120405170.
- Zhou, C., Miao, T., Jiang, L., Zhang, H., Zhang, Y., Zhang, X., 2021. Conditions that promote the formation of black bloom in aquatic microcosms and its effects on sediment bacteria related to iron and sulfur cycling, *Sci. Total. Environ.*, 75110, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141869.
- Zhu, G.B., Jetten, M.S.M., Kuschik, P., Ettwig, K.F., Yin, C.Q., 2010. Potential roles of anaerobic ammonium and methane oxidation in the nitrogen cycle of wetland ecosystems, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 86(4): 1043-1055, doi: 10.1007/s00253-010-2451-4.
- Zhu, L.H., Chen, Y., Wu, Y.H., Li, X.R., Tang, H.Q., 2006. A surface-fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical

oxygen demand, *Anal. Chim. Acta*, 571(2): 242-247, doi: 10.1016/j.aca.2006.04.073.

Zhu, R.B., Ma, D.W., Ding, W., Bai, B., Liu, Y.S., Sun, J.J., 2011. Occurrence of matrix-bound phosphine in polar ornithogenic tundra ecosystems: Effects of alkaline phosphatase activity and environmental variables, *Sci Total Environ.*, 409(19): 3789-3800, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.06.034.

Zuo, Z., Song, Y., Ren, D., Li, H., Gao, Y., Yuan, Z., Huang, X., Zheng, M., Liu, Y., 2020. Control sulfide and methane production in sewers based on free ammonia inactivation, *Environ. Int.*, 143: 105928, doi: 10.1016/j.envint.2020.105928.



Centre Lyon-Grenoble Auvergne-Rhône-Alpes

5, rue de la Doua – CS 20244

69625 Villeurbanne Cedex - France

Rejoignez-nous sur :



<https://www.inrae.fr/centres/lyon-grenoble-auvergne-rhone-alpes>