

Étude expérimentale et modélisation de la digestion anaérobie des matières organiques résiduelles dans des conditions hyperthermophiles

Par

Wassila ARRAS

THÈSE PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION
DU DOCTORAT EN GÉNIE
Ph. D.

MONTREAL, LE 6 OCTOBRE 2017

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Wassila Arras, 2017



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

THÈSE A ÉTÉ SOUMISE

AU JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert Hausler, directeur de thèse
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Daniel Rousse, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Frédéric Monette, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Michel Perrier, examinateur externe
Département de génie chimique à l'École polytechnique de Montréal

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 05 SEPTEMBRE 2017

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement les membres du jury pour leur disponibilité et leurs précieux commentaires.

J'aimerais remercier le Professeur Robert Hausler; il a su me faire confiance et me donner de nombreux degrés de liberté tout en me venant en aide lorsqu'il le jugeait nécessaire.

Un grand remerciement au Dr P.M.P, à qui je suis énormément reconnaissante pour son effort et son dévouement. Ses connaissances, ses orientations et suggestions ont été fondamentales pour l'achèvement de cette thèse. Sans son support, ce doctorat n'aurait probablement jamais vu le jour.

Merci au Dr Serge Guiot, car il a accepté de me prendre sous son aile, il m'a accueilli dans son groupe de recherche au sein du Conseil National de Recherches Canada, et mis à ma disposition le matériel nécessaire pour la réalisation de mon projet.

Je tiens également à souligner toute ma gratitude envers le Dr Jalal Hawari pour ses nombreux conseils qui m'ont permis de relever d'un cran la qualité de mon travail. Aussi, un grand merci à mes ami(e)s Zohra, Toufik et en particulier Didac.

Merci à ma très chère mère. Pour tout ce que tu représentes pour moi, je te dédie cette thèse maman. Tu as cru en moi et tu m'as apporté un support précieux tout le long de mes études. Je souhaite aussi exprimer toute ma gratitude envers mes sœurs et mon petit frère. Merci pour votre soutien continu et inconditionnel.

Pour terminer, aucun mot ne peut exprimer toute la gratitude envers mon époux qui a su m'épauler tout au long de cette aventure. Noé, merci d'avoir accepté mes absences, d'avoir fait autant de sacrifices. Ma petite princesse Leila, tu m'as été une source inestimable d'inspiration et de motivation.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DE LA DIGESTION ANAÉROBIE DE MATIÈRES ORGANIQUES RÉSIDUELLES DANS DES CONDITIONS HYPERTHERMOPHILES

Wassila ARRAS

RÉSUMÉ

L'effet de la température sur la formation d'acides pendant la fermentation des résidus solides municipaux est étudié en premier lieu (étape acidogène). La performance d'un lot de six réacteurs anaérobies est évaluée en utilisant trois sources d'inoculum différentes : inoculum anaérobie mésophile issue du traitement des boues de station d'épuration des eaux usées; inoculum anaérobie thermophile provenant du traitement des résidus de farine d'une usine agroalimentaire; et un troisième inoculum anaérobie hyperthermophile provenant d'un réacteur traitant des algues. Les réacteurs ont été portés à leur température d'origine et à 70°C. Les résultats ont montré qu'une phase de latence d'une journée est observée à 35°C et 55°C, à la différence de 70°C, où la solubilisation commence dès le premier jour. Par ailleurs, l'hydrolyse de la matière organique atteint une efficacité de 40 % à 70°C, en présence d'inoculum thermophile. Le suivi de la phase acidogénèse a montré une variation dans la composition des composés organiques à chaque température. L'acide acétique est retrouvé en forte concentration à 35°C (10 000 mg DCO/L), l'acide butyrique est produit à 35°C et 55°C (3800 mg DCO/L et 5000 mg DCO/L respectivement). En outre, une proportion importante d'acide lactique est observée seulement à 70°C avec l'inoculum thermophile (7000 mg DCO/L) à un pH de 5, suivi de la formation de l'éthanol (4000 mg DCO/L) et finalement l'acide formique (700 mg DCO/L) à un pH de 6. Par ailleurs, le taux de fermentation maximal est trois fois plus élevé à 70°C qu'à 55°C (22 800 mg DCO/L.J contre 6800 mg DCO/L.J).

En deuxième lieu, un modèle acidogénèse hyperthermophile (HAM) a été développée pour prédire les composés organiques de la fermentation des résidus alimentaires en discontinu à 70°C. Les paramètres du modèle ont été estimés en utilisant des données expérimentales obtenues à partir du réacteur discontinu anaérobie. Le modèle a été validé en utilisant des données provenant d'un réacteur discontinu où le taux de charge organique est augmenté. Le modèle a ensuite été testé en utilisant les données d'un réacteur discontinu à 35°C. Les résultats expérimentaux montrent un bon accord avec la prédiction du modèle, ce qui indique que le modèle peut simuler avec précision la génération d'acides organiques à 70°C et 35°C.

Enfin, le modèle HAM a été couplé au modèle de Digestion Anaérobie Modèle N1 (ADM1) pour simuler la production de CH₄ à partir d'une acidogénèse hyperthromophile ou mésophile. Les résultats ont montré un débit égal à 1600 Nm³ /J à 70°C et 1850 Nm³ / J à 35°C.

Mots-clés : digestion anaérobie, conditions hyperthermophiles, matière résiduelle municipale, acides organiques, modèle dynamique, phase acidogène, model de digestion anaérobie N1 (ADM1).

EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING ANAEROBIC DIGESTION OF ORGANIC WASTE IN HYPER THERMOPHILIC CONDITIONS

Wassila ARRAS

ABSTRACT

The effect of temperature on acid formation during fermentation of municipal solid waste MSW is investigated firstly (acidogenic step). The performance of six batch anaerobic reactors is evaluated using three different inoculum sources: mesophilic anaerobic sludge from a biosolids digester of a municipal wastewater treatment plant (HS); thermophilic anaerobic sludge treating flour residues from an agro-food industry (AD) and an anaerobic hyperthermophilic sludge treating microalgae (HT). The reactors are brought to their temperature of origin and at 70°C. The results show that a one day latent phase is observed at 35°C and 55°C unlike at 70°C where solubilisation begins from day one. Moreover, The hydrolysis of the organic matter reaches an efficiency of 40% at 70°C., in the presence of inoculum. The tracking of the acidogenic phase shows a variation in the composition of the organic acids at each temperature. Acetic acid is found in high concentrations at 35°C (10 000 mg COD / L), butyric acid is produced at 35°C and 55°C (3800 mg COD / L and 5000 mg COD / L respectively). In addition, a large proportion of lactic acid is observed only at 70°C. (7000 mg COD / L) at a pH of 5 followed by the formation of ethanol (4000 mg COD / L) and finally the acid (700 mg COD / L) at a pH of 6. On the other hand, the maximum fermentation rate is three times higher at 70°C than at 55°C (22800 mg COD / LJ compared to 6800 mg COD / LJ).

Secondly, a Hyperthermophilic Acidogenesis Model (HAM) is developed to predict the organic compounds of the fermentation of food residues discontinuously at 70°C. The model parameters are estimated using experimental data obtained from the anaerobic batch reactor. The model is validated using data from a discontinuous reactor where the organic loading rate is increased. The model is then tested using data from a batch reactor at 35°C. The experimental results show good agreement with model prediction, indicating that the model can accurately simulate the generation of organic acids at 70°C and 35°C.

Finally, the HAM model is coupled to the Anaerobic Digestion Model N1 model (ADM1) to simulate the production of CH₄ from hyperthromophilic or mesophilic acidogenesis, the results give a flow rate equal to 1600 Nm³ /J at 70°C and 1850 Nm³ /J at 35°C.

Keywords: Anaerobic digestion, hyperthermophilic conditions, municipal solid waste, organic acids, dynamic modelling, acidogenesis, Anaerobic Digestion Model N1 (ADM1).

TABLE DES MATIÈRES

Page

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 PROBLÉMATIQUE ET MISE EN CONTEXTE	3
1.1 Problématique	3
1.2 Hypothèses de recherche.....	6
1.3 Objectifs.....	6
CHAPITRE 2 ÉTAT DES CONNAISSANCES	7
2.1 Déchets solides municipaux.....	7
2.1.1 Définition des déchets solides municipaux.....	7
2.1.2 Déchets organiques et déchets inorganiques.....	8
2.2 Digestion anaérobie	8
2.2.1 Principe de la digestion anaérobie	9
2.2.2 Aspects stœchiométriques.....	12
2.2.3 Classification des principales technologies de digestion anaérobie	13
2.2.4 Paramètres influençant la digestion anaérobie.....	16
2.2.5 Sous-produits de la méthanisation	20
2.3 Modélisation de la digestion anaérobie.....	22
2.3.1 Modèle cinétique de la biométhanisation	22
2.3.2 Modèle biologique de la méthanisation	22
2.3.3 Description du modèle ADM1	24
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE ET PROCESSUS EXPÉRIMENTAL	27
3.1 Procédures expérimentales.....	27
3.2 Procédures analytiques et calculs.....	31
3.3 Procédures numériques	34
CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION	35
4.1 Evolution du pH.....	35
4.2 Évolution de la phase hydrolyse	39
4.3 Évolution de la phase acidogénèse	43
4.3.1 Les composés organiques	43
4.3.2 Composition du biogaz	49
CHAPITRE 5 MODÉLISATION DE L'ÉTAPE ACIDOGÉNESE.....	53
5.1 Développement du modèle	53

5.1.1	Hypothèses du modèle	54
5.1.2	Modèle cinétique.....	54
5.1.3	Estimation des paramètres du modèle.....	56
5.2	Résultats de la modélisation.....	58
5.2.1	Modélisation de la formation des composés organiques	58
5.2.2	Validation du modèle.....	60
5.3	Application du modèle aux conditions mésophiles	61
5.3.1	Estimation des paramètres à 35°C	61
5.3.2	Résultat de la simulation dans les conditions mésophiles	62
5.4	Modélisation de la digestion anaérobie en deux étapes	62
5.4.1	Hypothèses de travail.....	64
5.4.2	Résultats de la simulation	65
CHAPITRE 6 DISCUSSION		67
6.1	Production de composés organiques.....	67
6.2	Production de méthane et consommation d'énergie	69
6.3	Avantages environnementaux, sociaux et économiques du projet	72
6.4	Contribution à l'avancement des connaissances et perspectives de recherche.....	74
CONCLUSION.....		77
ANNEXE I PRÉSENTATION DE LA MATRICE DE PETERSEN		79
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		81

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1 Potentiel méthanogène des déchets	21
Tableau 3.1 Caractéristiques de la matière organique et des inocula	29
Tableau 3.2 Température de fonctionnement des réacteurs.....	31
Tableau 3.3 Valeur théorique de la DCOeq des composés organiques, alcool et biogaz.....	33
Tableau 5.1 Demi-réactions utilisées pour la stœchiométrie	57
Tableau 5.2 Valeurs des paramètres cinétiques estimés à 70°C	58
Tableau 5.3 Coefficients de corrélation entre les concentrations mesurées et prédites.....	60
Tableau 5.4 Mesures statistiques de la corrélation entre les valeurs mesurées et prédites.....	61
Tableau 5.5 Valeurs des paramètres cinétiques estimés à 35°C	61

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 2.1 Principales étapes de la digestion anaérobie	10
Figure 2.2 Vu d'ensemble de la technologie de méthanisation.....	13
Figure 2.3 Conception d'un réacteur à deux étapes	16
Figure 2.4 Taux de croissance des méthanogènes en fonction de la température	17
Figure 2.5 Structure du modèle ADM1(Batstone et al., 2002).....	25
Figure 3.1 Composition du substrat.....	28
Figure 3.2 Dispositif expérimental	30
Figure 4.1 Évolution du pH dans le réacteur en présence de matière organique en absence d'inoculum à 70°C	36
Figure 4.2 Évolution du pH dans le réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile à 70°C.....	36
Figure 4.3 Évolution du pH dans le réacteur en présence d'inoculum mésophile à 35 et 70°C.....	37
Figure 4.4 Évolution du pH dans le réacteur en présence d'inoculum thermophile à 55°C et 70°C.....	38
Figure 4.5 Degré de solubilisation de la matière particulaire dans le réacteur en absence d'inoculum à 70°C	39
Figure 4.6 Degré de liquéfaction de la matière particulaire dans le réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile à 70°C.....	40
Figure 4.7 Degré de solubilisation de la matière particulaire en présence d'inoculum mésophile à 35°C et 70°C	41
Figure 4.8 Degré de solubilisation de la matière particulaire dans le réacteur en présence d'inoculum thermophile à 55°C et 70°C.....	42
Figure 4.9 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en absence d'inoculum à 70°C.....	44
Figure 4.10 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile à 70°C	45

Figure 4.11 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en présence d'inoculum mésophile à 35°C et 70°C	46
Figure 4.12 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en présence d'inoculum thermophile à 55°C et 70°C	48
Figure 4.13 Production cumulée de biogaz dans le réacteur en présence d'inoculum mésophile à 35°C et 70°C	50
Figure 4.14 Accumulation du biogaz dans le réacteur AD à 55°C et 70°C.....	51
Figure 5.1 Résultats expérimentaux et simulés de la consommation du substrat (A), de la formation de l'AA (B), de la formation de l'LA (C), de la formation du FA (D) et la formation de l'EOH (E) à 70°C	59
Figure 5.2 Résultats de l'expérimentation et la validation de la consommation du substrat (A), de la formation de l'AA (B), de la formation de l'LA (C), de la formation du FA (D) et la formation de l'EOH (E) à 70°C	60
Figure 5.3 Résultats expérimentaux et simulés de la consommation du substrat (A), de la formation de l'AA (B) et de la formation du BA (C) 35°C	62
Figure 5.4 Digestion anaérobie en deux étapes avec acidogenèse à 35°C (A) et à 70°C (B)..	63
Figure 5.5 Production du CH ₄ avec une acidogenèse à 35°C et à 70°C	65
Figure 6.1 Bilan énergétique annuel de la digestion anaérobie en deux étapes.....	71

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AD	Boue anaérobie thermophile
ADM1	Anaerobic digestion model No1
AGVs	Acides gras volatiles
DA	Digestion anaérobie
DCOs	Demande chimique en oxygène soluble
DCOt	Demande chimique en oxygène totale
GDCOeq	Équivalent de demande chimique en oxygène pour les gaz
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
TSH	Temps de séjour hydraulique
HT	Boue anaérobie hyperthermophile
LET	Lieu d'enfouissement technique
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs (Québec)
MO	Matière organique
OM	Ordures ménagères
PCB	Polychlorobiphenyle
SH	Boue anaérobie mésophile
TS	Solides totaux
TSS	Solides totaux en suspension
VS	Solide volatile
VSS	Matière volatile en suspension

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

°C	Degré Celsius
$\mu_{\max}$	Taux de croissance maximum [1/Jour]
AA	Concentration acide acétique [mg/L]
B	Concentration des microorganismes [mg/L]
BA	Concentration d'acide butyrique [mg/L]
D	Taux de dilution [1/Jour]
EOH	Concentration d'éthanol [mg/L]
F/M	Substrat / microorganisms [g/g]
FA	Concentration acide formique [mg/L]
g VS/L.J	Gramme de solide volatile par litre et par jour
Kd	Taux de mortalité des bactéries [1/Jour]
Ks	Constante de demi-vitesse de Monod [mg-S/L]
LA	Concentration d'acide lactique [mg/L]
Min	Minutes
pH	Potential hydrogène
tpm	Tours par minute
S	Concentration du substrat [mg/L]
X	Concentration de la biomasse [mg VSS/L]
Y_{AA}	Coefficient de rendement de l'acide l'acétique [mg-AA/mg-S]
Y_{BA}	Coefficient de rendement de l'acide butyrique [mg-BA/mg-S]

Y_{EOH}	Coefficient de rendement de l'éthanol [mg-EOH /mg-S]
Y_{FA}	Coefficient de rendement de l'acide formique [mg-FA/mg-S]
$y_{i,j} \text{ exp}$	Valeur normalisée de la sortie expérimentale à l'instant t
$Y_{i,j} \text{ sim}$	Valeur normalisée de la sortie du model à l'instant t
Y_{LA}	Coefficient de rendement du lactique [mg-LA/mg-S]
Y_{X}	Coefficient de rendement de la biomasse [mg-X/mg-S]

INTRODUCTION

À mesure que le monde tourne vers son avenir urbain, la quantité de déchets solides municipaux, l'un des sous-produits les plus importants d'un mode de vie urbain, augmente encore plus rapidement que le taux d'urbanisation. Selon la Banque Mondiale (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012), la population urbaine en 2012 était estimée à environ 3 milliards de personnes, générant ainsi 1.2 kg de déchet par personne et par jour (1.3 milliard de tonnes par an). Toujours selon la même référence, d'ici 2025, cette population atteindra 4.3 milliards de résidents urbains générant environ 1.42 kg de déchet par habitant et par jour (2.2 milliards de tonnes de déchets solides municipaux par an).

La composition de ces déchets est influencée par différents facteurs tels que la culture, le développement économique et le climat. Généralement, les déchets municipaux sont classés en produits organiques et produits inorganiques. Au cours des dernières années, une attention particulière a été accordée à la gestion de la fraction organique du flux de déchets municipaux. La gestion de ce type de déchet reflète la nécessité d'aborder les déchets organiques d'une manière globale avec une sélection minutieuse et une application durable d'une technologie appropriée. La démarche doit prendre en compte les problèmes tels que les émissions globales de gaz à effet de serre (GES), le marché du travail et la planification de l'utilisation des terres. Cette prise de conscience a transformé le traitement de la matière organique en une donnée incontournable pour la survie de la planète. Un tel gisement a permis de mettre en place un grand nombre de filières de traitement, à savoir l'enfouissement technique, les procédés thermiques tels que l'incinération et les procédés biologiques comme la méthanisation.

La méthanisation, appelée aussi digestion anaérobie, est un phénomène naturel marqué par une succession de transformation de la matière organique grâce à des microorganismes distincts en absence d'oxygène (Maystre, 1994). Outre le fait de réduire les quantités des déchets, cette technologie apporte des solutions adaptées à la production d'énergies renouvelables ainsi qu'à la réduction des GES. Différentes configurations de réacteurs peuvent être adoptées en

digestion anaérobie. Selon l'origine de la matière et selon le résultat souhaité à la fin de la digestion, le substrat peut être digérée dans un procédé à voie humide ou à voie sèche, en continu ou en discontinu, dans de basse ou de haute température, en une ou deux étapes (Amarante, 2010; Ostrem, 2004). Il est important de revoir les techniques d'optimisation et suggérer les domaines où des améliorations pourraient être apportées, notamment les conditions d'opération à l'intérieur du digesteur (Moletta, 1989). L'un des paramètres les plus importants, est la température. En effet, les conditions hyperthermophiles (70°C) fournissent de meilleures performances en raison de la capacité de dissoudre les solides organiques non biodégradables. De plus, la digestion hyperthermophile permet une meilleure destruction des pathogènes (de La Farge, 1995).

Ce travail de recherche vise à apporter une contribution aux connaissances des milieux de la digestion anaérobie des déchets organiques en conditions de hautes températures. Pour ce faire, le premier chapitre présente le projet par rapport à l'ensemble des travaux déjà effectués afin de situer la problématique, ainsi que les hypothèses de recherche et les objectifs du projet. Le deuxième chapitre présente une revue de la littérature consacrée à la digestion anaérobie, il décrit le principe et les paramètres influençant le procédé de biométhanisation, les principales technologies ainsi que les modèles mathématiques existant dans ce domaine. Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale et numérique utilisée pour l'atteinte des objectifs. Le quatrième chapitre porte sur la présentation des résultats obtenus lors de l'expérimentation. Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des étapes de développement d'un nouveau modèle biologique adapté à la modélisation de la phase acidogénèse dans des conditions hyperthermophiles. Le sixième chapitre aborde une discussion sur les travaux; il détaille les différentes possibilités qu'offre une fermentation acidogène en conditions hyperthermophiles ainsi que les avantages environnementaux, sociaux et économiques du projet et enfin, la contribution de la thèse à l'avancement des connaissances ainsi que les perspectives de recherches reliés au projet. Le mémoire se termine avec une conclusion générale sur le projet de recherche.

CHAPITRE 1

PROBLÉMATIQUE ET MISE EN CONTEXTE

1.1 Problématique

Dans les systèmes de traitement anaérobie en discontinu (batch), le digesteur est alimenté au début avec le substrat et scellé pendant toute la période de transformation. Les réactions de fermentations se déroulent séquentiellement et lorsque la production du biogaz chute ou devient nulle, le réacteur est vidé et un nouveau lot y est introduit. (Amarante, 2010; de La Farge, 1995; Donoso-Bravo et al., 2011). Ce mode de traitement présente le même principe qu'un lieu d'enfouissement sauf qu'il possède un rendement plus élevé. Il est de plus en plus utilisé pour le traitement des déchets organiques municipaux. Il présente l'avantage d'avoir une conception simple, d'être peu coûteux et robuste (présence d'objets encombrants) avec une faible consommation d'eau (Amarante, 2010; Bouix, 2011). Cependant, l'inconvénient de ce type de réacteur est la coexistence de toutes les bactéries dans le même volume. Cela nécessite alors le maintien d'un environnement acceptable pour tous. Un pH neutre assure le développement et la survie des bactéries méthanogènes, mais il empêche le développement des bactéries acidogènes. Un pH acide dans lequel les bactéries acidogènes croissent s'avère quant à lui fatal pour les méthanogènes (Bouallagui et al., 2005; Veeken et Hamelers, 1999).

La performance du réacteur discontinu peut être améliorée en opérant en deux étapes (Mata-Alvarez, Macé et Llabrés, 2000). Le système à deux étapes sépare physiquement les populations bactériennes dans deux réservoirs distincts, où l'hydrolyse et l'acidogénèse se déroulent dans le premier réservoir et l'acétogénèse et la méthanogénèse dans le second réservoir, chacun avec les conditions environnementales favorables aux bactéries présentes. L'un des paramètres qui influence ces conditions est la température (Mata-Alvarez, 2003; Ostrem, 2004). En effet, la température a une grande influence sur la croissance des microorganismes, la composition de la biomasse, la vitesse et le taux de solubilisation de la

matière particulaire, et la concentration et la composition des produits tels que les composés organiques et le méthane issus de chaque étape de la fermentation (Damien, 2004; Lee, Hidaka et Tsuno, 2009).

Peu de travaux sont disponibles dans la littérature relatives à l'effet de la températures élevées sur le processus de méthanisation (Forster-Carneiro, Perez et Romero, 2008). Certains travaux ont démontrés qu'il n'y avait pas de différence significative sur le rendement de la décomposition de la matière organique dans la plage de température de 20 à 40°C (Kumar et al., 2010). Toutefois, ce taux augmenterait à des températures thermophiles (Fongsatitkul, Elefsiniotis et Wareham, 2012; Guerrero et al., 1999), ce qui pourrait améliorer le rendement en biogaz et raccourcir la période de démarrage du réacteur sans augmentation significative de la consommation d'énergie pour le chauffage (Li, Park et Zhu, 2011). Cette constatation a été confirmée lors d'une étude où les performances de la codigestion anaérobie des matières organiques de cuisine et de boue dans des conditions thermophile et hyperthermophile ont été suivies. Encore une fois, les résultats ont démontrés que le processus de digestion hyperthermophile pourrait fournir une meilleure performance en raison de la capacité de solubiliser efficacement les matières solides non biodégradables (Lee et Rittmann, 2009; Lee, Hidaka et Tsuno, 2008; Wu et al., 2016). Selon ces travaux, un taux de dégradation d'environ 80 % de la matière volatiles entrantes serait atteint dans un procédé de digestion de la matière résiduelle municipale dans un réacteur à deux étapes à voie humide à une température de 65°C (Scherer et al., 2000). Cependant, quel est l'effet de la haute température sur la formation des composés organiques de la phase acidogénèse? Quels sont les acides produits lors d'une acidogénèse hyperthermophile ?

Afin d'améliorer la compréhension du système de la digestion anaérobie des déchets organiques municipaux et de prédire le comportement de ce système face à différentes conditions opérationnelles, la modélisation est apparue. La modélisation constitue un axe de recherche important puisqu'elle permet la détermination de certains paramètres cinétiques difficilement accessible par expérimentation. Elle permet aussi la prédiction des cinétiques de dégradation et de rendements et de bien comprendre l'effet de différents paramètres comme la charge organique et le temps de séjour (Rakotoniaina, 2012). Dans ce sens, différents modèles

mathématiques ont été développés (Ma et al., 2016). Certains prennent en compte une seule réaction (Donoso-Bravo, Pérez-Elvira et Fdz-Polanco, 2010), d'autres deux réactions (diphasiques) (Bernard et al., 2001; Kiely et al., 1997) et enfin des modèles plus complexes (Modèle de la digestion anaérobie No 1, ADM1) avec 19 réactions biochimiques (Batstone et al., 2002). Plusieurs modèles ont été développés, soit pour prédire le rendement en biogaz à partir de la fraction organique des déchets solides municipaux dans différentes conditions, tels que le modèle de Liu et al. (2008) ou encore le modèle de Igoni et al. (2016), soit pour la prédiction de la dégradation de la matière organique municipale, comme le modèle de Bollon et al. (2011) et le modèle de Nopharatana et al. (2007). D'autres modèles ont été présentés pour décrire par exemple le processus acidogène de la fraction fermentescible des eaux usées (Ruel et al., 2002), de la formation d'acide gras volatils à partir de la fermentation de fumier de bovins (Arudchelvam, Perinpanayagam et Nirmalakhandan, 2010) ou l'accumulation d'hydrogène et des acides gras volatils à partir du saccharose (Gadhamshetty et al., 2010). Néanmoins aucun modèle mathématique permettant de prédire la formation des composés organiques à partir de l'acidification des déchets de table en conditions hyperthermophiles n'est présenté dans la littérature.

D'après l'état de l'art, certains phénomènes tels que l'effet de la haute température sur la composition des produits de la phase hydrolyse et la modélisation de cette phase en condition hyperthermophile semblent à ce jour peu ou pas connus. Ce manque d'information fait en sorte que l'acidogenèse hyperthermophile constitue une approche inexplorée. Un travail plus approfondi de cette technique permettra de mettre au point des techniques plus adaptées au besoin de l'industrie et de prédire à l'avance le comportement de la population acidogène à l'intérieur du réacteur. Le présent travail de recherche permettra d'apporter des éléments de réponses quant à l'effet de la haute température sur la composition des produits de la première étape de la digestion anaérobie et la modélisation des processus mis en jeu.

1.2 Hypothèses de recherche

La première hypothèse découle du fait que la composition des produits de la phase acidogénèse dépend fortement de la température du milieu de digestion.

« Les conditions hyperthermophiles influent sur la composition des acides issus de la fermentation des déchets pendant la phase acidogénèse ».

La deuxième hypothèse résulte de l'importance d'avoir un modèle mathématique représentant la phase acidogénèse dans des conditions hyperthermophiles.

« Le modèle acidogénèse hyperthermophile HAM permet de prédire la concentration des composés organiques issus de l'acidification en conditions de haute température de la matière organique alimentaire soluble ».

1.3 Objectifs

Avec en arrière-plan des constats cités précédemment, une étude à échelle laboratoire d'un digesteur anaérobie discontinu traitant des matières organiques municipales ayant une forte teneur en matière sèche (20%) à une température hyperthermophiles a été menée. Les objectifs du présent travail de recherche s'articulent autour de deux axes :

- 1) l'étude de l'effet d'une haute température (70°C) sur la fermentation des déchets alimentaires (phase hydrolyse / acidogénèse) par voie sèche ;
- 2) la mise au point et l'application d'un nouveau modèle mathématique, adapté à la phase acidogénèse en conditions hyperthermophiles.

CHAPITRE 2

ÉTAT DES CONNAISSANCES

Le deuxième chapitre présente d'abord un état des connaissances sur les gisements des déchets solides municipaux en général et des déchets organiques en particulier. Il décrit par la suite le principe du traitement des déchets organiques par digestion anaérobie ainsi que les paramètres influençant ce procédé. Finalement les principales technologies ainsi que les modèles mathématiques existant dans le domaine de la méthanisation sont exposés.

2.1 Déchets solides municipaux

Les déchets sont depuis toujours un sous-produit de l'activité humaine et cela dans tous les aspects de la vie à savoir dans le travail, les loisirs et la consommation d'aliments. Il existe dans la littérature à peu près autant de définitions des déchets municipaux qu'il existe d'intervenants aux différents niveaux de leur gestion et traitement (Igoni et Harry, 2017).

2.1.1 Définition des déchets solides municipaux

Les déchets municipaux d'après les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE) sont collectés et traités par, ou pour les municipalités. Ils couvrent les ménages y compris les déchets volumineux, les déchets du commerce, les déchets de bureau, les déchets des institutions et les petites entreprises, les déchets des jardins et de balayage des rues et finalement le contenu des litières et le nettoyage des marchés. L'Organisation Panaméricaine de la Santé (OPS) quant à elle, définit les déchets municipaux comme étant des déchets solides ou semi solides générés dans les centres de population, y compris les déchets domestiques et commerciaux, ceux issus des petites industries et institutions ainsi que ceux issus du balayage des marchés et le nettoyage public. Finalement, le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du climat (GIEC) inclut dans les

déchets municipaux les déchets alimentaires; les déchets de jardin et de parc, le papier et le carton, le bois et les textiles, les couches jetables, le caoutchouc et le cuir, les plastiques, le métal; le verre; et autres comme les cendres, la saleté, la poussière, le sol et les déchets électroniques (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012).

2.1.2 Déchets organiques et déchets inorganiques

Les déchets sont généralement classés en produits organiques et inorganiques. Selon la banque mondiale (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012), la composition des déchets est classée selon les catégories suivantes : matière organique, papier, plastique, verre, métaux et autres. Ces catégories peuvent être affinées, mais ces six catégories sont généralement suffisantes pour la gestion générale des déchets solides. La fraction organique quant à elle comprend les résidus alimentaires ainsi que les résidus verts. Les résidus alimentaires contiennent une grande quantité de composés organiques. Ils sont caractérisés par une cinétique de décomposition rapide, impliquant des risques pour l'environnement et la santé humaine. Ils représentent également une grande source de valorisation (matière / énergie) par un traitement biologique, dont la digestion anaérobie (Juanga, Visvanathan et Trankler, 2007; Koch, Helmreich et Drewes, 2015)

2.2 Digestion anaérobie

La digestion anaérobie peut jouer un rôle stratégique dans l'élaboration des systèmes de gestion des déchets organiques, puisqu'elle est capable d'assurer le traitement de presque toutes les fractions biodégradables. La digestion anaérobie (DA) appelée aussi méthanisation est la transformation de la matière organique (MO) en biogaz composé principalement de méthane (CH_4) et de gaz carbonique (CO_2). Elle est réalisée en absence d'oxygène par une communauté microbienne complexe. La digestion anaérobie se produit naturellement dans les marais, les lacs, les intestins des animaux, de l'homme et de manière générale dans tous les écosystèmes où la matière organique se trouve en condition anaérobie. La méthanisation permet donc de transformer des matières organiques en énergie à travers la production d'un biogaz riche en méthane (De Gioannis et al., 2008). Elle permet ainsi d'agir sur notre environnement en étant

un outil de dépollution et cela en éliminant les volumes de déchets. De plus, elle peut contribuer à la production d'une énergie verte qui peut remplacer l'énergie fossile (Gherrou, 2010; Moletta, 2008; Rouez, 2008).

Les lieux d'enfouissement techniques (LET) appliquent déjà cette stratégie, mais leurs temps de stabilisation (de plusieurs dizaines d'années) laissent aujourd'hui la place à des traitements plus intensifs de la matière organique solide (Guendouz et al., 2010; Kamali et al., 2016). Toutes les matières organiques ont le potentiel de se décomposer en mode anaérobie si les conditions sont propices. Cependant, certaines matières organiques riches en lignine comme le bois prendront plus de temps. Les matières ayant le meilleur potentiel sont les matières putrescibles, comme les résidus de tables, les résidus de procédés agroalimentaires, l'herbe, et les boues municipales (Joshua, 2008; Ricard, 2010)

2.2.1 Principe de la digestion anaérobie

Le processus de digestion anaérobie est composé de trois grandes étapes qui sont menées à terme par différents groupes de microorganismes. Chacune de ces étapes produit des extrants qui deviendront des intrants pour les prochaines étapes, jusqu'à la formation du biogaz (Yong et al., 2015). Les différentes étapes microbiennes de la digestion anaérobie sont illustrées à la Figure 2.1.

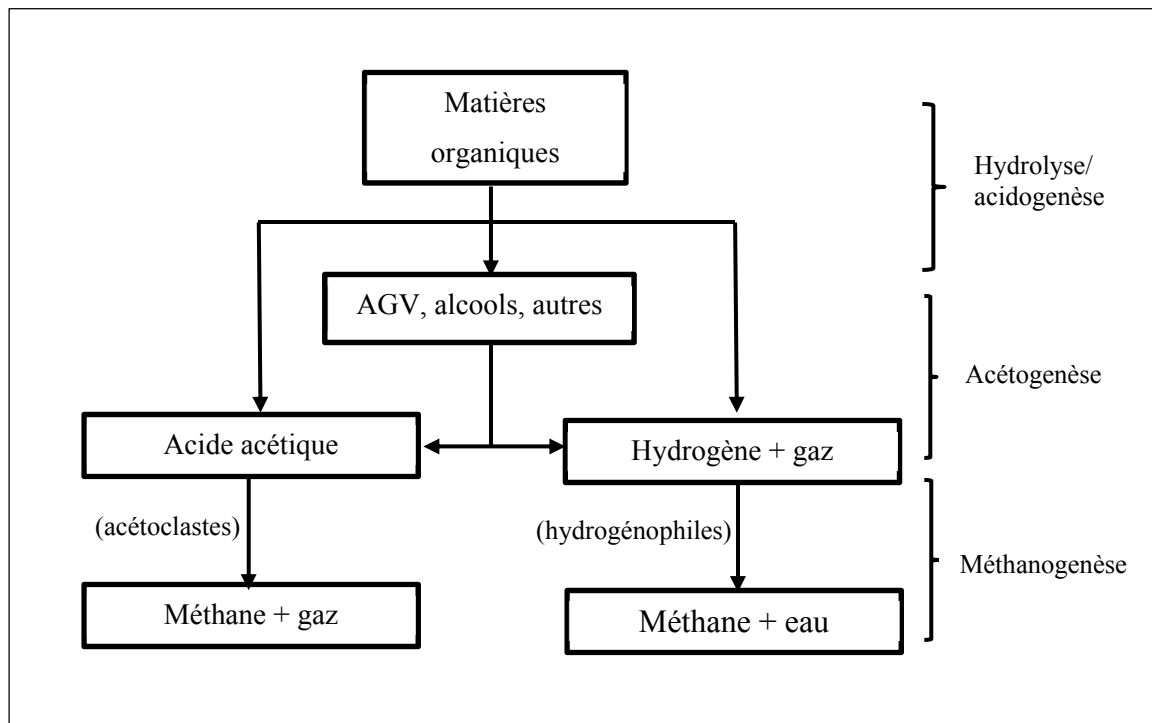
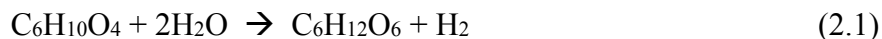


Figure 2.1 Principales étapes de la digestion anaérobie (Cresson et al., 2006)

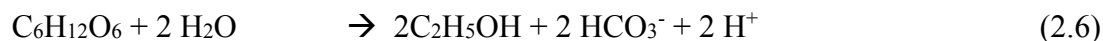
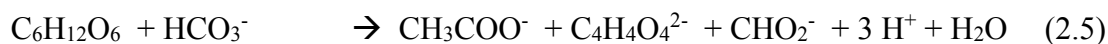
- L'hydrolyse et l'acidogénèse

La matière organique présente dans les résidus alimentaires se compose en général de carbohydrates (cellulose, l'hémicellulose, l'amidon, etc.), de protéines et de lipides (huiles et graisses). Durant les premières étapes de la méthanisation, les bactéries acidogènes produisent des enzymes extracellulaires qui décomposent ces substrats organiques complexes en monomères par hydrolyse. Cette transformation permet de rendre assimilable le substrat par les bactéries et facilite la pénétration des molécules à travers les parois des cellules (Lachance et al., 2010; Ostrem, 2004; Zaher et al., 2007). L'étape d'hydrolyse est considérée comme l'étape limitante dans le processus global de méthanisation des matières complexes par rapport aux autres étapes (Juanga, 2005; Mumme, Linke et Tolle, 2010). Les bactéries de la phase d'hydrolyse ont un métabolisme de type anaérobie strict ou facultatif (Moletta, 2011; Olivier, 2003).

Le mélange de matière organique résiduelle peut être représenté approximativement par la formule chimique $C_6H_{10}O_4$ et la réaction d'hydrolyse peut être écrite comme suit (Kothari et al., 2014b) :

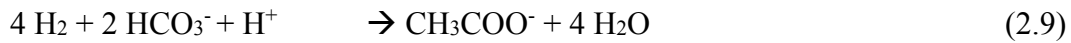
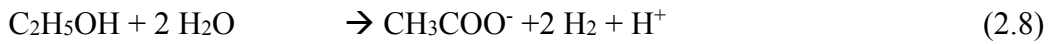
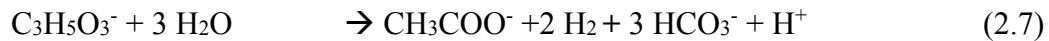


Par la suite, une dégradation des composés monomères en acides organiques, en alcools, en hydrogène et dioxyde de carbone par l'action de bactéries fermentatives acidogènes a lieu (Montero et al., 2008). Comme son nom le suggère, la phase acidogénèse se traduit donc souvent par une acidification du milieu (Horiuchi et al., 2002). Elle est généralement rapide en raison du fort taux de croissance des bactéries mises en jeu (Damien, 2004; Olivier, 2003). Les principaux produits issus de la dégradation des monosaccharides sont les suivants : l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide lactique, l'acide formique, les alcools (éthanol, méthanol), l'hydrogène et le dioxyde de carbone. Les réactions métaboliques de ces produits sont les suivantes (Moletta, 2011) :



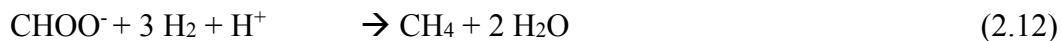
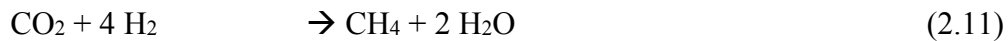
- L'acétogénèse

L'étape d'acétogénèse permet la transformation des acides issus de la phase d'acidogénèse en acétate, en hydrogène et en dioxyde de carbone, par l'action de différents groupes de bactéries. Il s'agit de bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène, et les bactéries homo-acétogènes (de La Farge, 1995) suivant les réactions suivantes (Moletta, 2011) :



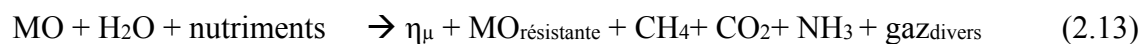
- La méthanogenèse

Cette étape représente la dernière phase de la méthanisation. Elle permet de transformer l'hydrogène, le dioxyde de carbone et l'acétate en méthane. Les bactéries impliquées dans ces réactions sont classées parmi les bactéries anaérobies strictes (Balet, 2004). Elles se divisent en deux populations bactériennes : les méthanogènes acétoclastiques utilisant les acétates pour produire du méthane, et les méthanogènes hydrogénoclastiques réduisant le dioxyde de carbone ou l'acide formique avec le dihydrogène (Liu et al., 2006). Les équations suivantes montrent la production du biogaz (Moletta, 2008):



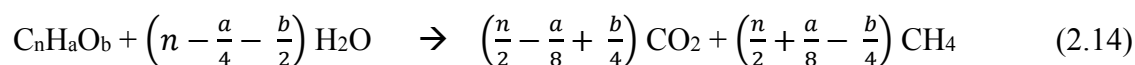
2.2.2 Aspects stœchiométriques

La dégradation de la matière organique dans des conditions anaérobies peut être schématisée d'une manière générale selon l'équation suivante (Tchobanoglous, Theisen et Vigil, 1993):



Les microorganismes (μ) transforment la MO en méthane, en gaz carbonique ainsi que différents gaz à l'état de trace (NH_3 , H_2S , CO). Une partie de la MO est utilisée pour la synthèse et la croissance de la biomasse (η_μ) et une autre partie reste sans dégradation ($\text{MO}_{\text{résistante}}$).

En considérant une dégradation complète (minéralisation) d'un composé organique de formule brute $C_nH_aO_b$, la quantité de biogaz produite en digestion anaérobie peut être exprimé suivant l'équation de Buswell (Shelton et Tiedje, 1984) :



À partir de cette équation bilan et en connaissant la composition élémentaire du composé organique, il est possible de déterminer la stœchiométrie maximale de la réaction.

2.2.3 Classification des principales technologies de digestion anaérobie

Il existe sur le marché une grande variété de procédés et de type de digesteur. Le choix de la technologie doit prendre en considération plusieurs paramètres, tels que la capacité nécessaire, la composition de la matière à traiter et l'utilisation du produit final. Cependant, presque toutes les stations de traitement comprennent un pré et un post traitement comme l'illustre la Figure 2.2.

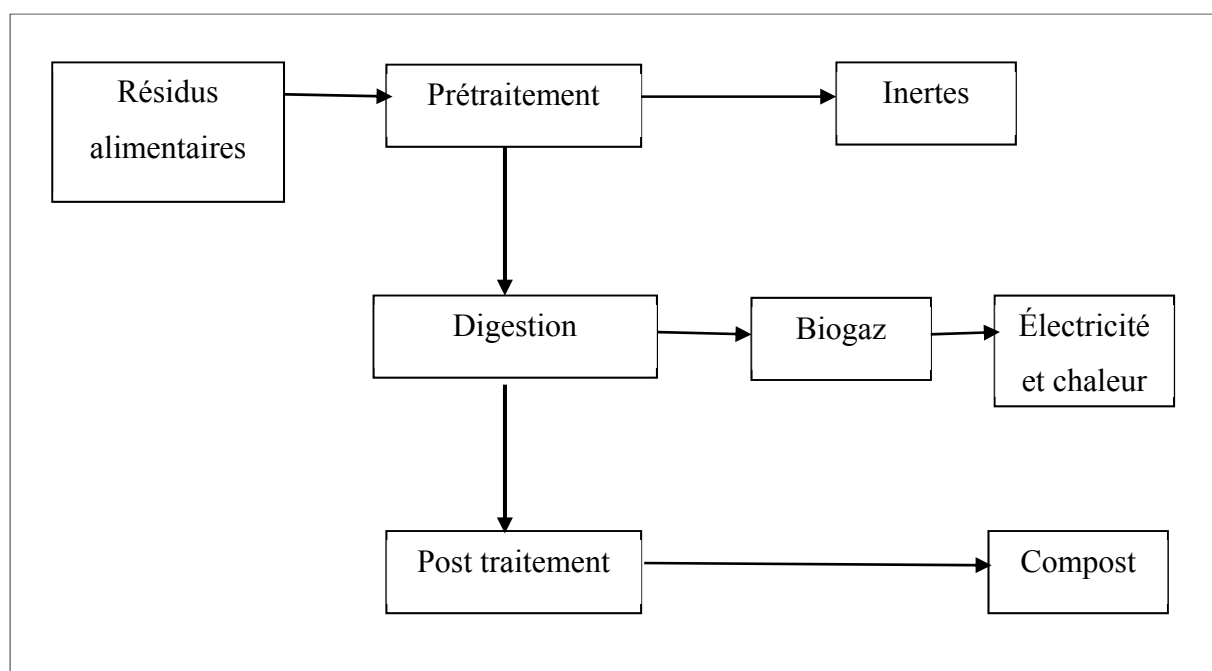


Figure 2.2 Vu d'ensemble de la technologie de méthanisation

Le prétraitement a pour objectif d'éliminer les matériaux indésirables (inertes, plastiques, métaux.) et d'homogénéiser le substrat avant son introduction dans le digesteur (broyage). Le prétraitement fait appel à différents types de procédés (tri gravimétrique, granulométrie, magnétique, etc...). Le post traitement quant à lui permet de déshydrater le digestat, de compléter sa maturation, de traiter les eaux excédentaires et de purifier le biogaz.

Les familles de technologies peuvent être divisées selon différentes critères d'opération. Ces critères sont les suivantes :

- Teneur en matière sèche

Les digesteurs peuvent être classés selon la concentration en eau du substrat à traiter. Le procédé à voie humide, utilisé principalement pour la méthanisation des matières résiduelles ayant une teneur en matière sèche (siccité) entre 5 et 18%. Le deuxième procédé est à voie sèche, il est utilisé principalement pour le traitement des résidus solides dont la teneur en matières sèches est comprise entre 20 et 50 %. La consistance du milieu de fermentation à voie sèche est pâteuse ou semi-solide (Moletta, 2011; Ostrem, 2004).

- Température d'opération

La température constitue un facteur important pour la digestion anaérobie (Moletta, 2008). Selon l'apport en chaleur qui est fourni au système, cette température est maintenue constante pendant toute la réaction. Il existe trois plages de température dans lesquelles la digestion anaérobie est possible. La famille des psychrophiles fonctionne dans un intervalle de température qui varie entre 15 et 25°C. C'est la méthode la moins coûteuse, mais, la moins efficace à cause des faibles rendement en biogaz (de La Farge, 1995) La famille des mésophiles est caractérisée par une gamme de température allant de 25 à 45°C avec un optimum situé aux alentours de 35°C. C'est le mode le plus utilisé, à cause de sa bonne production en biogaz (Ostrem, 2004). Finalement, la famille des thermophiles fonctionne avec des températures variant entre 45 et 65°C avec un optimum d'environ 55°C. Ce mode est de plus en plus utilisé pour le traitement de des residus solides (Kamali et al., 2016).

- Mode d'alimentation

Il existe trois modes d'alimentations en digestion anaérobie. Les digesteurs en mode continu sont alimentés continuellement, avec une quantité entrante de matières équivalente à celle évacuée. Toutes les étapes de la digestion anaérobie se déroulent sans interruption ce qui entraîne une production constante de méthane (Donoso-Bravo, Pérez-Elvira et Fdz-Polanco, 2010). La deuxième catégorie est le digesteur en mode discontinu (batch). Dans ce type de réacteur, l'alimentation se produit en séquence. Lorsque le dégagement du biogaz chute ou devient nul, le réacteur est vidé et un nouveau lot y est introduit. Le dernier type est le semi continu (fedbatch). C'est une combinaison du continu et du discontinu. Son alimentation se fait progressivement sans retirer le digestat avant la fin du processus (Amarante, 2010; de La Farge, 1995; Donoso-Bravo et al., 2011).

- Nombre d'étapes

Deux grandes catégories peuvent être retrouvées, soit le procédé à une étape où toutes les réactions de la digestion se font dans un seul réacteur (Perron, 2010), soit le procédé à deux étapes comme l'illustre la Figure 2.5. Dans ce dernier cas, la phase hydrolyse /acidogenèse est réalisée dans un premier réacteur où la matière organique transformée est placée en série avec un second réacteur dans lequel se réalisent la phase acétogenèse et la phase méthanogenèse (de La Farge, 1995). L'avantage de ce système est la plus grande stabilité biologique qu'elle offre pour les matières très rapidement dégradables comme les fruits et légumes (Mao et al., 2015; Vandevivere, De Baere et Verstraete, 2002).

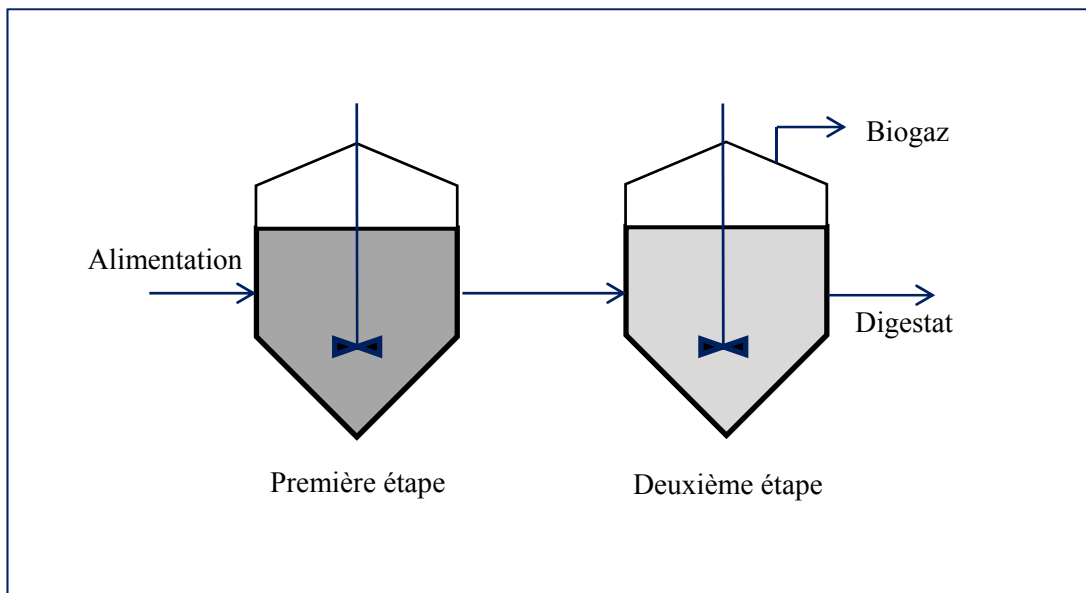


Figure 2.3 Conception d'un réacteur à deux étapes

2.2.4 Paramètres influençant la digestion anaérobie

- Température

La température a un effet important sur les processus biochimiques et physico-chimiques de la digestion anaérobie (Batstone, Pind et Angelidaki, 2003). Une augmentation de la température se traduit par une modification de l'activité enzymatique ce qui a pour effet de modifier la vitesse d'hydrolyse de la matière selon la loi d'Arrhenius (Mata-Alvarez, Macé et Llabrés, 2000). De plus, la variation de température entraîne une modification des voies métaboliques et des rendements due à des variations des conditions thermodynamique et des populations bactériennes (fig. 2.4).

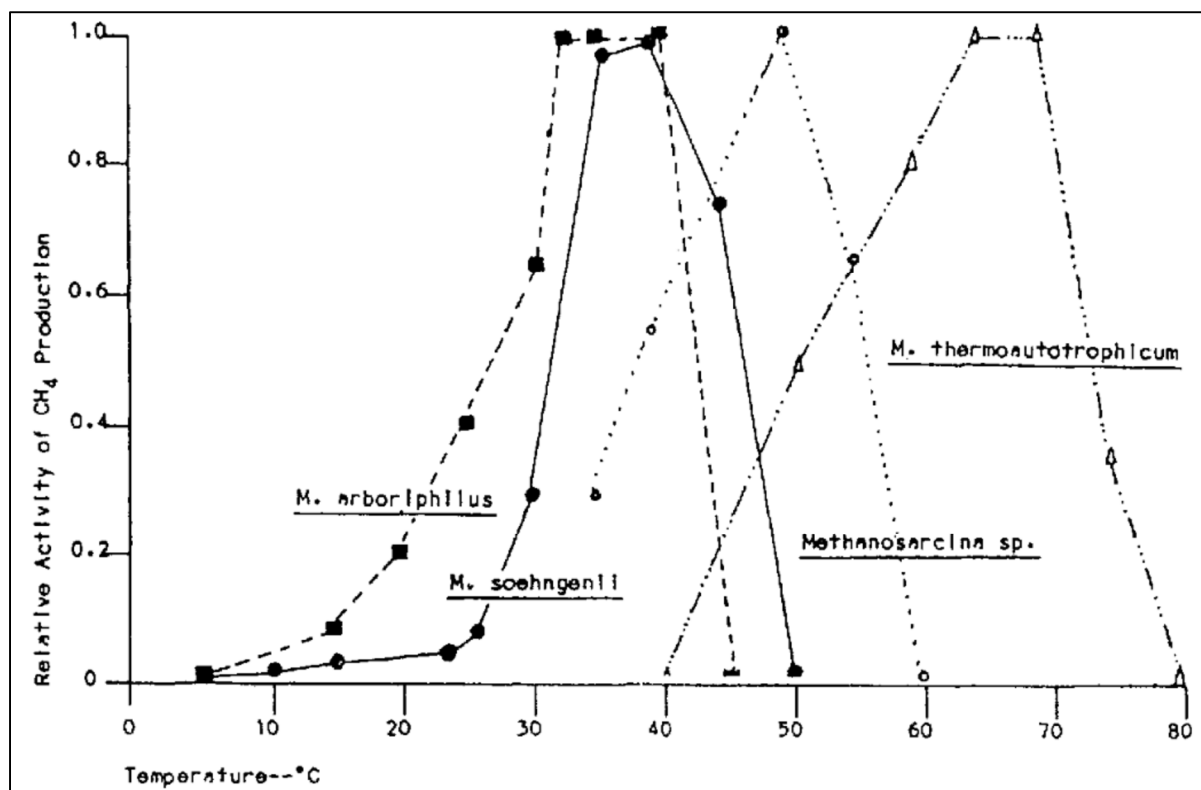


Figure 2.4 Taux de croissance des méthanogènes en fonction de la température (Marchaim, 1992)

La température affecte les équilibres des espèces chimiques présentes dans les milieux, comme l'azote ammoniacal et les AGVs, par son action sur les équilibres acides-bases, sur l'équilibre liquides / gaz ainsi que la dissolution des solides (Batstone et al., 2002). En industrie, une variation de température (panne de système de chauffage par exemple), peut induire une baisse, réversible, de la production de méthane. Cependant, une variation répétée de température peut entraîner des modifications répétées des communautés microbiennes ainsi que des métabolismes réactionnels, générant des problèmes beaucoup plus complexes.

- Acidité du milieu (pH)

Le pH joue un grand rôle dans le fonctionnement biochimique et physico-chimique des milieux de digestion anaérobie. Les bactéries anaérobies sont sensibles aux variations de pH. Le contrôle accru de ce paramètre est essentiel pour le bon fonctionnement d'un digesteur

(Moletta, 2011). L'accumulation d'acides gras volatils (AGVs) lors d'une surcharge du réacteur implique une chute rapide du pH à des valeurs inférieures à 5,0 ce qui entraîne une inhibition du processus de méthanisation (Muha et al., 2013).

Des valeurs de pH supérieures à 7,5 induites notamment par l'accumulation d'ammoniac entraînent une inhibition microbienne et des risques de précipitation de composés minéraux. Même si le pH optimal du processus de méthanisation se situe entre 6,5 à 7,5, chaque microorganisme possède un domaine de pH dans lequel il se développe de façon optimale (Xie et al., 2015). Les bactéries hydrolytiques et acidogènes ont un bon fonctionnement dans une plage de pH entre 5,0 et 6,5, ce qui n'est pas le cas des bactéries acétogènes et méthanogènes qui atteignent un fonctionnement optimal dans un milieu proche de la neutralité (Dai et al., 2016).

- Acides gras volatils (AGVs)

Les AGVs sont des acides à courtes chaînes carbonées (1 à 6 atomes) produits lors de l'acidification des matières organiques solubles en présence de bactéries acidogènes. Ils sont consommés durant la deuxième étape de la digestion par les bactéries acétogènes et méthanogènes. La détermination de la concentration des AGVs permet de s'assurer que les réactions de dégradation se déroulent correctement. En effet, la principale cause d'acidification du milieu se situe au niveau de l'accumulation d'AGVs due à une surcharge organique ou une fluctuation de la température (Pullammanappallil et al., 2001). Selon la littérature, dans la digestion des déchets solides, et en particulier dans les digesteurs fonctionnant par voie sèche, des taux d'AGVs supérieurs à 5000 mg/L peuvent être constatés sans affecter le rendement de dégradation (de La Farge, 1995; Lacour, 2012).

- Taux de matière sèche (MS)

Pour se développer correctement, les micro-organismes présents dans le réacteur ont besoin d'une quantité d'eau élevée. Ainsi, une teneur en humidité de 50 % dans le milieu réactionnel semble être un minimum pour permettre le développement des populations bactériennes. Elle constitue le vecteur de transport des matières solubles. Elle dissout les nutriments ainsi que les

substrats et assure leur diffusion depuis les milieux poreux jusqu'aux cellules bactériennes (Moletta, 2011).

- Produits azotés

Les résidus alimentaires sont riches en protéines (Chen, Cheng et Creamer, 2008). Au cours de la DA, ces protéines sont hydrolysées en acides aminés et convertis par les bactéries acidogènes en azote ammoniac (sous forme libre non ionisée NH_3 ou ionisée NH_4^+) (Batstone, Pind et Angelidaki, 2003). À faible concentration, l'azote peut neutraliser les AGVs, ce qui aide à maintenir un pH neutre (de La Farge, 1995). Il est généralement admis qu'une concentration entre 50 et 200 mg/L est stimulante pour la digestion anaérobie (Liu et Sung, 2002). Cependant des concentrations se situant entre 1 500 et 3 000 mg/L sont toxiques pour la population bactérienne (Yenigün et Demirel, 2013). Il faut noter que la forme libre de l'ammoniac est considérablement plus toxique que l'ammonium. De plus, la concentration toxique due à l'ammoniac dépend fortement de la température et du pH qui modifient l'équilibre du couple ammoniac- ammonium (Liu et Sung, 2002).

- Temps de séjour hydraulique (TSH)

Le temps de séjour ou de rétention est la durée moyenne durant laquelle la matière réside dans le bio digesteur avant d'être extraite sous forme de gaz ou de digestat. Le temps de rétention est dépendant du type de microorganismes qui contrôle la biométhanisation et du type de procédé utilisé. Pour la digestion anaérobie de matières organiques résiduelles municipales le temps de rétention est de 12 jours pour les réactions thermophiles et de 15 à 20 jours pour les réactions mésophiles (Zaher, 2007).

- Charge volatile appliquée (CVA)

C'est la quantité de substrat qui peut être introduite dans le digesteur. Elle est exprimée en kg de matière volatile par m^3 de digesteur et par jour ($\text{kg MV}/\text{m}^3/\text{jour}$). Il est important de contrôler ce paramètre pour éviter des problèmes de surcharge organique qui provoquent l'acidification du milieu. Le fait de fixer la charge permet d'évaluer le TSH. De même, l'augmentation de la charge pour une concentration fixe peut se traduire par une diminution du

TSH et par conséquent du volume du réacteur (Moletta et Verstraete, 2011). Les valeurs de référence dépendent du type de procédé considéré et oscillent entre 2 et 12 kg MV/m³/jour. Toutefois, il existe généralement une valeur de la charge, pour une taille de digesteur donnée, qui donne une production maximale de biogaz et au-delà duquel la production de gaz n'évolue plus proportionnellement à une augmentation de ce paramètre (Moletta, 2011).

2.2.5 Sous-produits de la méthanisation

Lors de la transformation de la matière organique, il y a une formation de biogaz et de digestat. Si le biogaz a une importante fonction comme source d'énergie, le digestat, quant à lui, peut être utilisé comme amendement des sols.

- **Biogaz**

Le biogaz contient principalement du méthane et du gaz carbonique. La proportion de ces deux gaz dépend de la nature du substrat, et précisément de la proportion Carbone- Hydrogène- Oxygène-Azote (CHON). Un substrat riche en C et H produit une forte proportion de méthane, jusqu'à 90 %. Un substrat moyennement riche, comme la cellulose, produit un biogaz contenant 55 % de méthane et 45 % de gaz carbonique. Le biogaz contient aussi d'autres produits générés par la dégradation de la matière organique : composés soufrés et composés azotés en très faible concentration (Mao et al., 2015).

La productivité en biogaz dépend étroitement de la composition du substrat. Des tests normalisés appelés potentiel méthane (BMP) permettent de déterminer la quantité maximale de méthane qu'un composé est susceptible de produire lors de sa dégradation (Mata-Alvarez, 2003). Comme le montre le tableau 2.1, toute la matière organique ne possède pas le même potentiel méthane.

Tableau 2.1 Potentiel méthanogène des déchets (Moletta, 2011)

Composé	Potentiel méthanogène indicatif (Nm³CH₄/kg_{MV})
Déchets de cuisine	0.546
Ordures ménagères	0.2 – 0.24
Bio déchets (collecte sélective ou tri manuel)	0.36 – 0.4
Bio déchets (tri mécanique)	0.23 – 0.26

Outre un usage direct dans le procédé, plusieurs utilisations peuvent être envisagées pour le biogaz. La conversion du biogaz en électricité dans une génératrice électrique produit de l'électricité qui est le plus souvent exportée par le réseau public et de la chaleur (eau chaude, vapeur, air chaud). La première des utilisations de la chaleur sur une unité de méthanisation est le chauffage des digesteurs. Le reste de la chaleur est valorisé autrement en agriculture pour le chauffage des bâtiments d'élevage et séchage de foin et de bois, en industrie dans le procédé de fabrication utilisant de la chaleur et dans le résidentiel pour l'eau chaude sanitaire et le chauffage (Ostrem, 2004).

Une autre utilisation importante du biogaz est sa purification pour son emploi comme gaz naturel. Le biogaz produit pourrait aussi être injecté dans le réseau de gaz naturel. Pour ce faire, il doit être convenablement épuré afin de ne pas présenter aucun risque pour la santé publique, l'environnement et la sécurité des installations (Moletta, 2008).

- **Digestat et éluat**

Le digestat est la matière digérée. Il se présente, en sortie de digesteur, sous la forme d'un produit humide : liquide, pâteux ou solide. Il contient la matière organique non biodégradable (lignine), les matières minérales (azote) et l'eau. C'est un produit désodorisé (réduction de la matière fermentescible) et assaini (destruction des germes pathogènes).

Selon la destination du produit final, le digestat peut être épandu directement à la sortie du digesteur, ou subir une séparation de phase afin d'obtenir une fraction solide, riche en matière organique et en phosphore. Il est utilisable comme amendement et une fraction liquide, riche en ammoniac, est utilisable comme engrais azoté liquide. Les déchets non valorisables quant à eux (susceptibles de contenir des éléments contaminants) peuvent être stockés en centre d'enfouissement, ou être incinérés.

2.3 Modélisation de la digestion anaérobie

Comme déjà mentionné auparavant, la digestion anaérobie est un processus complexe qui nécessite un contrôle précis. Afin d'améliorer la compréhension du système et de prédire son comportement face à différentes conditions opérationnelles, des modèles mathématiques ont été développés. La modélisation a gagné une importance croissante dans le domaine de la méthanisation depuis les années 1970 (Rakotoniaina, 2012).

2.3.1 Modèle cinétique de la biométhanisation

Dans le but de décrire l'évolution temporelle ou non de la dégradation anaérobie, différents modèles dynamiques ont été développés. Dans le cas de la digestion anaérobie, la cinétique de premier ordre est souvent employée et particulièrement pour la phase d'hydrolyse. Cependant, les modèles cinétiques ne prennent pas en considération l'aspect physique de la digestion anaérobie, à savoir que la transformation du substrat en produits se fait grâce à la présence de population bactérienne. C'est pourquoi, des modèles biologiques ont été développés.

2.3.2 Modèle biologique de la méthanisation

Les phases de la digestion anaérobie (mis à part la phase hydrolyse) sont considérées comme des étapes métaboliques. Les cinétiques biologiques reposent sur deux principes : une consommation du substrat et une croissance bactérienne.

- ✓ La croissance bactérienne est représentée par l'équation de 1^{er} ordre suivante :

$$\frac{dB}{dt} = (\mu - k_d)B \quad (2.15)$$

dans lequel B est la concentration en microorganismes à l'instant t , μ le taux de croissance et k_d le taux de mortalité des bactéries.

- ✓ La consommation du substrat est décrite suivant l'équation :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dB}{dt} \quad (2.16)$$

où S représente la concentration du substrat et Y la fraction du substrat convertie en biomasse (rendement en biomasse).

- ✓ L'effet de la concentration du substrat sur la croissance des bactéries est dans la plupart des cas décrit par le modèle mathématique de Monod :

$$\mu(S) = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2.17)$$

où μ_{max} est le taux de croissance maximal et K_s est la constante de demi-saturation.

La concentration du produit obtenu (P) est décrite selon le principe de la conservation de la masse pendant la réaction biochimique. La quantité du substrat dégradé correspond à la somme du produit formé et la population bactérienne créée.

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{dS}{dt} + \frac{dB}{dt} \quad (2.18)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1-Y}{Y} \left(\frac{\mu_{max} S}{K_s + S} \right) \quad (2.19)$$

On distingue différents modèles de prédiction de la production de biogaz à partir de la décomposition de la MO (Mata-Alvarez, 2003) :

- Modèles à une phase

Ils sont axés sur la description de l'étape limitante du processus. Cette étape peut être différente selon les conditions d'opération du réacteur (phase hydrolyse, conversion des acides gras en biogaz ou la phase méthanogène) (Donoso-Bravo, Pérez-Elvira et Fdz-Polanco, 2010);

- Modèles à deux phases (bi phasique)

Ils considèrent l'étape acidogène et méthanogène séparément. Cette approche permet d'avoir des prédictions du comportement de chaque phase d'une manière distincte (croissance de la population bactérienne, potentiel hydrogène et concentration en ammoniac ainsi que la quantité de biogaz produite (Bernard et al., 2001; Kiely et al., 1997);

- Modèles plus complexes (trois ou quatre phases)

Ces modèles prennent en considération la cinétique de l'hydrolyse et de l'acétogénèse en plus des autres étapes de la digestion anaérobie (digestion anaérobie, modèle N°1, ADM1) (Batstone et al., 2002).

2.3.3 Description du modèle ADM1

Le modèle ADM1 a été développé par un groupe de chercheurs de l'Association internationale de l'eau (IWA) (Batstone et al., 2002). Depuis son développement en 2002, le modèle ADM1 est considéré comme le modèle le plus complet. Il a été utilisé dans un grand nombre d'application et a été validé pour un certain nombre de procédés industriels (Nordlander, Thorin et Yan, 2017). Comme le montre la Figure 2.5, le modèle ADM1 se compose de processus biochimiques et physico-chimiques. Les étapes biochimiques comprennent :

- une première étape de désintégration du substrat en carbohydrates, en protéines et en lipides;

- une deuxième étape d'hydrolyse de ces substrats en sucre, en acides aminés et en acides gras à longue chaîne (LCFA);
- une troisième étape de transformation des sucres et des acides aminés en acides gras volatils (acide propionique, acide butyrique, acide valérique) et en hydrogène par une population acidogène;
- une phase acétogénèse consistant à la conversion des LCFA et des AGVs en acétate et enfin;
- une phase méthanogénèse à partir des acétates, de l'hydrogène et dioxyde de carbone. Les équations physico-chimiques décrivent l'association et la dissociation des ions et le transfert gaz-liquide (Satpathy et al., 2016).

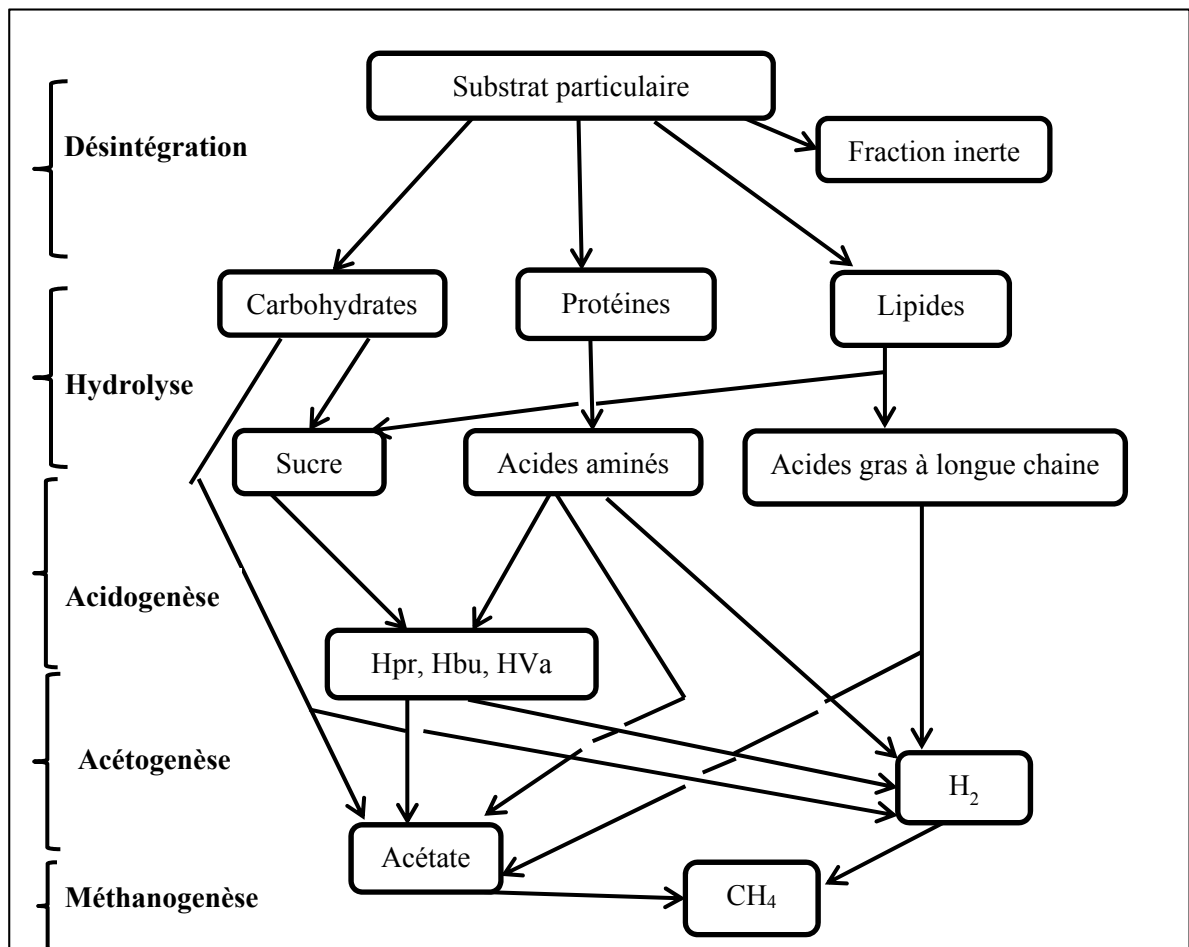


Figure 2.5 Structure du modèle ADM1(Batstone et al., 2002)

- Implémentation des processus biochimiques

La désintégration et l'hydrolyse ainsi que la disparition de la biomasse sont représentées dans le modèle ADM1 par une cinétique de premier ordre étant la plus simple et la plus appliquée. Après hydrolyse du substrat viennent trois étapes qui sont l'acidogenèse, l'acétogenèse et la méthanogenèse comme l'illustre la figure 2.5. Différentes espèces interviennent afin de consommer la matière soluble, à savoir les microorganismes dégradant le sucre, les acides aminés, les acides gras à longue chaîne, le valérate, le butyrate, le propionate, l'acétate et enfin l'hydrogène suivant une cinétique de Michaelis-Menten qui inclut l'inhibition (Batstone et al., 2002).

- Implémentation des processus physico-chimiques

Le modèle ADM1 prend en considération le comportement du pH dans la phase liquide-liquide sachant que la digestion anaérobie est sensible au changement de ce paramètre. Dans le modèle, la transformation des acides valérique, butyrique, propionique, acétique, ainsi que du carbone et de l'azote inorganique sont décrits. Dans la phase gaz-liquide, le modèle considère le transfert du gaz de la phase liquide vers la phase gazeuse suivant la théorie du double film (Batstone et al., 2002). Alors que les procédés de digestion anaérobie des résidus de tables en condition mésophile et thermophile sont globalement très bien étudiés par la communauté scientifique et industrielle, ce constat n'est pas du tout le même concernant la digestion anaérobie en condition hyperthermophile.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE ET PROCESSUS EXPÉRIMENTAL

Ce chapitre présente la description de la méthodologie de caractérisation de la matière des phases expérimentales; ainsi que les procédures analytiques et numériques pour l'atteinte des objectifs de cette thèse.

3.1 Procédures expérimentales

✓ Caractérisation du substrat et des inocula

La fraction organique des matières résiduelles municipales solides (résidus alimentaire) a été collectée à la cafétéria de l'École de technologie supérieure (ÉTS), Montréal, sur une période de trois mois. Immédiatement après la collecte, la matière organique (MO) a été triée et le plastique, le verre et les copeaux de bois ont été enlevés. La MO était composée comme le montre la Figure 3.1 de restant de table, de pelures de fruits et légumes ainsi que de papiers et de serviettes à main. La matière a été broyée initialement à 1cm de diamètre en utilisant une lame en acier inoxydable, puis mélangée manuellement. Un échantillon a été prélevé et caractérisé immédiatement avant d'être conservée à -28°C pour éviter la décomposition de la matière (West Conshohocken, 2002).

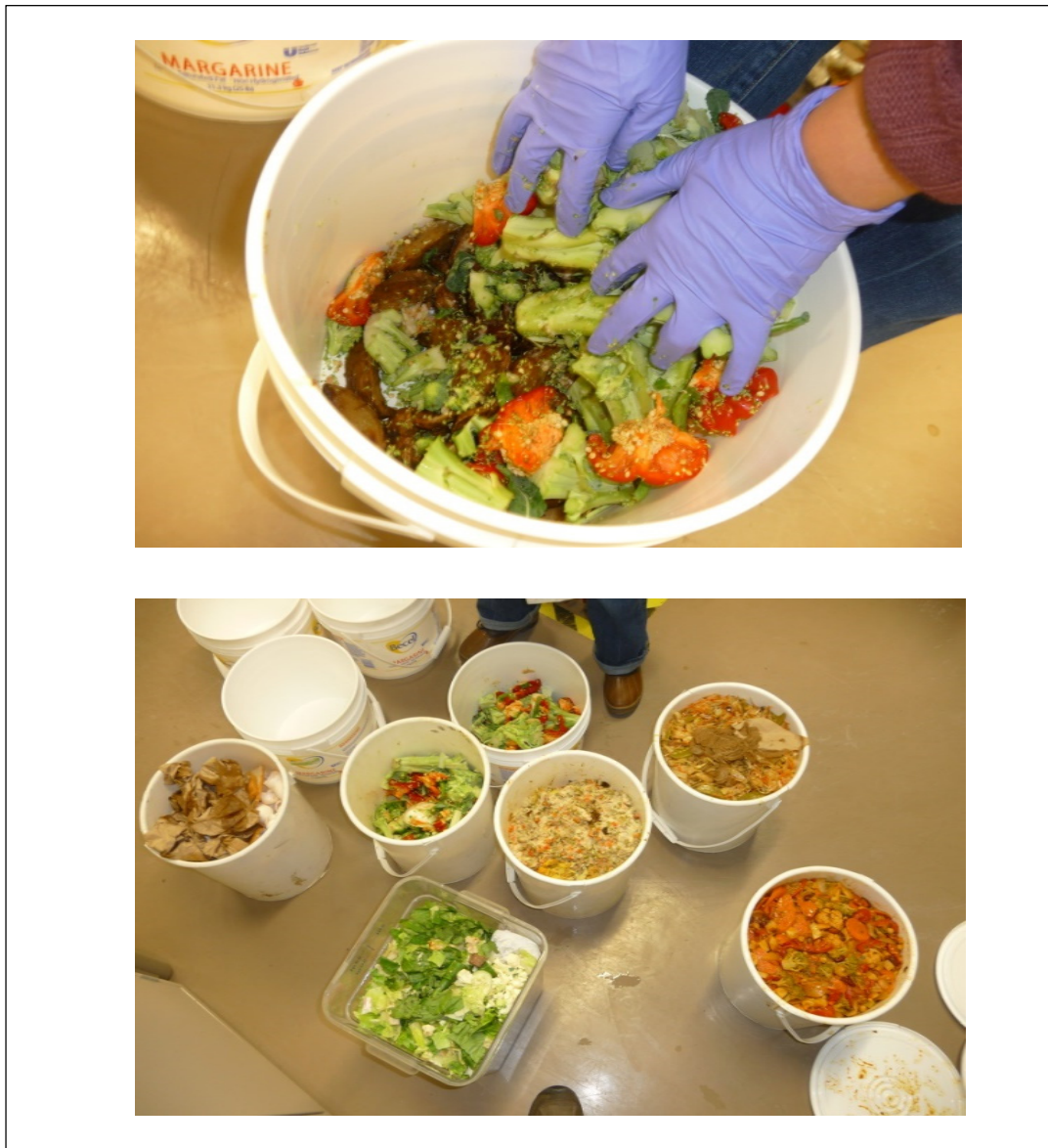


Figure 3.1 Composition du substrat

Trois sources de cultures anaérobies ont été utilisées comme inoculum. Elles ont été obtenues de trois différents endroits : inoculum anaérobie mésophile issue du traitement des boues de station d'épuration des eaux usées ; inoculum anaérobie thermophile provenant du traitement des résidus de farine d'une usine agroalimentaire ; et un troisième inoculum anaérobie hyperthermophile provenant d'un réacteur traitant des algues. La caractérisation du substrat et des inocula est montrée au tableau 3.1.

Tableau 3.1 Caractéristiques de la matière organique et des inocula

Paramètres	Substrat (MO)	Inoculum mésophile	Inoculum thermophile	Inoculum hyperthermophile
pH	4.62	8.01	7.45	6.91
DCOs (g/L)	6.36	1.96	1.01	11.43
TSS (g/kg)	233	36.82	16.14	22.10
TVS (g/kg)	222.58	19.09	13.62	20.21
VSS (g/kg)	-	18.80	12.17	17.54
Acétique (mg/L)	100.52	28.83	58.32	397.34
Butyrique (mg/L)	-	-	-	-
Lactique (mg/L)	320	-	-	-
Formique (mg/L)	-	-	-	-
Éthanol (mg/L)	46.77	-	-	-

✓ Expérimentation

L'expérience a été réalisée à l'échelle laboratoire. Comme l'illustre la Figure 3.2, quatre séries de réacteurs discontinus de 500 mL chaque ont été alimentés avec un ratio substrat/inoculum (F/M) égal à 1 (g VS/g VSS) avec une charge organique égale à 4 g VS/L.J; la première série (MO) ne contenait aucun inoculum; la deuxième série contenait de la MO et de la boue mésophile; la troisième série était composée de MO et de la boue thermophile; la dernière série était composée de MO et de la boue hyperthermophile. Les réacteurs ont été purgés avec de l'azote pendant 5 min puis scellés avec un bouchon et un septum. Des essais témoins sans substrat ont également été effectués dans les mêmes conditions afin d'évaluer l'activité de l'inoculum. Leur production spécifique n'a pas été retranchée de celles des substrats à l'étude vu que les teneurs étaient négligeables. L'expérience a été réalisée sur une période de 7 jours, sachant que la phase hydrolyse/acidogenèse est complétée à l'intérieur de 3 à 4 jours (Guendouz, 2012; He et al., 2012; Komemoto et al., 2009a; Lee, Hidaka et Tsuno, 2009).



Figure 3.2 Dispositif expérimental

✓ **Régime de température**

Selon l'origine de chaque inoculum, les réacteurs ont été soumis à trois régimes différents : mésophile ($35 \pm 1^\circ\text{C}$), thermophile ($55 \pm 1^\circ\text{C}$), hyperthermophile ($70 \pm 1^\circ\text{C}$) comme le montre le tableau 3.2. Le maintien en température constante du milieu réactionnel a été assuré par un incubateur agitateur de type Innova 42 de la compagnie New-Brunswick Scientific sous agitation à 128 tour par minute (tpm).

Tableau 3.2 Température de fonctionnement des réacteurs

Temperature	Réacteurs			
	MO	SH	AD	HT
35°C		X		
55°C			X	
70°C	X	X	X	X

✓ Paramètres de suivi du processus

Le suivi de la batterie de réacteur consistait à prélever quotidiennement des échantillons liquides pour les analyses physico-chimiques et des échantillons gazeux pour analyser la composition du biogaz (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2O). Le fait de ne pas disposer de capteurs en ligne, une partie des échantillons a été mise au congélateur afin de la conserver avant de l'analyser. Cela a permis d'avoir un suivi et un contrôle des paramètres biologique et physico-chimique tels que la demande chimique en oxygène (DCO), la concentration en acides organiques (acétique, butyrique, lactique, formique) et en alcools (éthanol, méthanol) ainsi que le potentiel hydrogène. Il est à noter que les échantillons ont subi une séparation de phase par centrifugation, le surnageant a été dilués de 10 à 100 fois selon son origine pour éviter le problème d'intervalle d'absorbance.

3.2 Procédures analytiques et calculs

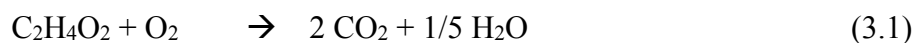
Des échantillons liquides d'un volume de 1.5 mL ont été prélevés dans les bouteilles de sérum avec des seringues de 3 mL équipées d'une aiguille de calibre n° 26 pour l'analyse du pH, de la demande chimique en oxygène soluble (DCOs) et des acides organiques. Les échantillons ont été centrifugés dans une centrifugeuse J2-21M (Beckmann, Canada) équipé d'un rotor JA-20 pendant 10 min. L'analyse des solides totaux (TS), la matière volatile totale (TVS), matière volatile en suspension (VSS) et la DCOs ont été mesurés selon la méthode standard (Federation

et Association, 2012) en utilisant les méthodes 2540B, 2540D, 2540E et 5220D, respectivement.

Le pH a été mesuré sur une base quotidienne avec un pH-mètre Fisher Scientific AB15 (Thermo Fisher Scientific Inc., Ashville, NC). Avant chaque mesure, le pH-mètre a été étalonné avec un étalonnage en trois points à pH 4, pH 7 et pH 14 en utilisant des solutions standards (VWR International Inc., West Chester, PA).

La composition du gaz (CO₂, CH₄, N₂, H₂) a été mesurée par injection d'un échantillon gaz de 300 µL (modèle 1750 étanche aux gaz seringue, Hamilton, Reno, NV) dans un chromatographe en phase gazeuse de marque Agilent 6890 (Agilent Technologies Inc., Wilmington, DE) équipé d'un détecteur de conductivité thermique et une colonne Carboxen-1000 (Supelco, Bellafonte, PA) avec de l'argon comme gaz porteur. La température de la colonne a été maintenue à 60°C pendant 7 min et augmentée à 225°C à une vitesse de 60°C /min. Tous les volumes de gaz ont été calculés dans les conditions standard de température et pression (273,15 K et 101 325 Pa).

La mesure des alcools a été réalisée sur un échantillon de 100 µl du surnageant dans un chromatographe en phase gazeuse (GC) Agilent 6890 (Wilmington, DE) équipé avec détecteur de flamme d'ionisation. Les détails sur la méthode sont fournis dans Tartakovsky et al. (2008). Un volume de 350 mL du surnageant a été utilisé pour l'analyse des acides organiques en utilisant un HPLC (*Waters Chromatography Division*, Milford MA, USA) équipé d'un injecteur (modèle 717+), d'un réseau photodiode (PDA, un détecteur (modèle 2996), une pompe (modèle 600) et un détecteur d'indice de réfraction (modèle 2414). Les concentrations des acides organiques, alcools et biogaz ont été exprimées en équivalents DCO (DCOeq), en utilisant des facteurs de conversion (tableau 3.3). Le calcul de DCOeq se fait comme suit (cas de l'acide acétique) : l'oxydation de l'acide acétique (réaction 3.1) nécessite 2 moles d'oxygène



L'DCOeq étant le rapport entre le nombre de mole d'oxygène (64 g / mole) et la masse molaire de l'acide acétique (60.05 g/mol).

Tableau 3.3 Valeur théorique de la DCOeq des composés organiques, alcool et biogaz

Composé	Masse molaire	Formule chimique	Mole O ₂	g DCO/mol	g DCOeq/g
Acide lactique	90.08	C ₃ H ₆ O ₃	3.0	96	1.07
Acide formique	46.03	CH ₂ O ₂	0.5	16	0.35
Acide acétique	60.05	C ₂ H ₄ O ₂	2.0	64	1.07
Acide butyrique	88.11	C ₄ H ₈ O ₂	5.0	160	1.82
Acide valérique	102.13	C ₅ H ₁₀ O ₂	6.5	208	2.04
Éthanol	46.07	C ₂ H ₆ O	3.0	96	2.08
Méthane	16.04	CH ₄	2.0	64	3.99
Hydrogène	2.00	H ₂	0.5	16	8.00

L'efficacité d'hydrolyse η_h est défini comme le degré de solubilisation (liquéfaction) des glucides, des protéines et des lipides par acidogénèse. Elle représente essentiellement la conversion de la matière organique insoluble (particulaire) en composés organiques solubles, y compris ceux qui sont transformés en produits gazeux. Elle est calculée selon l'équation suivante :

$$\eta_h = 100 \cdot \frac{DCO_{sf} - DCO_{si} + Biogaz}{DCO_{ti} - DCO_{si}} \quad (3.1)$$

Où la $DCOs$ est la demande chimique en oxygène soluble au temps initial (i) et au temps final (f) ; la $DCOt$ représente la demande d'oxygène chimique totale ; *Biogaz* représente les

produits gazeux (H_2 , CH_4) exprimés en DCO_{eq} (De La Rubia et al., 2009; Xie et al., 2012; Yilmaz et Demirer, 2008).

Le taux de fermentation α_{ferm} , exprimé en g DCO/L.J, détermine quant à lui le taux des composés organiques, alcool et biogaz formés par jour de fermentation. Le taux de fermentation se calcule comme suit :

$$\alpha_{ferm} = (\sum AGV + \sum Alc + Biogaz)_i - (\sum AGV + \sum Alc + Biogaz)_{i-1} \quad (3.2)$$

où $\sum AGV_i$, $\sum Alc_i$, $Biogaz_i$ représentent respectivement la différence de production des acides, des alcools et biogaz entre le temps t et le temps initial. Cependant, $\sum AGV_{i-1}$, $\sum Alc_{i-1}$, $Biogaz_{i-1}$ est la différence de production entre le temps t-1 et le temps initial, le tout en DCO_{eq} .

Le rendement en méthane Y_{CH_4} représente le pourcentage de méthane produit par rapport aux produits de l'hydrolyse. Il est exprimé par la relation suivante :

$$Y_{CH_4} = \frac{CH_4}{DCOs_f + Biogaz} \quad (3.3)$$

3.3 Procédures numériques

R2014a Matlab (Mathworks, Natick, MA, USA) a été utilisé pour tous les calculs. L'estimation des paramètres a été effectuée à l'aide du sous-programme `fminsearch` du Matlab Optimization Toolbox et les équations du modèle résolu en utilisant la méthode d'intégration variable pour les équations différentielles (`ode15s`). La fonction objective minimisée pour l'estimation des paramètres du modèle a été créée en additionnant les erreurs quadratiques moyennes de chaque sortie :

$$F_{obj} = \sum_{N_i} \left[\frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^N (y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^{sim})^2 \right] \quad (3.4)$$

où $y_{i,j}^{exp}$ et $y_{i,j}^{sim}$ sont les valeurs normalisés de la sortie expérimentale et simulée au temps j d'échantillonnage; i est l'index de sortie du modèle et N est le nombre de mesure.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION

Le premier axe de recherche s'articule sur l'effet des conditions hyperthermophiles (70°C) sur la fermentation des déchets organiques alimentaire pendant la phase acidogénèse. Le suivi de l'évolution de la solubilisation de la matière particulaire ainsi que la formation des composés organiques est effectué à travers une série de réacteurs discontinu, à des températures mésophile ($35 \pm 1^{\circ}\text{C}$), une température thermophile ($55 \pm 1^{\circ}\text{C}$) et une température hyperthermophile ($70 \pm 1^{\circ}\text{C}$), en présence de sources différentes d'inoculum. Les résultats obtenus sont présentés dans les sections suivantes.

4.1 Evolution du pH

Les lectures des valeurs du pH de la série en présence de matière organique seulement sont illustrées dans la Figure 4.1. La courbe montre que le pH est autour de 4.35 et 5.62 tout au long de l'étude. Ce pH acide est dû à la composition des résidus organiques (Dogan et al., 2009).

École des technologies supérieure

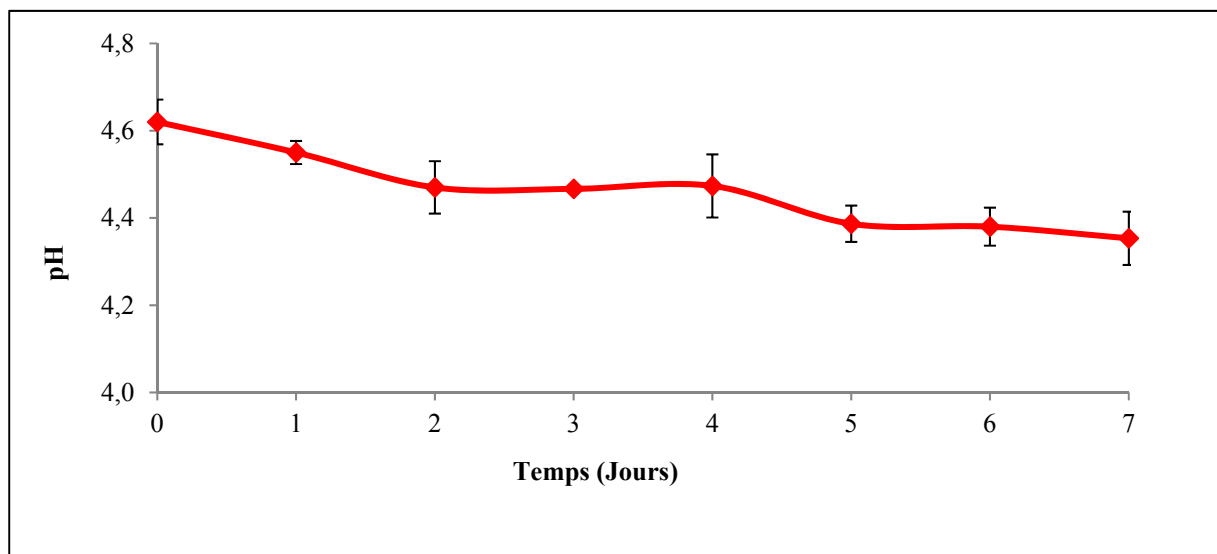


Figure 4.1 Évolution du pH dans le réacteur en présence de matière organique en absence d'inoculum à 70°C

Cependant, le pH du réacteur HT a peu varié; sa valeur est restée comprise entre 7,25 et 7,53 comme l'illustre la Figure 4.2. La stabilité du pH est due à l'absence de production d'acides organiques.

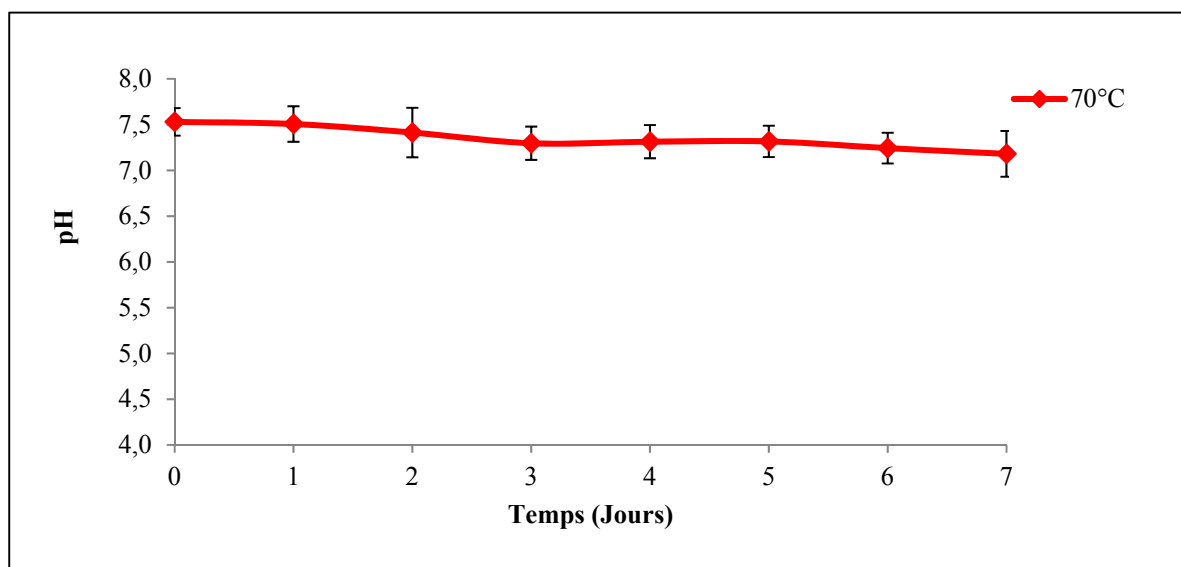


Figure 4.2 Évolution du pH dans le réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile à 70°C

Comme le montre la Figure 4.3, le pH initial de la série en présence d'inoculum mésophile à 35°C et 70°C est de 7.8. Cependant, ce pH a connu une baisse à 35°C après la première journée, cela est dû à la production des acides organiques. Après deux jours de réactions, le pH s'est stabilisé autour de 5.95 jusqu'à la fin du test.

Le pH à 70°C est resté stable pendant la première journée, pour diminuer légèrement après. Cette diminution est due à la formation des acides. Cependant, la valeur du pH est restée autour de 6.3 tout au long de la réaction malgré la forte concentration des acides organiques, la raison est due probablement à la dégradation des protéines en azote ammoniacal. Sachant que les protéines se dégradent plus rapidement à des hautes températures (Guendouz, 2008).

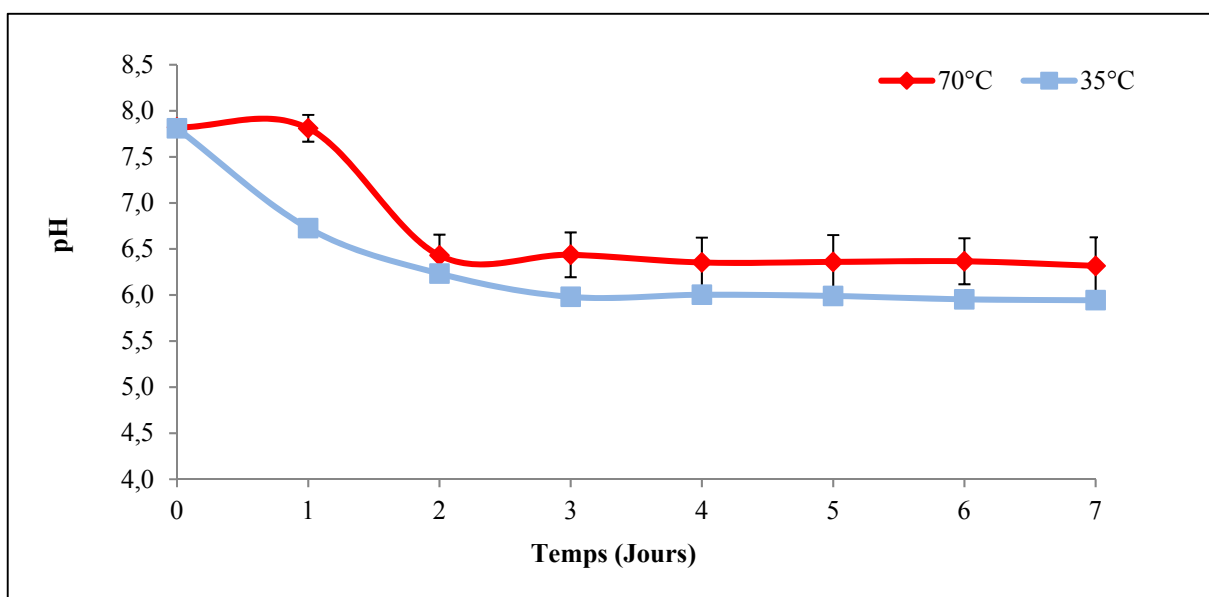


Figure 4.3 Évolution du pH dans le réacteur en présence d'inoculum mésophile à 35 et 70°C

La Figure 4.4 illustre le suivi du pH pour la série en présence d'inoculum thermophile à 55 et 70°C. Comme le montre les résultats, le pH diminue dans les deux réacteurs après une journée de réaction pour atteindre un pH de 5.9 et 5.4 à 55°C et 70°C respectivement. Cette valeur reste stable à 70°C jusqu'à la fin du test, par contre elle augmente légèrement à 55°C après la troisième journée pour se stabiliser autour de 6.1. En outre, le pH à 70°C est inférieur comparé

à la température d'origine (55°C) ; ceci est dû à la concentration d'acide organique plus élevée en condition hyperthermophile.

De plus, la plage de variation du pH pour la série en présence d'inoculum mésophile et thermophile à 70°C est différente. Comme les courbes le présente, la chute du pH dans le réacteur en présence d'inoculum thermophile est plus importante que dans le réacteur avec l'inoculum mésophile, même si le taux d'acides organiques produit dans celui-ci est plus élevé. Cela est dû sûrement à la concentration d'ammonium présente après la solubilisation des protéines présent en très forte teneur dans les eaux usées.

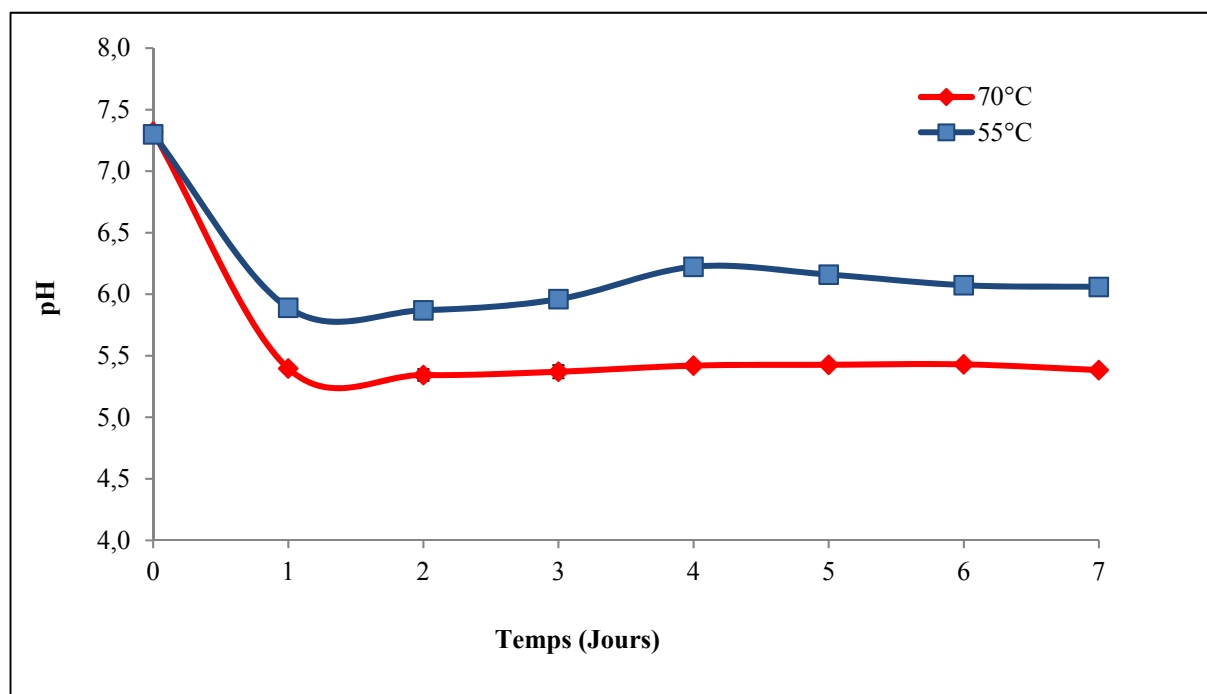


Figure 4.4 Évolution du pH dans le réacteur en présence d'inoculum thermophile à 55°C et 70°C

4.2 Évolution de la phase hydrolyse

Dans un procédé de digestion anaérobie, les matières solubles sont transformées par les bactéries acidogènes, acétogènes et les archées méthanogènes (Dogan et al., 2009). Comme le montre la Figure 4.5, la matière particulaire dans le réacteur où le substrat est sans inoculum a atteint un degré de solubilisation d'environ 24 % au bout de 4 jours. Ce résultat suggère que la température élevée à 70°C a entraîné une hydrolyse chimique de la matière, avec une faible activité bactérienne, sachant que la température a une importante influence sur la dissolution des solides (Bollon, 2012; Lacour, 2012). Par ailleurs, le faible degré de liquéfaction est probablement dû à l'absence d'inoculum dans le réacteur.

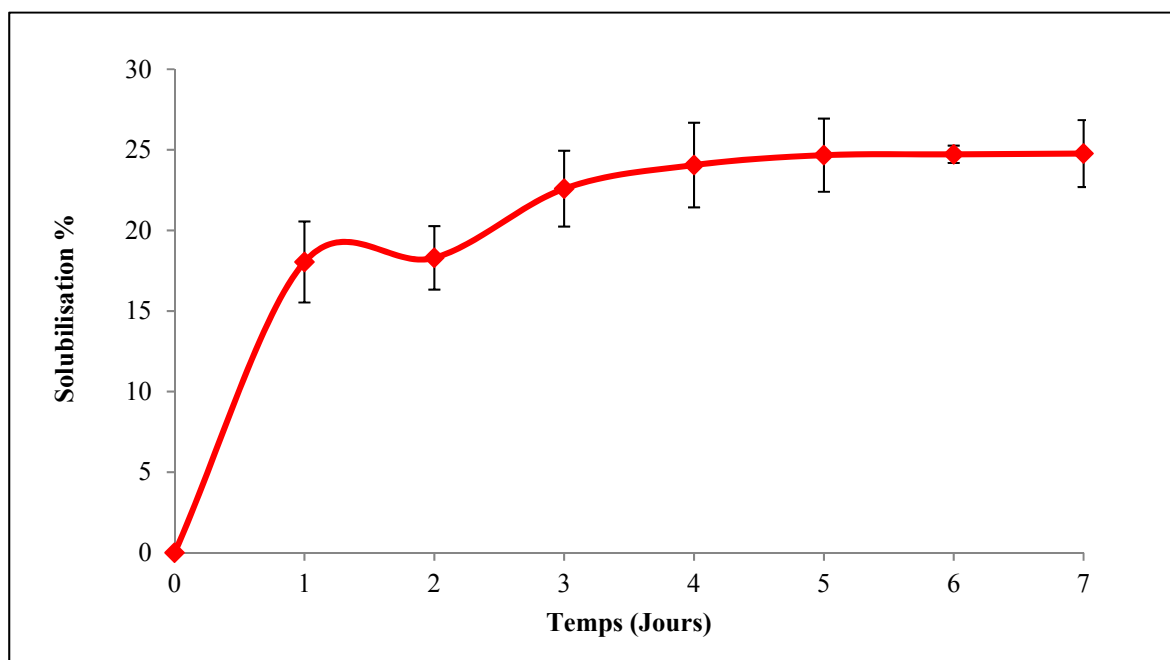


Figure 4.5 Degré de solubilisation de la matière particulaire dans le réacteur en absence d'inoculum à 70°C

Comme le montre la Figure 4.6, le même phénomène se produit dans le réacteur à 70°C en présence d'inoculum hyperthermophile, où la solubilisation est due à la température, sauf que le taux de solubilisation maximale ne dépasse pas 10 % malgré la haute température. Ce résultats est probablement expliqué par le pH neutre du réacteur, étant donné que le pH idéal pour une bonne hydrolyse est d'environ 6 (Komemoto et al., 2009a; Veeken et al., 2000; Yuan,

Sparling et Oleszkiewicz, 2011). Cela mène à conclure que la solubilisation de la matière dépend de la température et le pH du milieu.

Les résultats dans les deux réacteurs (avec et sans inoculum) montrent une différence dans le degré de solubilisation de la matière particulaire. Malgré l'absence d'inoculum dans le premier réacteur, le degré de solubilisation reste supérieur à celui obtenu dans le réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile. Ce résultat est probablement dû à l'inhibition de la population bactérienne présente dans la matière organique par l'inoculum hyperthermophile.

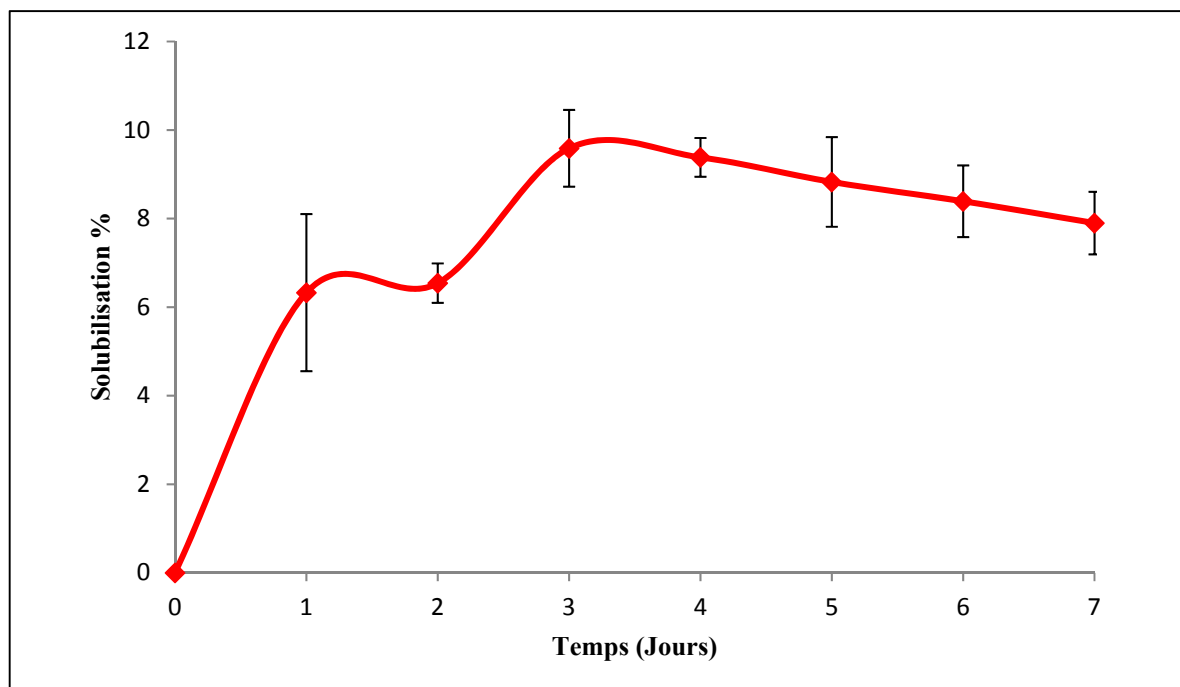


Figure 4.6 Degré de liquéfaction de la matière particulaire dans le réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile à 70°C

L'hydrolyse de la matière insoluble dans les réacteurs en présence d'inoculum mésophile ne présente pas la même allure à 35°C et 70°C, comme le montre la Figure 4.7. Une phase de latence est observée à 35°C sur une journée. Par la suite, la solubilisation commence à augmenter graduellement pour atteindre un maximum de 28 % à la quatrième journée.

Cependant, l'hydrolyse à 70°C commence dès le premier jour d'incubation, cela prouve que la biomasse s'est adaptée immédiatement à la haute température. Une légère diminution est remarquée à cette température à la deuxième journée, probablement due à une évaporation des alcools ou des acides lors de la manipulation des échantillons. Toutefois, après la deuxième journée, la solubilisation continue à augmenter pour atteindre un maximum de 31 % après trois jours de réaction, contrairement à 35°C où le maximum est atteint après quatre jours. Cela confirme que la haute température a un effet positif sur le degré de solubilisation de la matière et par conséquent sur le temps de réaction et le volume du digesteur.

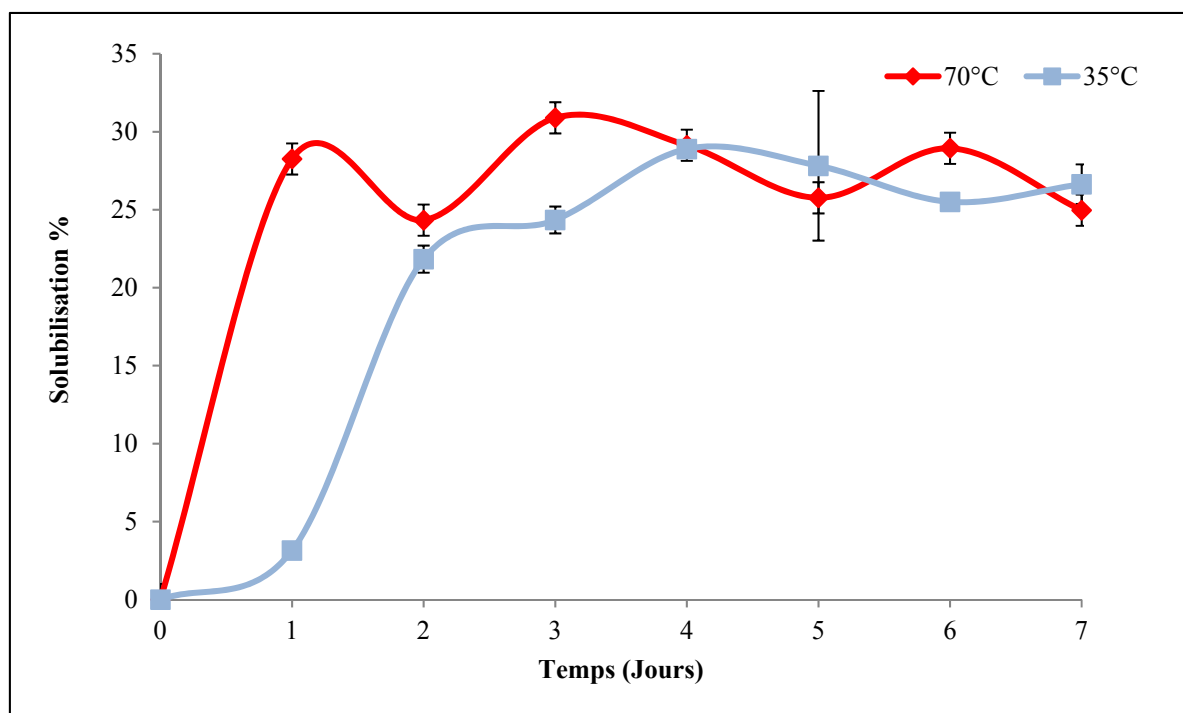


Figure 4.7 Degré de solubilisation de la matière particulière en présence d'inoculum mésophile à 35°C et 70°C

Les résultats du suivi de l'efficacité de la solubilisation de la matière insoluble en présence d'inoculum thermophile à 55°C et 70°C sont illustrés dans la Figure 4.8. Comme le montre les allures des courbes, le même phénomène de latence est constaté pour la série 55°C. Encore une fois, la population bactérienne avait probablement besoin d'adaptation aux conditions du

milieu. Cette phase dure une journée, après cela, une phase de croissance commence pour atteindre un maximum de solubilisation d'environ 25 % après quatre jours de fermentation. Quant à la solubilisation de la matière à 70°C, elle présente une allure différente par rapport à la température de 55°C. Comme le montre les résultats, la liquéfaction de la matière insoluble commence immédiatement après incubation avec un taux maximal d'environ 40 % à la quatrième journée. Cela signifie que le temps de séjour de quatre jours est nécessaire pour une solubilisation maximale.

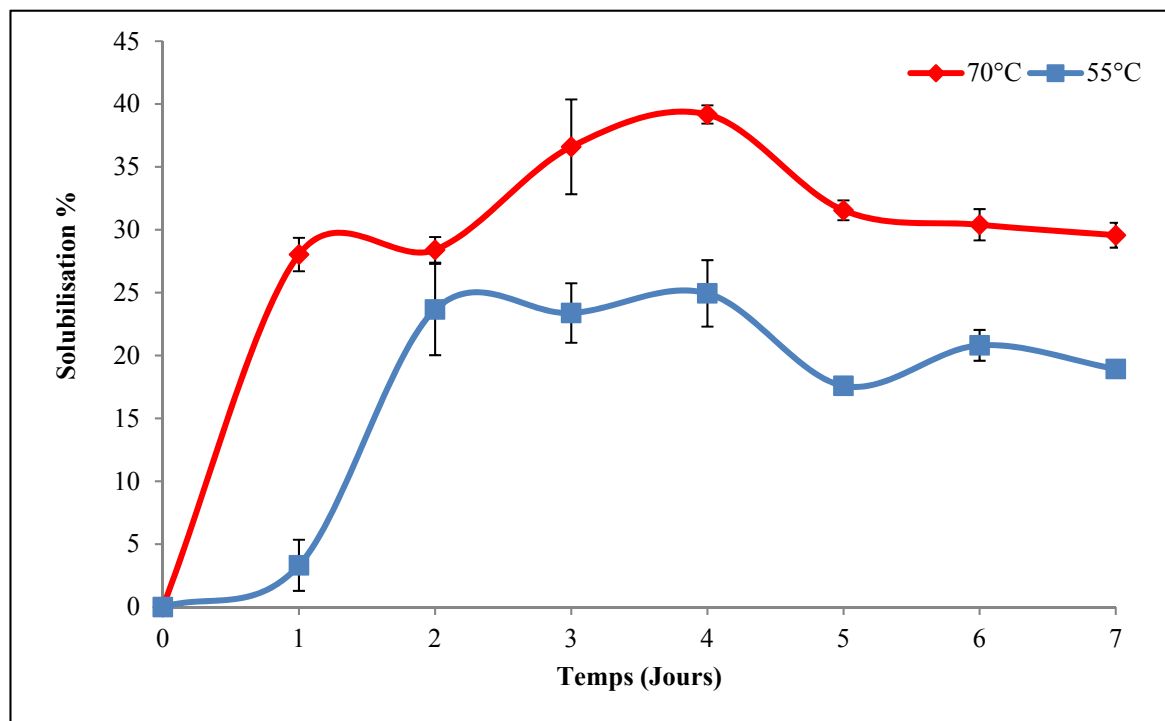


Figure 4.8 Degré de solubilisation de la matière particulaire dans le réacteur en présence d'inoculum thermophile à 55°C et 70°C

Par contre, la comparaison des résultats de la solubilisation à 35°C et 55°C, montre que la liquéfaction est plus élevée en condition mésophile (environ 29 %) qu'en condition thermophile (proche de 25 %). Cela montre que l'augmentation de la température affectait la composition et l'activité de la population microbienne dans cette plage de température mais pas à 70°C où le taux est plus élevé.

Des observations comparables ont été rapportées dans la littérature. Les travaux de Wu, Li-Jie et al. (2016) sur la digestion anaérobie de boue activée à 70°C ont fait valoir que l'étape hyperthermophile jouait un rôle important dans la solubilisation de la DCO avec un taux de solubilisation de 34 %. Un taux de solubilisation de 43.1 % a également été enregistré pour la fermentation d'ordures artificielles à 70°C (Lee, Hidaka et Tsuno, 2008). Un autre phénomène similaire a été observé par les travaux de Komemoto et al (2009b) lorsqu'il a étudié l'effet de la température sur la production des AGVs et de biogaz dans la solubilisation anaérobie des déchets alimentaires. Il a constaté que le taux de DCOs en conditions mésophile de 35°C et 45°C était de l'ordre de 70 % et 72 % respectivement, contrairement à la condition thermophile de 55°C où la solubilisation n'avait pas dépassé 56 %. Ces valeurs se rapprochent des résultats obtenus dans cette thèse avec une différence dans le pourcentage qui est due probablement aux différents facteurs tels que la composition du substrat, le volume du réacteur, le mode d'alimentation et les méthodes de calcul du degré de solubilisation, sachant que dans certains cas, ce degré est calculé en fonction de la DCO ou en fonction de la teneur en matière sèche.

4.3 Évolution de la phase acidogénèse

Le suivi de la phase acidogénèse est effectué à travers les composés produits (composés organique et biogaz) pendant la fermentation acidogène des particules solubles. Sachant que le pH joue un rôle important dans le fonctionnement biochimique du milieu réactionnel, il a été inclus dans le suivi de cette étape.

4.3.1 Les composés organiques

Comme montre les Figures 4.9, une faible production d'acide acétique et d'acide lactique majoritairement est observée dans le réacteur sans inoculum à 70°C. Cela suggère d'une part que les microorganismes présents dans les déchets alimentaires ne sont pas suffisants pour la consommation du carbone, et d'autre part, que la population présente n'est pas très active. Cette faible activité est sûrement due au pH du milieu réactionnel qui est resté aux alentours de 4.4 et 4.6 tout au long du test.

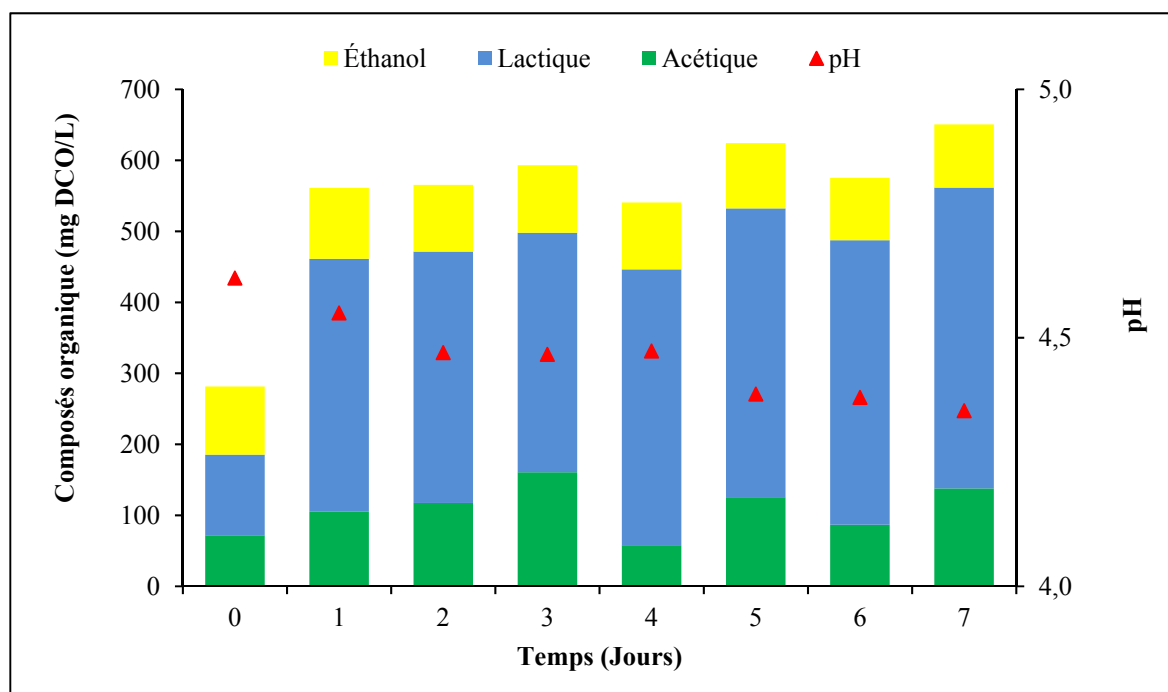


Figure 4.9 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en absence d'inoculum à 70°C

La composition des produits dans le réacteur à 70°C en présence d'inoculum hyperthermophile est illustrée à la Figure 4.6. Comme le montre les résultats, les acides produits sont l'acide acétique et l'acide lactique, cependant, la concentration de ces deux acides reste faible comparée aux résultats obtenus dans les autres réacteurs (résultats ci-après), ce qui explique la valeur du pH du milieu. En effet, le pH de ce réacteur a peu varié ; sa valeur est passée de 7.5 à 7.3 en sept jours de réaction. La stabilité du pH est due à faible production d'acides organiques.

D'autre part, la concentration de l'éthanol de départ dans les deux réacteurs (fig. 4.9 et 4.10) reste à peu près la même durant toute l'expérience, ce qui signifie qu'il n'y a pas de production d'alcools dans les deux digesteurs. Ceci peut être expliqué par l'inhibition des bactéries produisant de l'alcool.

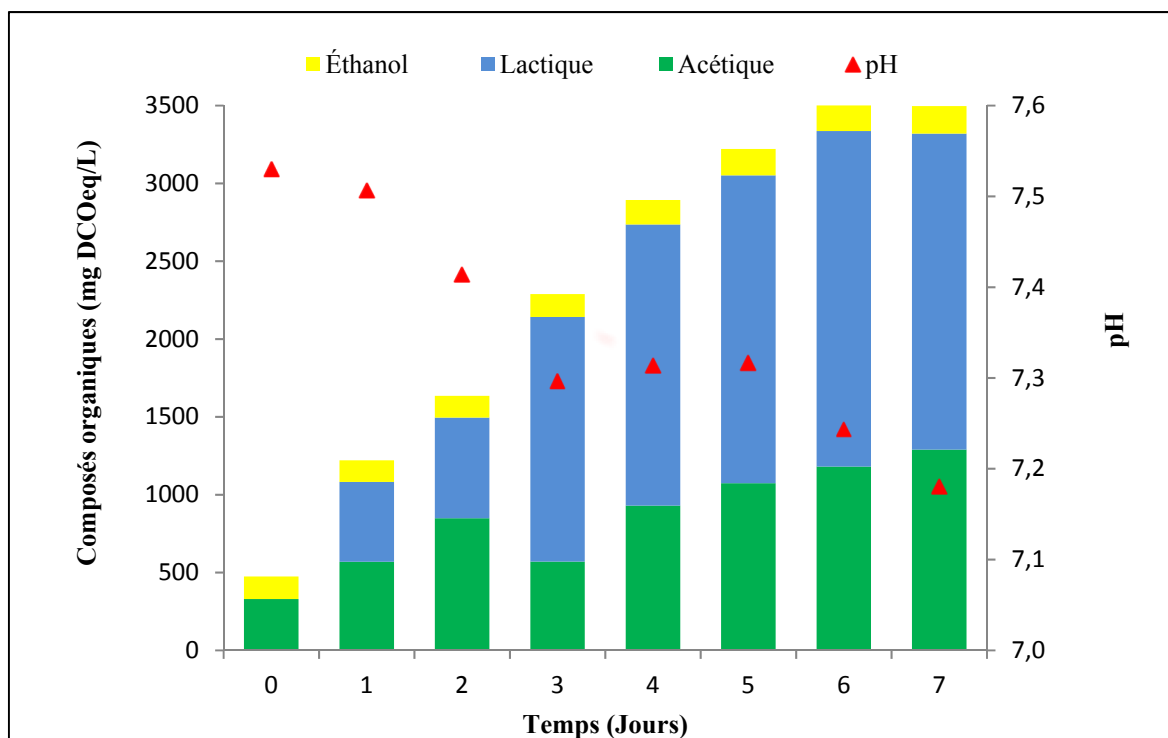


Figure 4.10 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile à 70°C

Comme le montre les Figures 4.11 et 4.12, l'acide commun à tous les réacteurs est l'acide acétique, ce qui correspond à trois résultats retrouvés dans la littérature (Bolzonella et al., 2007; He et al., 2012; Lee, Hidaka et Tsuno, 2009). La concentration la plus élevée est dans les conditions mésophiles (environ 10 000 mg DCOeq/L), tandis qu'elle est significativement plus basse à 55°C (4000 mg DCOeq/L) et 70°C (1000 mg DCOeq/L) pour le réacteur avec de l'inoculum thermophile et 6000 mg DCOeq/L pour le réacteur avec de l'inoculum mésophile). Cependant, il est difficile de différencier l'impact entre 55°C et 70°C, puisque la concentration la plus élevée en dehors des conditions mésophiles et la concentration la plus faible se sont produites à 70°C ; c'est plutôt l'inoculum qui fait une différence, puisque les deux concentrations d'acide acétique les plus élevées sont produites en présence d'inoculum mésophile pour les deux températures de 35°C et 70°C.

L'acide butyrique est produit à des conditions mésophiles et thermophiles, mais aucune trace de cet acide n'est retrouvée à 70°C ; il est donc clair que c'est les conditions hyperthermophiles qui suppriment la fermentation butyrique. De plus, la concentration la plus élevée est retrouvée à 55°C (environ 5000 mg DCOeq/L contre 3800 mg DCOeq/L à 35°C). D'après les résultats, cette valeur correspond à un pH de 6.0. En effet le suivi de ce paramètre a montré une stabilité du pH du milieu autour de 6.0 après la troisième et quatrième journée pour les conditions mésophiles et thermophiles respectivement. Cela est en accord avec les travaux précédents qui ont montré que le pH idéal pour la formation de l'acide butyrique est de 6.0 (Cysneiros et al., 2012; Dogan et al., 2009; Jiang et al., 2013).

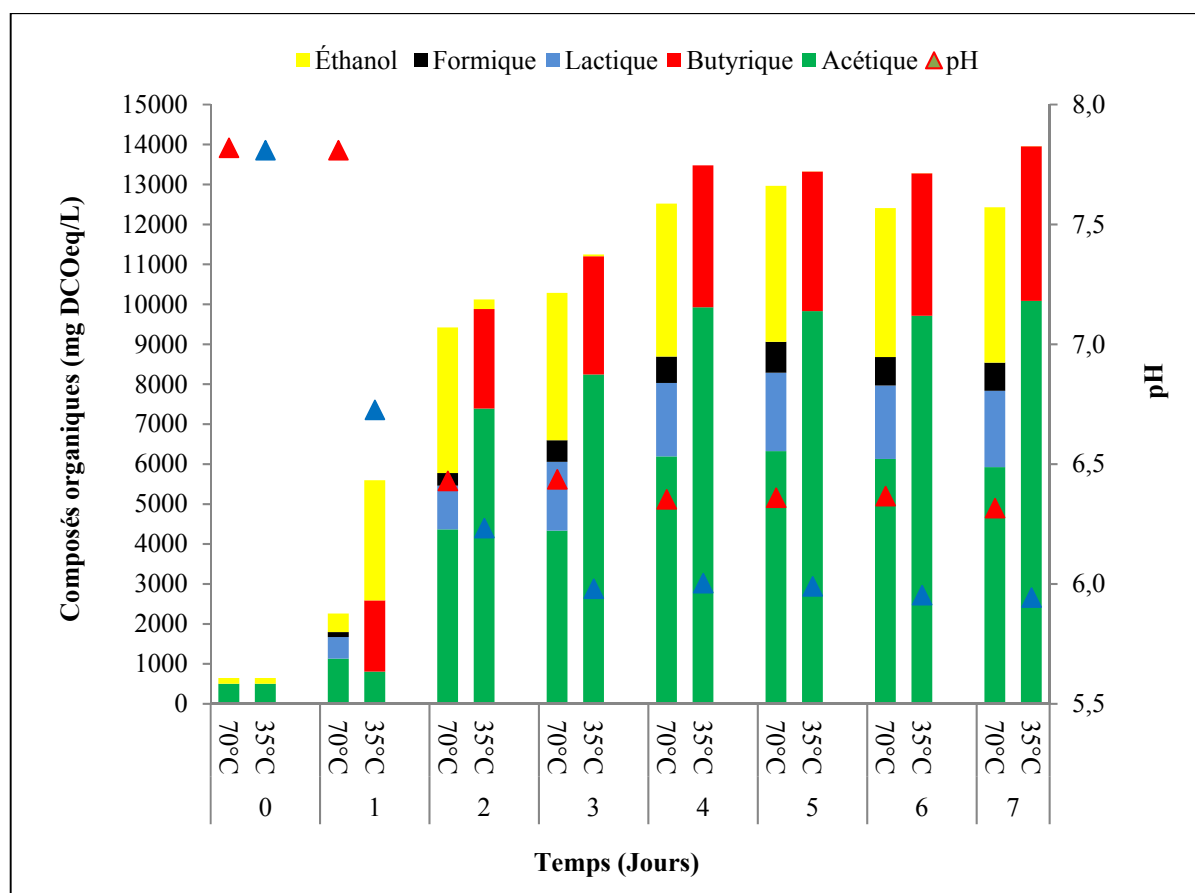


Figure 4.11 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en présence d'inoculum mésophile à 35°C et 70°C

L'acide lactique est considéré comme un produit de la fermentation des déchets alimentaires (Wang et al., 2001; Wang et al., 2002). Une production relativement élevée d'acide lactique à 70°C est observée alors qu'elle n'est presque pas détectée à 55°C et absente à 35°C quelle que soit la source d'inoculum; l'effet de la température sur la production de l'acide lactique n'a pas été largement étudié dans la littérature, mais les résultats permettent de confirmer que la production d'acide lactique est favorisée à 70°C. De plus, l'acide lactique est renforcé lorsque le pH est d'environ 5.3 (7000 mg DCO/L), ce qui confirme que c'est le pH optimal pour une fermentation lactique. Une concentration très faible d'acide lactique est produite à 55°C les trois premiers jours puis consommée. La disparition de cet acide coïncide avec une augmentation de l'acide acétique, ce qui est conforme à la littérature (Moletta, 2008; 2011).

En plus de l'acide lactique, l'acide formique, qui est un acide carboxylique simple (Rice et al., 2002) est trouvé à 70°C en présence d'inoculum mésophile (700 mg DCO/L), mais aucune trace n'a été trouvée dans les autres réacteurs à cette température. Une faible concentration d'acide formique est mesurée à 55°C pendant les trois premiers jours de l'essai, puis la concentration devient négligeable le quatrième jour, due probablement à la présence d'archées méthanogènes, sachant que ces derniers peuvent utiliser directement l'acide formique pour la production du méthane (Cohen et al., 1979; Page et al., 2014). D'après les courbes du pH dans ces deux réacteurs, la valeur à ces deux températures (55°C et 70°C) est d'environ 6, ce qui explique la présence d'acide formique à cette température. L'explication la plus raisonnable est que, en plus de la température, le pH a un effet sur la production d'acide formique, et que le pH idéal se situe autour de 6, sachant que le pH joue un rôle dans les conditions d'exploitation des bactéries acidogènes (Kim et al., 2003; Ponsá et al., 2008).

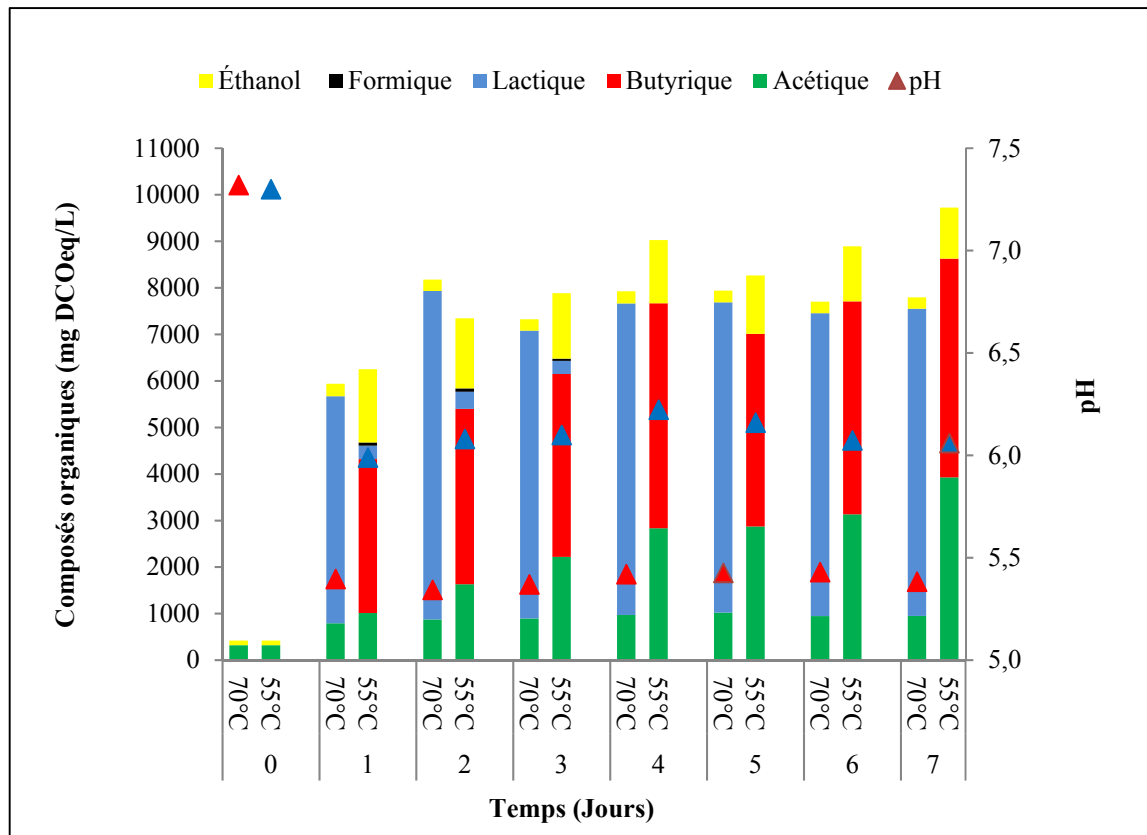


Figure 4.12 Composition des acides et alcools et pH du réacteur en présence d'inoculum thermophile à 55°C et 70°C

La concentration d'éthanol dans le réacteur à 35°C a atteint un maximum après un jour, mais diminue rapidement après la deuxième journée, tandis que la concentration des AGVs augmente, ce qui signifie que l'alcool a été transformé en AGVs et en particulier en acide acétique, conformément à ce qui est trouvé dans la littérature (Kothari et al., 2014a; Ostrem, 2004). Le même réacteur a une réponse différente à 70°C (en présence d'inoculum mésophile), la concentration d'éthanol est beaucoup plus élevée et maintenue comme telle tout au long de l'essai (4000 mg DCOeq/L). La production d'alcool dans le réacteur à 55°C est plus élevée que la production à 70°C en présence d'inoculum thermophile (1100 mg DCOeq/L contre 260 mg

DCOeq/L environ), ce qui est probablement dû au pH du milieu. D'après le suivi du pH, il est clair que le pH idéal pour la formation de cet alcool est égal à 6.0.

Par ailleurs, le taux de fermentation maximal est assez similaire à 70°C et 35°C dans le réacteur en présence d'inoculum mésophile (7.8 g DCOeq/L.J et 8 g DCOeq/L.J respectivement). Cependant, le taux maximal de fermentation est trois fois plus élevé à 70°C qu'à 55°C en présence d'inoculum thermophile (22.8 g DCOeq/L.J et 6.8 g DCOeq/L.J respectivement).

Différents travaux ont été effectués sur la phase acidogénèse. Cependant, certains résultats sont controversés. Liang et al. (2014) a comparé la production de l'acide lactique à partir d'épluchure de pommes de terre comme substrat à différentes conditions de température. Il a constaté que bien que l'hydrolyse ait été favorisée à 55°C, le rendement de l'acide lactique était plus important à 35°C, suivi de l'acide acétique et de l'éthanol. Tang et al. (2016) est arrivé à la même conclusion lorsqu'il a étudié l'effet du pH et de la température sur la conversion des résidus de table en acide lactique. Toutefois, Kim et al. (2012) a obtenu une production égale à 92 % d'acide lactique à partir du glucose comme substrat à des températures de 50°C à 55°C contrairement à la température mésophile où la concentration était négligeable. Les résultats des travaux de Lee et al. (2009) étaient cependant presque similaires aux présents travaux. Cet auteur a comparé les performances de la digestion anaérobie d'un mélange de boue et d'ordures en condition thermophile et hyperthermophile, il a trouvé que l'acide lactique était le plus important mais aucun résultat sur l'acide formique ni l'éthanol n'a été obtenu.

4.3.2 Composition du biogaz

Le suivi des réacteurs contenant de la matière organique seule ou en présence d'inoculum hyperthermophile n'a révélé aucune production de biogaz. Cela est dû très probablement à l'absence ou la faible d'activité bactérienne. C'est la raison pour laquelle aucune figure n'apparaît pour ces réacteurs.

La Figure 4.13 résume les performances des réacteurs à 35°C et à 70°C en présence d’inoculum mésophile. Les résultats montrent la production de biogaz par rapport au volume réactionnel. L’accumulation du biogaz dans ces deux réacteurs est composé d’H₂ (240 mg DCOeq/L à 35°C et 550 mg DCOeq/L à 70°C). De plus, une production de CH₄ en condition mésophile est constatée, à la fin du test (620 mg DCOeq/L), représentant un rendement en méthane de 3 %, ce faible rendement est à cause du pH acide du milieu. Aussi, des traces de CH₄ sont retrouvées à 70°C représentant 0.3% de tous les produits formés à la phase acidogénèse. Ce résultat suggère la présence de population méthanogène malgré la haute température. Cela rejoint les travaux de Charleston (2008) qui a trouvé que la méthanogénèse pouvait se produire entre 60°C et 73°C et que les groupes concernés fonctionnaient à cette plage de température.

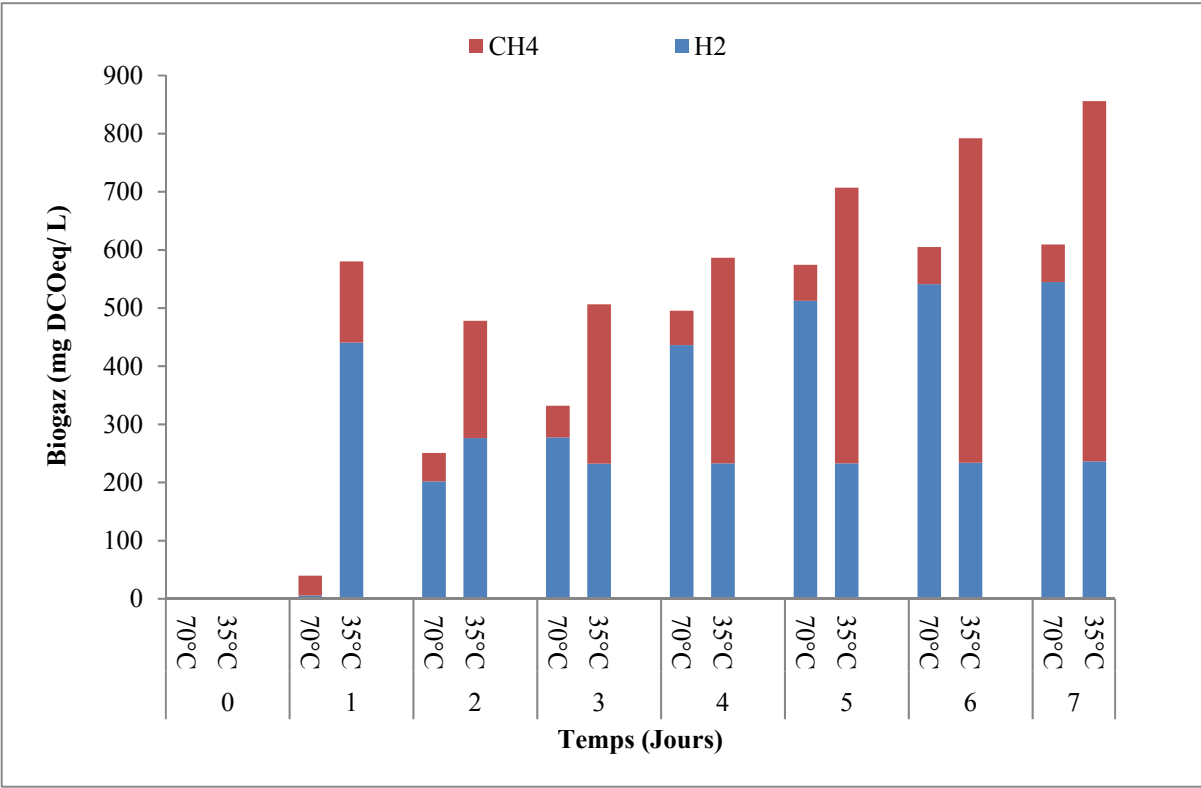


Figure 4.13 Production cumulée de biogaz dans le réacteur en présence d’inoculum mésophile à 35°C et 70°C

Les données des réacteurs en présence d'inoculum thermophile sont illustrées à la Figure 4.14. Comme le montre les résultats, le principal produit gazeux retrouvé est le CH_4 avec une production d'environ 1300 mg DCOeq/L à 55°C. De plus, malgré le pH acide du milieu, production de CH_4 a été détectée dans le réacteur à 70°C. Un rendement de 7 % a été obtenue à 55°C comparativement à 1% à 70°C. Le faible rendement de CH_4 à cette température démontre l'incapacité des archées méthanogènes à convertir efficacement les acides à un faible pH.

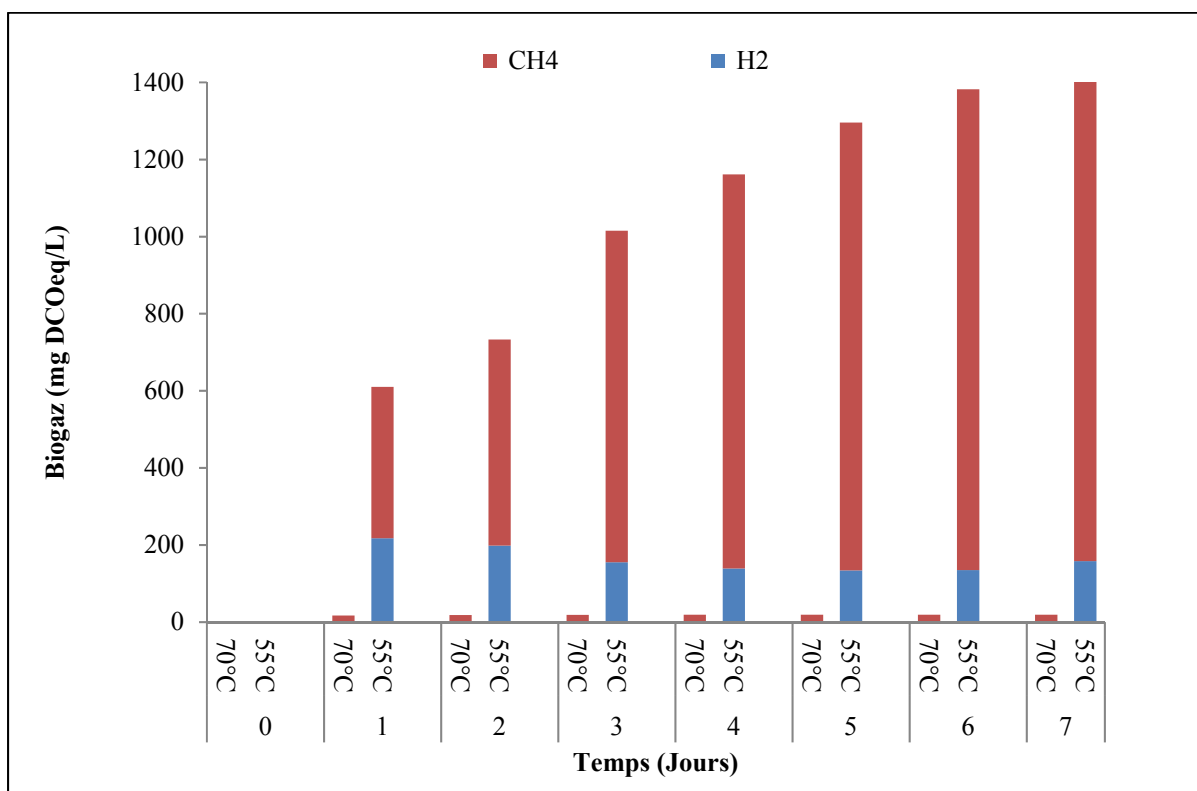


Figure 4.14 Accumulation du biogaz dans le réacteur AD à 55°C et 70°C

CHAPITRE 5

MODÉLISATION DE L'ÉTAPE ACIDOGÉNESE

Ce chapitre aborde les étapes de la construction d'un modèle acidogénèse hyperthermophile (HAM), en vue de pouvoir prédire le comportement de la phase acidogénèse en condition hyperthermophile. Pour ce faire, les nombreux essais expérimentaux réalisés en présence d'inoculum mésophile au chapitre 4 ont permis de calculer les paramètres du modèle et de le tester. Après validation, le modèle HAM est testé dans des conditions normales de fermentation, c'est-à-dire en condition mésophile à 35°C. Par la suite, le modèle est combiné au modèle ADM1 afin de vérifier la faisabilité d'une digestion anaérobie en deux phases avec une acidogénèse hyperthermophile.

5.1 Développement du modèle

L'objectif du modèle est de prédire la production des composés organiques à partir de la matière organique soluble à 70°C. Les étapes intermédiaires revêtent une importance moindre que l'étape acidogénèse : les phases d'hydrolyse et acidogénèse ont donc été regroupées en une seule étape en considérant que la matière est déjà soluble. En outre, l'étape d'hydrolyse n'est pas considérée dans le modèle. Ce regroupement permet de s'affranchir des carbohydrates, des protéines, des lipides, des acides aminés et des acides gras à longue chaîne en considérant que la matière soluble (monomères) était composée essentiellement de glucose (Kothari et al., 2014b). Ce substrat est utilisé par les bactéries acidogènes pour leur croissance ainsi que la production des composés organiques (acétique, lactique, formique et éthanol), du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Le modèle considère que la matière soluble (S) est convertie en composés organiques selon le principe diphasique. Une seule population

microbienne acidogène à l'intérieur de milieu de digestion est considérée suivant une cinétique de Monod. Après validation du modèle HAM, il est testé dans des conditions normales de fermentation c'est-à-dire en condition mésophile à 35°C.

5.1.1 Hypothèses du modèle

La dynamique du modèle est basée sur les hypothèses suivantes :

- ✓ la matière soluble issue de l'hydrolyse des résidus alimentaires est composée de glucose ;
- ✓ les produits de la fermentation à 70°C sont composés d'acide acétique, d'acide lactique, d'acide formique, d'éthanol et de la biomasse ;
- ✓ les acidogènes sont les organismes majoritaires dans le réacteur;
- ✓ la croissance bactérienne suit une cinétique de Monod;
- ✓ la température et le pH sont considérés constants tout au long de la réaction ;
- ✓ l'inhibition n'est pas considérée car elle n'a pas été observée pendant l'expérience.
- ✓ l'influence de l'hydrogène dans le digesteur n'est pas prise en compte, car il a été supposé que sa production et sa consommation avait lieu immédiatement (Merkel et Krauth, 1999).

5.1.2 Modèle cinétique

Le modèle se présente sous la forme suivante :

- Croissance des bactéries

Pour la croissance des bactéries acidogènes, la cinétique de Monod est considérée.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (5.1)$$

- Consommation du substrat

- ✓ La variation de la concentration de la matière soluble en fonction du temps est exprimée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu X}{Y_X} \quad (5.2)$$

- ✓ La variation de la concentration des bactéries est représentée par :

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - K_d X \quad (5.3)$$

où S représente la concentration du substrat (mg /L), μ_{max} est le taux de croissance maximal (1/Jour), K_S est la constante de demi-saturation (mg/L), X est la concentration en microorganismes (mg VSS/L), k_d le taux de mortalité des bactéries (1/Jour) et Y_X la fraction du substrat convertie en biomasse (mg-X/mg-S).

- Production du substrat :

- ✓ Taux de production de l'acide acétique :

$$\frac{dAA}{dt} = \frac{Y_{AA}}{Y_X} \mu X \quad (5.4)$$

- ✓ Taux de production de l'acide lactique :

$$\frac{dLA}{dt} = \frac{Y_{LA}}{Y_X} \mu X \quad (5.5)$$

- ✓ Taux de production de l'acide formique :

$$\frac{dFA}{dt} = \frac{Y_{FA}}{Y_X} \mu X \quad (5.6)$$

✓ Taux de production de l'éthanol :

$$\frac{dEOH}{dt} = \frac{Y_{EOH}}{Y_X} \mu X \quad (5.7)$$

Où $Y_{AA}, Y_{LA}, Y_{FA}, Y_{AA}, Y_{EOH}$ (mg/mg-S) représente la fraction du substrat convertie (coefficient de rendement) en acide acétique, en acide lactique, en acide formique et en éthanol respectivement.

5.1.3 Estimation des paramètres du modèle

Le problème crucial avec des équations cinétiques est toujours l'estimation des paramètres (Merkel et Krauth, 1999). Dans le cas de cette thèse, le rendement en produits et en biomasse à partir d'une quantité de substrat est basé sur la relation stœchiométrique entre la production d'acide et la croissance des bactéries. La formule stœchiométrique de la matière particulaire biodégradable est exprimée par $C_6H_{12}O_6$ (Kothari et al., 2014b) et la masse cellulaire bactérienne est représentée par la formule empirique $C_5H_7O_2N$ (Liu et al., 2008) en assumant que les bactéries utilisent le NH_4^+ comme source d'azote (McCarty, 2012). Durant la phase de fermentation, l'éthanol, l'acide acétique, lactique et formique sont retrouvés en forte concentration dans la phase liquide. Les données stœchiométriques sont calculées à partir des demi-réactions montrées au tableau 5.1.

Tableau 5.1 Demi-réactions utilisées pour la stœchiométrie (McCarty, 2012)

Demi réaction	
Donneur (R_d)	
Glucose :	$1/4 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/24 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 1/4 \text{ H}_2\text{O}$
Accepteur (R_a)	
Acétate :	$1/8 \text{ CO}_2 + 1/8 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/8 \text{ CH}_3\text{COO}^- + 3/8 \text{ H}_2\text{O}$
Lactate :	$1/6 \text{ CO}_2 + 1/12 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/12 \text{ CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 1/3 \text{ H}_2\text{O}$
Formate :	$1/2 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{ HCOO}^- + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$
Ethanol :	$1/6 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/12 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/4 \text{ H}_2\text{O}$
Synthèse cellulaire (R_c)	
$1/5 \text{ CO}_2 + 1/20 \text{ HCO}_3^- + 1/20 \text{ NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\rightarrow 1/20 \text{ C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 9/20 \text{ H}_2\text{O}$
Réaction globale (R)	
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 0.527 \text{ NH}_4^+ + 1.942 \text{ HCO}_3^-$	$\rightarrow 0.264 \text{ C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 1.103 \text{ CH}_3\text{COO}^- +$ $0.264 \text{ CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 0.839 \text{ HCOO}^- +$ $1.007 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1.799 \text{ CO}_2 +$ $3.645 \text{ H}_2\text{O}$

où R_d représente la demi-réaction du substrat donneur d'électrons (glucose), R_a est la demi réaction du produit accepteur d'électrons (acétate, lactate, formate et éthanol), R_c représente la demi réaction de la synthèse des cellules et finalement R qui représente la réaction globale.

Les résultats des coefficients de rendements et les paramètres cinétiques estimés sont donnés au tableau 5.2, exception faite de la valeur de K_s qui a été tirée de la littérature puisque c'est un paramètre indépendant de la température (Batstone et al., 2002).

Tableau 5.2 Valeurs des paramètres cinétiques estimés à 70°C

Paramètres	Unité	Valeurs
μ_{max}	1/Jour	12.21
K_s	mg/L	150
K_d	1/Jour	2.02
Y_X	mg-X/mg-S	0.50
Y_{AA}	mg-AA/mg-S	0.40
Y_{LA}	mg-LA/mg-S	0.15
Y_{FA}	mg-FA/mg-S	0.14
Y_{EOH}	mg-EOH/mg-S	0.16

5.2 Résultats de la modélisation

5.2.1 Modélisation de la formation des composés organiques

Le modèle HAM décrit la cinétique de formation de l'acide acétique, lactique et formique et de l'éthanol à partir de résidus de table soluble. Les barres d'erreur sont définies avec la méthode de l'écart-type basée sur une moyenne de trois échantillons.

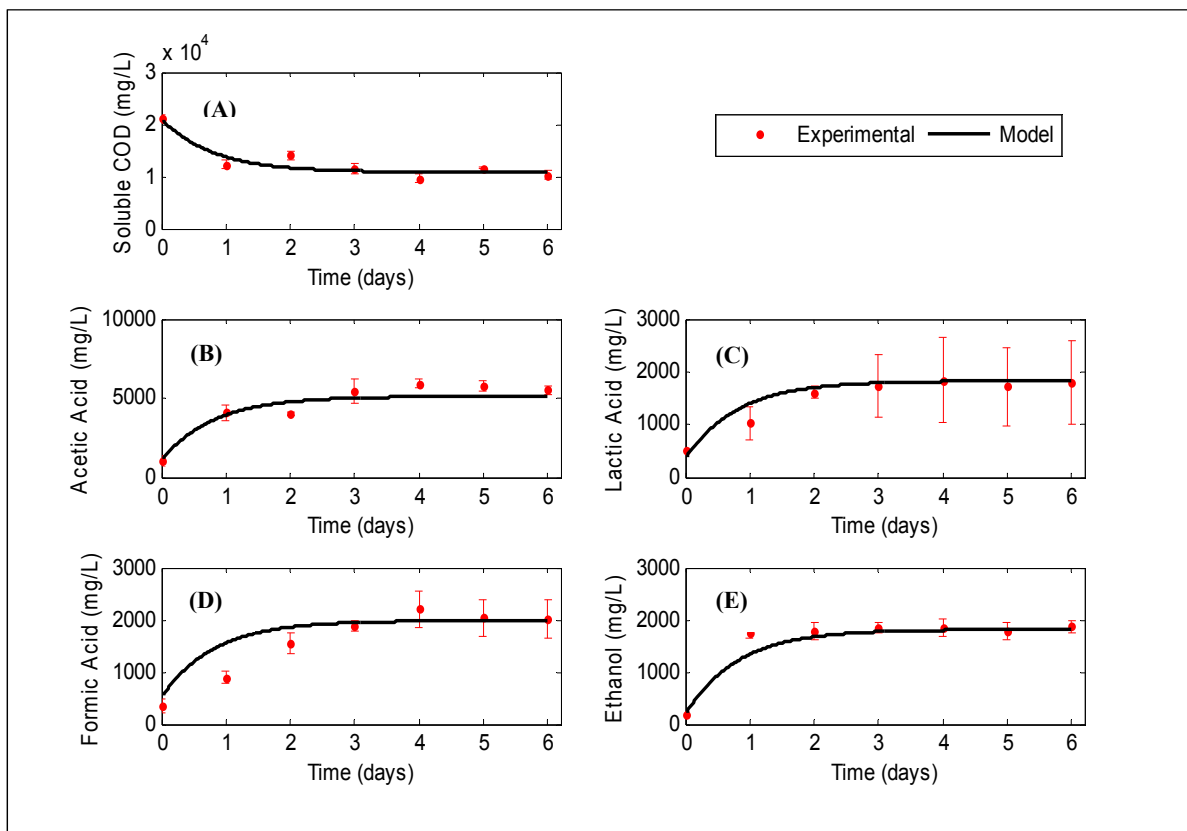


Figure 5.1 Résultats expérimentaux et simulés de la consommation du substrat (A), de la formation de l'AA (B), de la formation de l'LA (C), de la formation du FA (D) et la formation de l'EOH (E) à 70°C

La Figure 5.1 montre que les résultats de la simulation et de l'expérience montrent le même profil. Les meilleures valeurs d'ajustement pour ce modèle sont indiquées dans le Tableau 5.2. D'après les courbes de la Figure 5.1, une bonne corrélation est obtenue entre les résultats mesurés en pratique et les valeurs prédites par le modèle. Les deux courbes présente approximativement la même forme, sauf dans le cas de l'acide formique où les résultats simulés sont légèrement supérieurs aux résultats réels (les deux premiers jours). Les mesures de corrélation entre les valeurs mesurées et prédites de la DCOs, des acides et de l'éthanol sont résumées au tableau 5.3. Les résultats montrent un bon accord entre les sorties du modèle et les résultats expérimentaux.

Tableau 5.3 Coefficients de corrélation entre les concentrations mesurées et prédites

	DCOs	Acide acétique	Acide formique	Acide lactique	Éthanol
Valeur de R ²	0.95	0.96	0.97	0.99	0.92

5.2.2 Validation du modèle

La validation du modèle est réalisée en augmentant la charge organique à 6g VS/L.J dans le réacteur et en utilisant les mêmes paramètres cinétiques du modèle. Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 5.2.

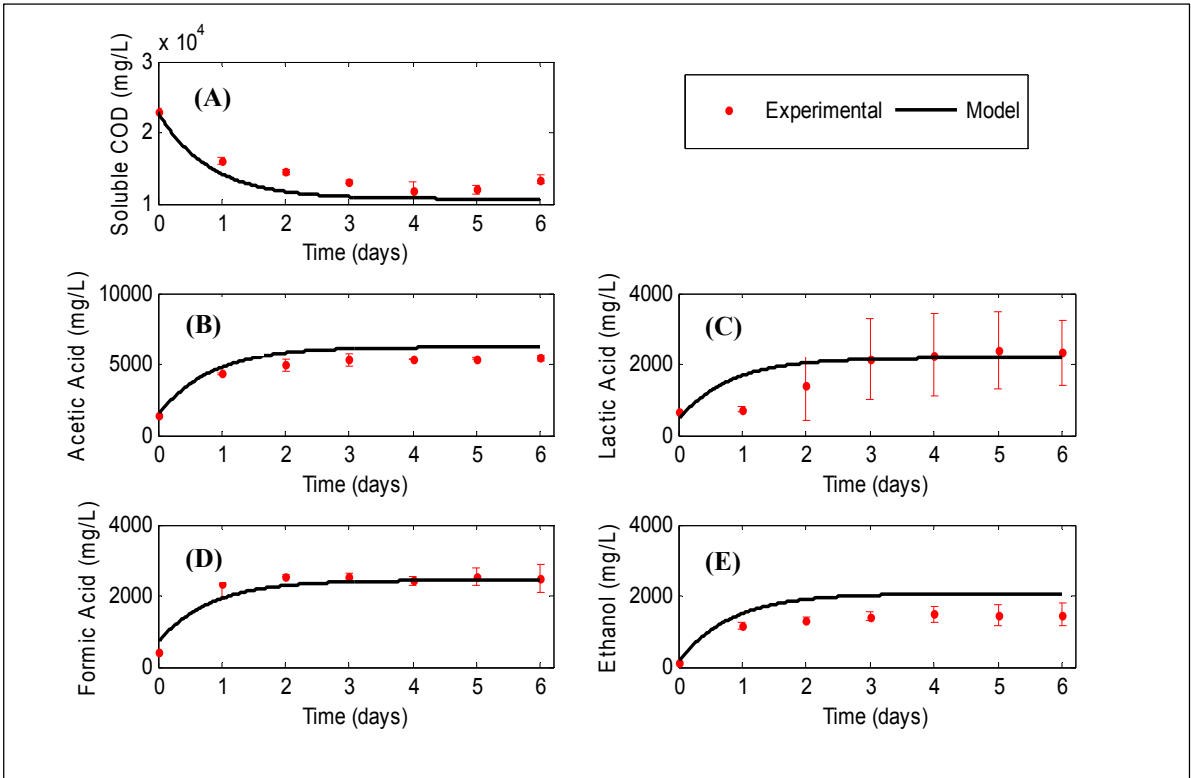


Figure 5.2 Résultats de l'expérimentation et la validation de la consommation du substrat (A), de la formation de l'AA (B), de la formation de l'LA (C), de la formation du FA (D) et la formation de l'EOH (E) à 70°C

Les résultats de la validation soulignent la bonne estimation des paramètres. De plus, Les mesures statistiques pour la corrélation entre les valeurs mesurées et prédites (tableau 5.4) confirment la capacité du modèle à prédire adéquatement le comportement du processus.

Tableau 5.4 Mesures statistiques de la corrélation entre les valeurs mesurées et prédites

	DCOs	Acide acétique	Acide formique	Acide lactique	Éthanol
Valeur de R²	0.95	0.95	0.92	0.92	0.86

5.3 Application du modèle aux conditions mésophiles

Les acides produits dans la série en présence d'inoculum mésophile à 35°C sont constitués principalement d'acide acétique et d'acide butyrique. Le modèle HAM dans cette partie est testé dans les conditions mésophiles afin de prédire la phase acidogénèse à 35°C.

5.3.1 Estimation des paramètres à 35°C

Les valeurs des paramètres cinétiques et des coefficients de rendement retenus à 35°C sont résumés au tableau 5.5.

Tableau 5.5 Valeurs des paramètres cinétiques estimés à 35°C

Paramètres	Unité	Valeurs
μ_{max}	1/Jour	12.89
K_d	1/Jour	1.62
Y_X	mg-X/mg-S	0.59
Y_{AA}	mg-AA/mg-S	0.89
Y_{BA}	mg-BA/mg-S	0.07

5.3.2 Résultat de la simulation dans les conditions mésophiles

À la suite d'une estimation des paramètres, les résultats montrent que le modèle peut également être utilisé dans des conditions mésophiles pour la prédiction des concentrations des acides produits à l'étape acidogénèse (coefficient de corrélation de 0.99 pour la DCOs, 0.95 pour l'acide acétique et 0.88 pour l'acide butyrique).

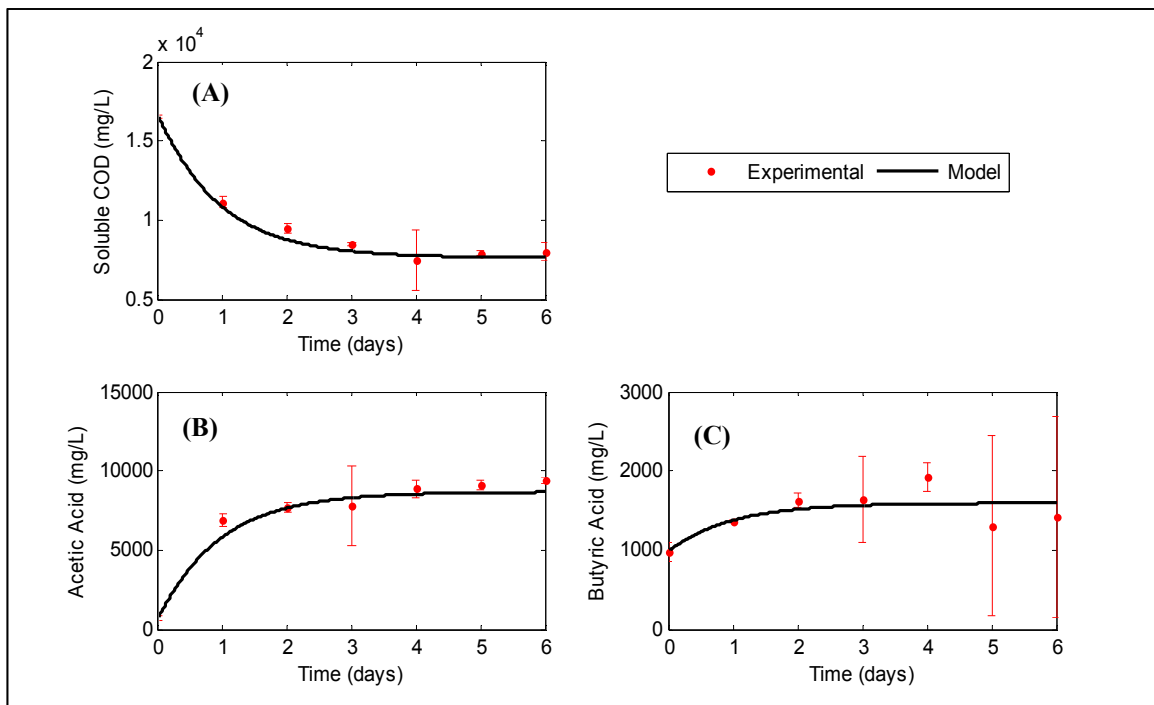


Figure 5.3 Résultats expérimentaux et simulés de la consommation du substrat (A), de la formation de l'AA (B) et de la formation du BA (C) 35°C

5.4 Modélisation de la digestion anaérobie en deux étapes

Dans le but de tester une seconde fois le modèle HAM, une combinaison a été effectuée avec le modèle ADM1 afin de pouvoir prédire la performance d'une digestion anaérobie en deux étapes à travers la production de méthane. Le modèle présenté prend en considération la production du CH_4 à différents temps de séjour hydraulique, suivant deux scénarios : le premier scénario considère une acidogénèse à 35°C avec le modèle HAM suivie d'une méthanogénèse

à 35°C avec le modèle ADM1. Le second scénario quant à lui combine le HAM à 70°C au modèle ADM1 à 35°C pour la phase méthanogénèse. Comme le montre la Figure 5.4, une séparation de phase est incluse dans le procédé afin de récupérer l'acide lactique (LA), l'acide formique (FA) et l'éthanol (EOH) à des fins de valorisation autre que le CH₄. L'entrée de la deuxième étape est composée de l'acide acétique (AA), de l'acide butyrique (BA), de l'acide valérique (VA) et des acides gras à longue chaîne (AGLC) séparément.

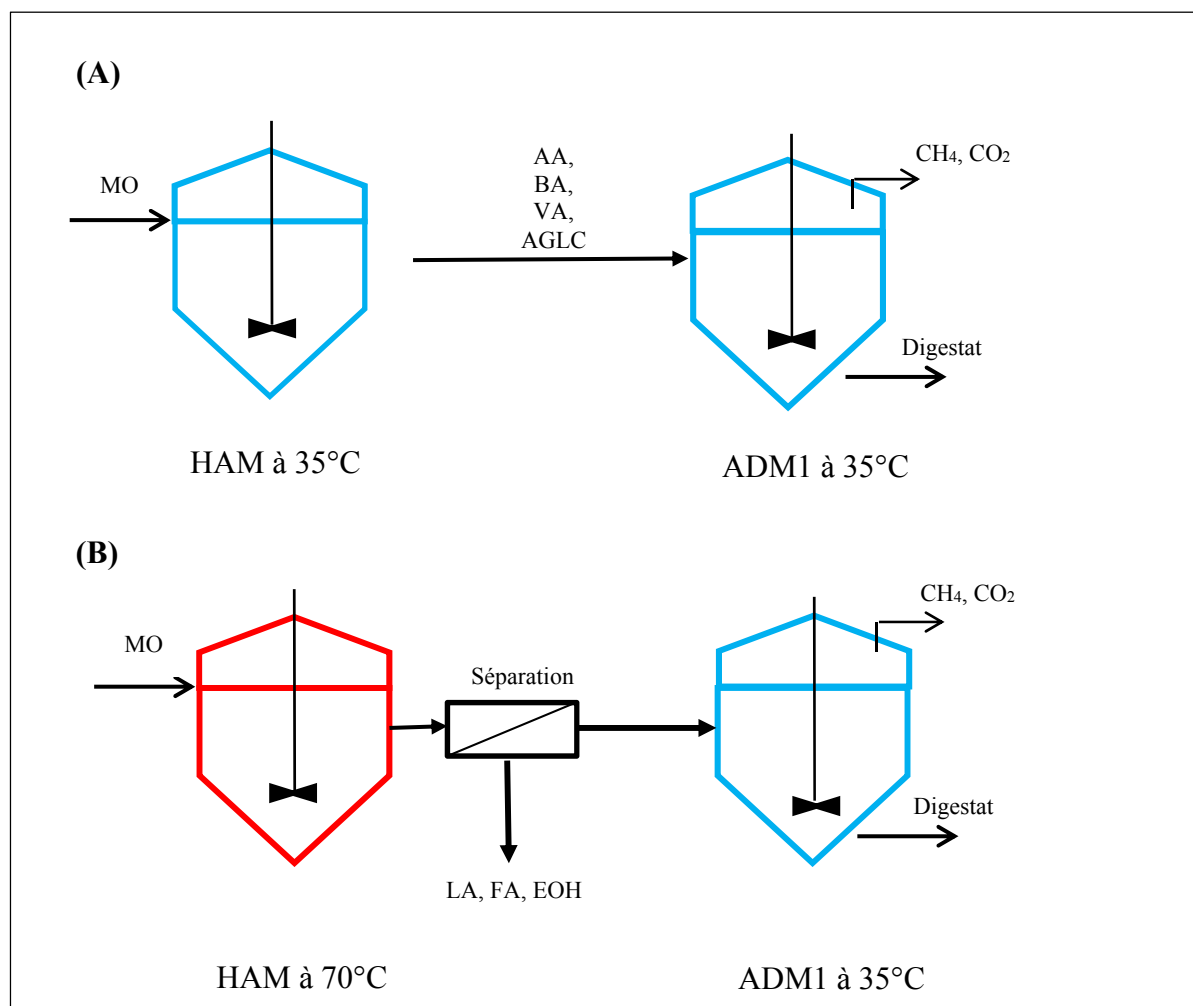


Figure 5.4 Digestion anaérobie en deux étapes avec acidogénèse à 35°C (A) et à 70°C (B)

5.4.1 Hypothèses de travail

La modélisation de l'ensemble de la digestion anaérobie en deux étapes est basée sur les hypothèses suivantes :

- ✓ la digestion est faite en deux étapes avec une première étape hyperthermophile (ou mésophile) et une deuxième étape mésophile ;
- ✓ l'alimentation des réacteurs se fait de façon continue ;
- ✓ le procédé de séparation sert à récupérer l'AA, FA et l'EOH ;
- ✓ le procédé de séparation n'est pas inclus dans la modélisation ;
- ✓ le modèle ADM1 est utilisé au complet (Annexe I) pour représenter la deuxième étape avec un ajustement de :
 - la DCOs qui n'a pas réagi dans la première étape est composée de l'AA, de VA, de BA, des AGLC séparément ;
 - la concentration des bactéries à la sortie du premier réacteur à 70°C est inférieure de 10 % par rapport à la concentration à 35°C.

Sur la base des hypothèses décrites ci-dessus, les bilans de masse de la première étape ont été réécrits pour une opération en continue comme suit :

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad (5.8)$$

$$\frac{dS}{dt} = D (S_{in} - S_{out}) - \frac{\mu X}{Y_X} \quad (5.9)$$

$$\frac{dX}{dt} = D (X_{in} - X) + \mu X - K_d X \quad (5.10)$$

$$\frac{dAA}{dt} = -D AA + \frac{Y_{AA}}{Y_X} \mu X \quad (5.11)$$

$$\frac{dLA}{dt} = -D LA + \frac{Y_{LA}}{Y_X} \mu X \quad (5.12)$$

$$\frac{dFA}{dt} = -D FA + \frac{Y_{FA}}{Y_X} \mu X \quad (5.13)$$

$$\frac{dEOH}{dt} = -D EOH + \frac{Y_{EOH}}{Y_X} \mu X \quad (5.14)$$

5.4.2 Résultats de la simulation

Les allures données par les deux profils de la Figure 5.5 présentent le débit du CH₄ produit dans le cas d'une acidogenèse mésophile et une acidogenèse hyperthermophile à un TSH variant entre 7 et 15 jours pour chaque réacteur.

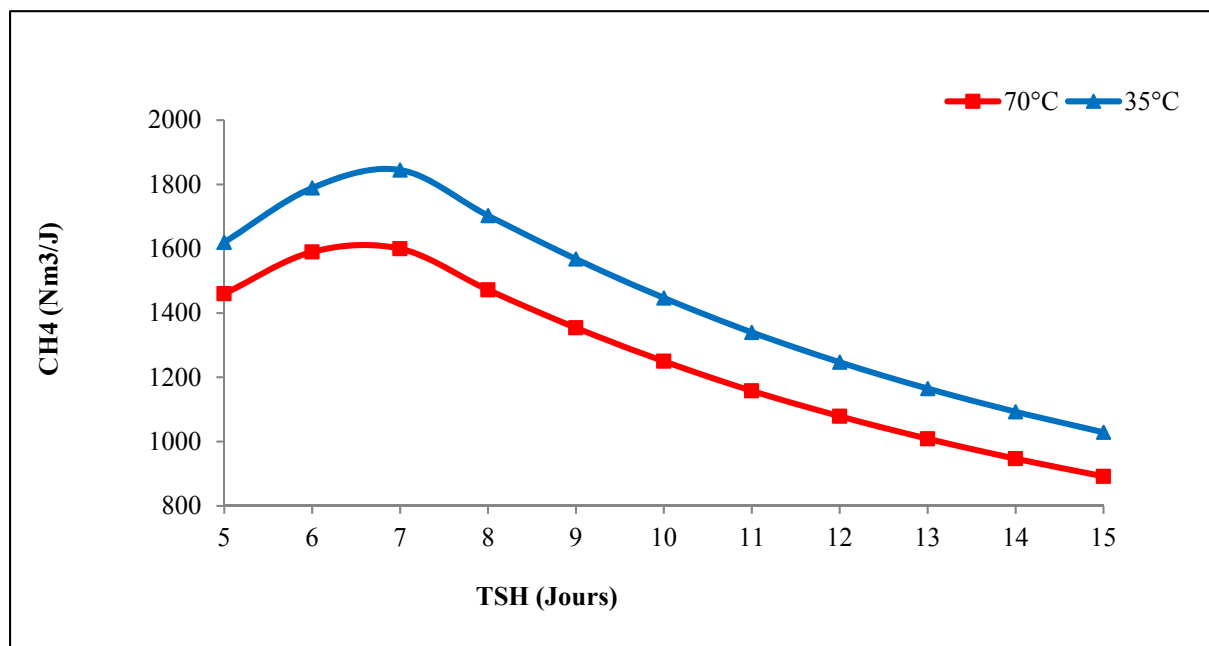


Figure 5.5 Production du CH₄ avec une acidogenèse à 35°C et à 70°C

Les résultats de la simulation montrent des allures similaires dans les deux cas de figure avec une diminution significative de la production de CH₄ avec l'augmentation du TSH. La Figure 5.5 montre qu'un TSH entre 7 et 8 jours pour chaque réacteur est suffisant pour avec un débit maximal de CH₄ et qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter le temps de réaction au-delà de

cette période, ce qui permet de réduire la taille du réacteur. Cette constatation est en accord avec la littérature qui rapporte que le temps moyen d'une digestion anaérobie en deux étapes varie entre 10 et 15 jours (Mata-Alvarez, 2003; Moletta, 2011)

De plus, les résultats de la simulation montrent que le débit produit à 35°C (1850 Nm³/J) est supérieur au débit à 70°C (1600 Nm³/J). Cette variation est due à la variation de l'alimentation à l'entrée du deuxième réacteur. En effet, dans le cas d'une acidogenèse hyperthermophile, le deuxième réacteur est alimenté d'acide acétique seulement, contrairement au deuxième scénario où le réacteur acidogenèse est alimenté d'acide acétique et d'acide butyrique. Cette simulation suggère que dans le cas d'une production de méthane seulement, il n'est pas nécessaire de travailler en conditions hyperthermophiles. Toutefois, il est avantageux de faire une acidogenèse hyperthermophile dans le cas d'une production de méthane d'une part et d'une production d'acide lactique, formique et éthanol d'autre part.

CHAPITRE 6

DISCUSSION

Le dernier chapitre présente une analyse générale des résultats obtenus. Il aborde les différents produits issus d'une acidogenèse hyperthermophile ainsi que les avantages environnementaux, sociaux et économiques d'une telle application.

6.1 Production de composés organiques

Comme le montre les résultats au chapitre 4, la fermentation acidogène des résidus de cuisine en conditions hyperthermophiles a favorisé la formation de certains composés organiques absents à des températures mésophile et thermophile. La transformation des résidus alimentaire en ces produits offre une solution alternative pour réduire la quantité croissante des déchets d'une part, et permet de répondre au problème d'éthique posé par l'utilisation d'aliments pour la production de produits chimiques d'autre part. La décomposition des monomères à 70°C a conduit à la production de molécules comme l'éthanol, l'acide lactique et l'acide formique, avec un ratio (par rapport au total des composés organiques produits) égal à 31 %, 15 %, 6 % respectivement.

L'éthanol ou encore alcool éthylique est un produit chimique utilisé comme matière première pour une large gamme d'applications comme les produits chimiques, le carburant, les boissons, les produits pharmaceutiques et les cosmétiques. La réduction des ressources non renouvelables et l'élargissement constant des problèmes environnementaux a conduit à trouver une alternative à ses ressources. Par conséquent, l'utilisation de ressources renouvelables (bioéthanol) prend de plus en plus d'attention. La majeure partie de bioéthanol produite globalement (90-95%) provient de la fermentation de différents types de matières premières telles que, la canne à sucre, la paille, le maïs, le blé, la cellulose et les algues, tandis que le reste (éthanol synthétique) est produit à partir du craquage du pétrole brut et/ou du gaz naturel

(Bhutto et al., 2007). Pendant la deuxième guerre mondiale, plusieurs usines de production d'éthanol à partir de la cellulose ont vu le jour en Allemagne, en Russie, en Chine, en Corée, en Suisse et aux États-Unis et ce afin de fournir une source renouvelable de carburant. Cependant, à la fin de la guerre, l'éthanol synthétique est arrivé pour concurrencer le bioéthanol, ce qui a obligé beaucoup d'industries à fermer (Lin et Tanaka, 2006). La première usine utilisant des matières premières lignocellulosiques a été opérationnelle en 2004 au Canada (Tampier et al., 2004). En 2006, pour le marché mondial de l'éthanol, le Brésil a disposé de plus de 300 usines productrices de bioéthanol, produisant quinze milliards de litres par an et alimentant trois millions de voitures à l'éthanol pur. En 2015, la majeure partie de l'éthanol produit dans le monde est fourni par les États-Unis et le Brésil, atteignant ensemble des valeurs de plus 85% de la production mondiale (Sarris et Papanikolaou, 2016).

L'acide lactique, connu aussi sous le nom de l'acide du lait, est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus chimiques. L'augmentation continue de la demande de ce produit a entraîné un taux de croissance annuel de 15 % du marché mondial, représentant une production d'environ 0.35 Mt/an (Tang et al., 2016). Environ 50 % de la production mondiale provient de synthèse chimique à partir de pétrole, de gaz naturel et de charbon, le reste est produit par un procédé de fermentation. À l'heure actuelle, la production d'acide lactique par fermentation utilise des matières premières alimentaires telles que le soja, le sucre pur, la paille, le maïs, la farine, les résidus de grains et l'amidon, ce qui pourrait entraîner des pénuries alimentaires et des augmentations de prix (Kleerebezem et al., 2015). Par conséquent, l'utilisation d'une matière première non alimentaire telle que les résidus de table offre un substrat non compétitif, rentable et respectueux de l'environnement pour la production de l'acide lactique (Eom et al., 2015; Wu et al., 2015). En outre, de nombreuses études sont en accord avec les résultats obtenus dans cette thèse et affirment que les déchets alimentaires pouvaient être un matériau potentiel pour la fermentation lactique en raison de son contenu élevé en amidon (Li et al., 2015; Liang, McDonald et Coats, 2014). Cet acide est connu pour être polyvalent et donc largement utilisé dans différents domaines tels que l'industrie agroalimentaire comme régulateur de l'acidité de certains produits alimentaire et comme acidulant à cause de sa saveur acide très légère, il peut être utilisé aussi comme additif

aromatisant et conservateur. Il possède aussi des applications non alimentaires telles que l'industrie pharmaceutique comme coagulant de sang, l'industrie chimique comme la fabrication des colorants, de textile et du cuir, du plastique biodégradable et finalement dans la production de produits cosmétiques (Kleerebezem et al., 2015).

L'acide formique, appelé aussi acide méthanoïque, est le plus simple des acides carboxyliques. Longtemps, il a été considéré comme un composé chimique d'intérêt industriel mineur. La capacité mondiale de production est de l'ordre de 500 kt/an (Benoît et Emptoz, 2016). Dans la nature, cet acide est retrouvé dans les glandes de plusieurs insectes comme les abeilles et les fourmis (d'où son nom) mais aussi sur les poils de certaines plantes. Il est utilisé dans différentes applications; principalement comme agent de conservation et antibactérien dans l'alimentation humaine et animale. Il est également utilisé comme solvant pour enlever les peintures et la rouille des surfaces métalliques, dans l'industrie des brasseries comme désinfectant et agent nettoyant, et enfin pour la production du caoutchouc naturel pour la fabrication des pneus (Djemoui, 2013).

La séparation efficace de ces produits est d'une grande importance économique pour industrie. Les procédés de séparation et de purification sont les deux principaux facteurs qui déterminent le coût de production de ces produits. Différentes méthodes de purification peuvent être utilisées, telles que les techniques membranaires (Zacharof et Lovitt, 2014) et en particulier la nano filtration et l'osmose inverse, l'extraction liquide / liquide (Laiadi, Hasseine et Merzougui, 2012) où divers solvants ont été testés pour améliorer la récupération des acides à partir des solutions aqueuses et enfin les échanges d'anions (Zhang et Yang, 2015).

6.2 Production de méthane et consommation d'énergie

Les réponses obtenues de la prédiction de la production du CH_4 à partir de la fermentation des résidus alimentaires en deux étapes, ont clairement montré qu'il est possible de combiner le modèle HAM au modèle ADM1, et cela quelle que soit la température des deux réacteurs. Les débits estimés par la combinaison des deux modèles sont d'environ $1850 \text{ Nm}^3/\text{J}$ pour une

fermentation acidogène mésophile, et de 1600 Nm³/J dans le cas d'une fermentation acidogène hyperthermophile. L'application d'une digestion anaérobie en deux phases avec une acidogenèse hyperthermophile présente une caractéristique attrayante : elle permet la récupération simultanée des composés organiques comme l'éthanol, l'acide lactique et l'acide formique d'une part et le méthane d'autre part. Bien que les performances d'épuration et d'élimination de la matière volatile par digestion anaérobie suffisent pour implanter un tel procédé, il est impératif d'exploiter la source énergétique que cela représente. De ce fait, la récupération du méthane contenu dans le biogaz comme produit final fait de la digestion anaérobie un processus d'ingénierie environnementale, et cela pour deux raisons principales : le fait que le méthane soit un composé peu soluble dans l'eau contribue directement à l'attractivité du procédé ; autrement dit, un traitement en aval limité est nécessaire pour convertir le méthane en électricité ou en gaz naturel. Le second avantage de produire un produit gazeux est la moindre consommation d'énergie pour le fonctionnement du bioréacteur (Lee et al., 2014).

Il est nécessaire de réaliser un bilan énergétique afin de déterminer si un tel procédé est économiquement rentable. En général, l'énergie consommée par un système de méthanisation en deux se présente comme suit :

$$E_{EC} (GJ) = E_{chauffage} + E_{pompage} + E_{mixage} \quad (6.1)$$

Où $E_{chauffage} (GJ)$, $E_{pompage} (GJ)$, $E_{mixage} (GJ)$ représente l'énergie (annuelle) utilisée pour chauffer le réacteur, pomper et mélanger le substrat respectivement.

L' $E_{chauffage}$ est calculée suivant la formule suivante (Appels et al., 2008) :

$$E_{chauffage} = U * A (T_2 - T_1) \quad (6.2)$$

Avec U est le coefficient de transfert thermique (kW/m²/K¹), A la surface du réacteur (m²), T_2 la température du digesteur (K) et T_1 la température externe (K).

En prenant en considération que l' $E_{pompage}$ et E_{mixage} est égale à 0.0097 kW/m^3 (Nguyen et al., 2016), que le procédé est composé de deux étapes, que le débit de CH_4 produit est d'environ $1600 \text{ Nm}^3/\text{J}$ avec une première étape hyperthermophile et de $1850 \text{ Nm}^3/\text{J}$ avec une première étape mésophile (selon la simulation au chapitre 5). Le bilan énergétique associé à la performance de la digestion anaérobie peut être établi. Le résultat du bilan est présenté à la Figure 6.1.

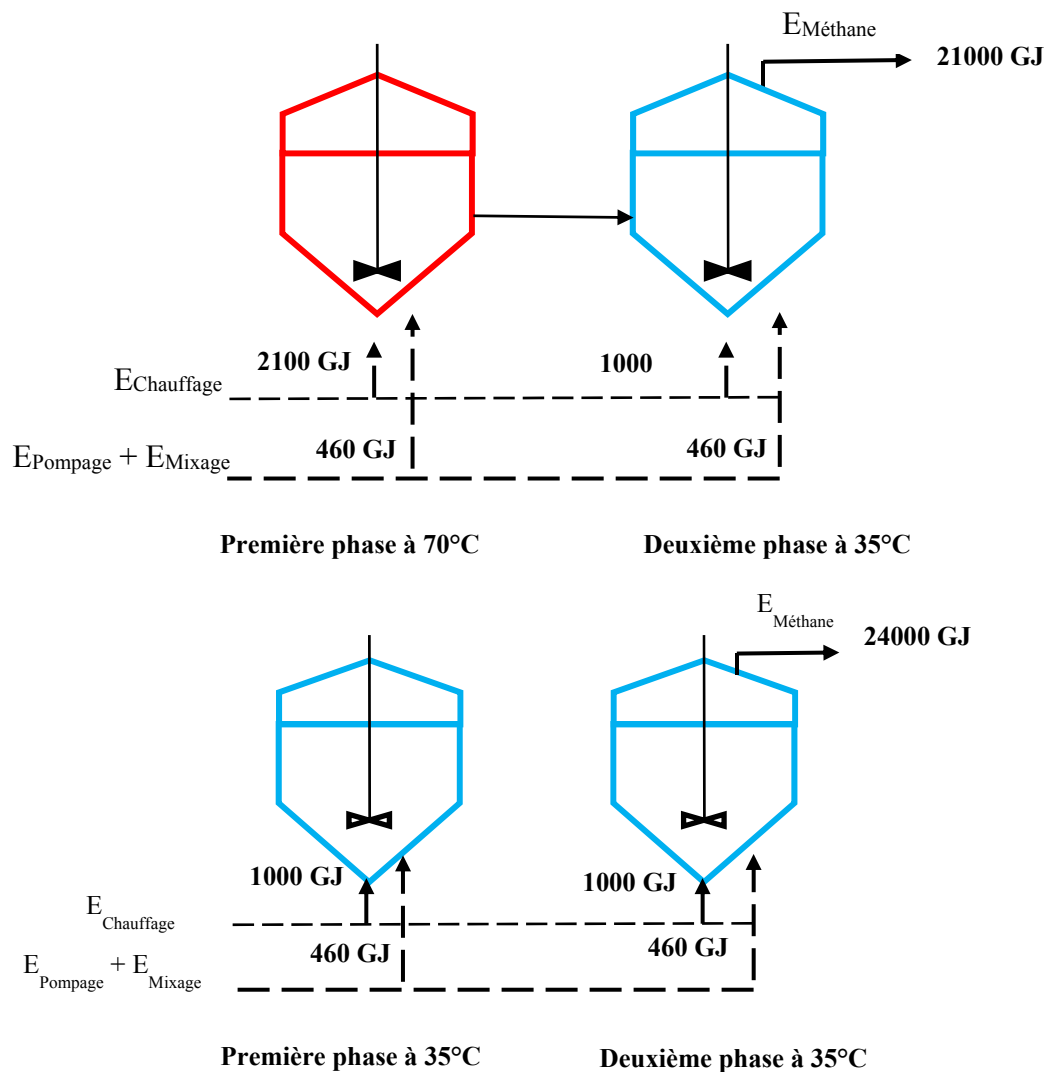


Figure 6.1 Bilan énergétique annuel de la digestion anaérobie en deux étapes

Les analyses du bilan énergétique indiquent que, pour une température ambiante de 5°C, l'énergie totale nécessaire à l'exploitation d'un système de fermentation des résidus de tables en deux étapes avec une acidogenèse hyperthermophile est d'environ 4000 GJ par an et de 3000 GJ par an pour une première étape mésophile. Ces besoins en énergie sont récupérés à partir de la production de l'énergie renouvelable, en considérant que 1m³ de méthane est équivalent à 10 kWh (Moletta, 2011). Par conséquent, l'énergie électrique récupérable dans ces conditions d'exploitation est égale à 17000 GJ annuellement et 21000 GJ par an pour une acidogenèse hyperthermophile et mésophile respectivement. Ces résultats révèlent un bon potentiel de l'application de la DA hyperthermophile pour le traitement des résidus alimentaires, pour la récupération d'énergie renouvelable et l'autosuffisante énergétique.

6.3 Avantages environnementaux, sociaux et économiques du projet

Les effets du projet sur l'environnement sont nombreux. Un projet de DA en mode sec permet une diminution de la consommation en eau potable et par conséquent une diminution de la quantité des eaux usées produites. La haute température quant à elle réduit d'une manière très significative la présence des polluants microbiologiques et permet le recyclage amélioré des éléments nutritifs. La matière digérée restante après le processus de méthanisation (digestat) est un produit fertilisant à haute valeur agronomique car il est très facilement assimilable par les plantes. De plus, la haute température permet une diminution importante de la matière organique résiduelle grâce à son effet sur l'hydrolyse des particules, par conséquent plus de quantité de résidus peut être traitée. Enfin, la mise en place d'une DA permet de détourner la matière résiduelle de l'enfouissement et de ce fait accroître et revaloriser ces espaces en terrains sportifs et parcs. La méthanisation à haute température permet également, à l'échelle locale, de supprimer le problème du stockage des matières pourrissables (odeurs et concentration d'insectes) et à diminuer les concentrations des gaz à effet de serre. La dépendance aux combustibles fossiles sera réduite puisque la méthanisation permet de produire une énergie renouvelable.

Les effets sur l'aspect société offrent une image positive. L'avantage social d'un réacteur de méthanisation à haute température est sa taille. Grâce à son volume réduit, il est moins encombrant et moins visible pour le voisinage. De plus, l'utilisation de petites installations facilite leur mise en place dans des endroits très peuplés, cela encourage une production décentralisée. Ainsi, la gestion locale des résidus est favorisée, ce qui réduit l'intensité des transports. Aussi, le traitement des matières putrescibles dans des réacteurs hermétiques à haute température réduit les odeurs nauséabondes très souvent rencontrées dans les centres d'enfouissement techniques. Par cela, on peut dire que la qualité de l'habitat ne sera pas affectée par la présence d'une telle installation. Un autre atout de cette technologie, est la contribution à l'amélioration de l'offre locale en produits de consommation courante (électricité et gaz). De plus, l'utilisation du biogaz produit localement au lieu des combustibles fossiles offre un sentiment de sécurité à la population locale car il y aura une amélioration de l'approvisionnement en matière de produit. Cela réduit la pollution atmosphérique due au transport de la matière, et par conséquent réduit les problèmes de santé que peut rencontrer les citoyens comme les maladies respiratoires et cutanés. D'autre part, les aspects sociétés tels que la coopération suprarégionale, la formation et la sécurité sociale peuvent bénéficier de cette technologie. Cela améliore la collaboration et l'engagement financier pour des partenariats avec d'autres régions et favorise l'implantation d'entreprise à forte valeur ajoutée, ce qui peut créer de l'emploi local et diminuer le taux de chômage, sans oublier l'amélioration de l'offre de places d'apprentissage et de formation.

L'évaluation de l'aspect économique montre que le projet améliore le budget public par le développement de l'infrastructure locale, la promotion d'une utilisation efficace des fonds publics et l'augmentation du revenu moyen disponible. En effet, une usine de méthanisation à voie sèche avec acidogenèse hyperthermophile permet de construire des unités à petit volume, ce qui signifie des besoins moindres en espace. Comme conséquence, cela permet aux grandes villes d'avoir des petits réacteurs à proximité des sources génératrices de résidus et économiser des coûts liés au transfert de la matière vers d'autres localités. Le secteur privé quant à lui, peut s'attendre à des effets positifs au niveau des investissements. Une technologie de ce genre permet de construire des digesteurs de taille et de nombre réduits, cela diminue les coûts de construction et de gestion. De plus, la haute température a une grande influence sur les revenus

de l'installation. Le projet permet de produire en plus d'un biogaz riche en méthane, des composés organiques à forte valeur ajoutée, tels que l'acide lactique, l'acide formique et l'éthanol. En outre, la digestion sèche dans des plages hyperthermophiles est responsable d'une formation d'un digestat sec et de meilleure qualité hygiénique. Dans ce sens, les traitements plus poussés liés à la déshydratation du digestat et la purification du compost ne sont pas nécessaires.

6.4 Contribution à l'avancement des connaissances et perspectives de recherche

Les résultats de ce travail se révéleront utile pour la communauté scientifique car, ils ont permis d'acquérir des connaissances sur l'effet des différentes températures sur les communautés microbiennes telles que les boues anaérobies en présence de résidus alimentaires. Un effet important est décrit en ce qui concerne la formation de l'acide lactique, de l'acide formique et l'éthanol dans des conditions hyperthermophiles.

Cette recherche montre également que le pH du milieu est étroitement lié à la température d'opération. Le changement de température favorise positivement la présence des microorganismes producteurs de l'acide lactique ou de l'acide formique ou de l'éthanol. Dans ce sens, il est démontré que les changements des conditions d'opérations doivent être soigneusement planifiés afin d'assurer la présence de la population microbienne nécessaire à l'achèvement du processus.

De plus, pour la première fois, un modèle dynamique décrivant l'étape acidogenèse dans des conditions hyperthermophiles est développé et validé. Ce modèle est capable de prédire la consommation de la matière organique soluble et la production de l'acide lactique, de l'acide formique et l'éthanol à une température hyperthermophiles. De plus, le modèle est testé dans des conditions mésophiles, et les résultats obtenus montrent qu'il est approprié pour la simulation de la phase acidogenèse dans des conditions standard de fermentation à 35°C.

En outre, cette recherche montre aussi que, la méthanisation des résidus de table en deux phases avec une fermentation acidogène hyperthermophile est possible et avantageuse. L'originalité de cette partie réside dans la possibilité de produire en plus du méthane, des produits possédant des propriétés physico-chimiques qui leur confèrent une utilisation importante dans différents domaines. Cela fait de cette voie de conversion un bioprocédé beaucoup plus intéressant.

Bien que les résultats de cette recherche soient très satisfaisants, certaines questions doivent être étudiées et analysées plus en détails avant d'envisager une installation à l'échelle industrielle. Tout d'abord, l'ensemble des travaux sont effectués à l'échelle laboratoire, il y aurait lieu de mener l'expérimentation dans un réacteur à l'échelle pilote, elle sera le complément des essais laboratoire, et elle permettra de régler certains nombres d'aspects de dimensionnement et d'aspects plus techniques difficile à optimiser à petite échelle.

De plus, les résultats ont montré que la formation des acides en conditions hyperthermophiles dépendait clairement du pH du milieu réactionnel. Il faudrait étudier plus en détails ce paramètre afin de maximiser le rendement en composés organiques. L'ajustement du pH favorisera la formation de l'acide voulu. D'autre part, l'optimisation du pH permettra de toucher à l'aspect microbiologie du milieu (types de populations, évolution dans le temps, conditions favorables). Ces aspects permettront une meilleure compréhension des phénomènes complexes relatifs à une acidogenèse hyperthrmophile.

Une autre piste d'étude se situe au niveau de la modélisation. Le modèle développé dans cette thèse ne prend pas en considération le facteur d'inhibition, vu que ce phénomène n'a pas été rencontré dans le cas de ces travaux. Pour les travaux ultérieurs, il faudrait tenir compte d'une éventuelle inhibition et de l'inclure dans le modèle HAM. De plus, il est recommandé de modéliser les résultats obtenus avec d'autres conditions opératoires pour montrer comment le modèle est capable de prédire le processus de dégradation.

Finalement, comme pour chaque nouvelle démarche, il y a lieu de s'interroger sur la pertinence de niveau de ressources à apporter pour la réalisation du projet. L'application de la haute

température pour la fermentation des composés organiques municipaux est une technique très intéressante, cependant, si l'énergie nécessaire pour son implantation et son exploitation dépasse le rendement de l'installation, il y a lieu de remettre en question sa pertinence. Les calculs effectués dans cette thèse ont montré clairement que le bilan énergétique était positif, mais les méthodes de séparation des acides issus de la fermentation et l'énergie nécessaire pour effectuer cette séparation n'ont pas été prises en compte. Les futurs travaux devraient étudier plus en détail cette question et déterminer la méthode la plus économique pour la valorisation des acides de la fermentation hyperthermophile.

CONCLUSION

Durant ces travaux de recherches, un certain nombre constatations propres à la digestion anaérobie en mode hyperthermophile est mis en évidence, constatations qui peuvent avoir des répercussions positives dans le milieu industriel. Les résultats expérimentaux obtenus en réacteurs en présence de matière organique seulement permettent de conclure que l'utilisation d'un inoculum est essentielle dans le processus de fermentation de la matière organique municipale. Une autre constatation retenue d'après les résultats de suivi du réacteur en présence d'inoculum hyperthermophile est que l'origine et la composition de la biomasse pourrait favoriser ou inhiber la réaction de transformation de la matière particulière en condition anaérobie. Cette conclusion est confirmée une seconde fois par les résultats des réacteurs en présence d'inoculum mésophile. En effet, la richesse de ce dernier en protéine a joué le rôle d'une solution tampon en maintenant un pH autour de 6 dans le réacteur à 70°C malgré la forte concentration des acides produits à cette température. De plus, l'absence de la phase de latence dans les réacteurs hyperthermophiles montre clairement que l'inoculum n'avait pas besoin de s'adapter progressive au changement de la température et que quelle que soit sa température d'origine (mésophile ou thermophile) il est capable de s'acclimater instantanément à 70°C.

Deuxièmement, le suivi de l'évolution de la phase hydrolyse et de la phase acidogenèse a permis de révéler d'importants avantages à opérer en conditions hyperthermophiles. Comme le montre les résultats de solubilisation, une efficacité de 40 % est atteinte à 70°C contrairement à un taux de 29 % et 25 % à 35°C et 55°C respectivement. En outre, ce qui est le plus intéressant à retenir, est la composition des composés organiques produits à 70°C. Les données recueillies montrent que les conditions hyperthermophiles favorisent la formation de certains produits absents en condition mésophile et thermophile. L'éthanol constitue 31% de la production totale des acides, suivi de l'acide lactique à raison de 15 % et l'acide formique avec un taux de 6 %. De plus, les résultats du suivi du pH montrent que le pH favorable pour la formation de l'acide lactique est de 5 et que la production de l'acide formique est favorisée à un pH de 6.

Par la suite, un modèle dynamique de prédiction de la phase acidogénèse en conditions hyperthermophiles HAM a été développé. Les nombreux essais expérimentaux réalisés ont permis de caler les paramètres du modèle et de le tester. L'objectif de cette partie était de modéliser la production des composés organiques à partir de la matière organique soluble. Une seule population microbienne a été considérée à l'intérieur de milieu de digestion suivant une cinétique de Monod. De plus, les coefficients de rendement ont été considérés à partir de données stœchiométriques comme décrit dans le chapitre 5. La démarche de modélisation de la consommation de la matière soluble ainsi que la production de l'acide lactique, de l'acide formique ainsi que l'éthanol lors de la fermentation de matière organique pendant la phase acidogénèse à 70°C a permis d'évaluer la possibilité d'une représentation mathématique de ces phénomènes observés lors de l'expérimentation. En effet, à travers les calculs effectués par simulation, le modèle HAM s'est révélé très performant pour la prédiction de différents produits et constitue une avancée pour la recherche. La qualité de l'ajustement entre les résultats expérimentaux et le modèle de prédiction laisse à suggérer que le modèle HAM peut être approprié pour prédire la génération de composés organiques à partir de la dégradation de résidus alimentaires dans des conditions de haute température (70°C) et même dans des conditions standard de fermentation (35°C).

Finalement, la combinaison du modèle HAM au modèle ADM1 permet de tester la faisabilité d'une digestion anaérobie en deux étapes avec une première étape hyperthermophile. L'utilisation du modèle ADM1 dans la simulation de la production du méthane selon différents cas de figures a montré une production de méthane supérieure dans le cas d'une acidogénèse mésophile comparé au scénario avec une acidogénèse à 70°C.

ANNEXE I

PRÉSENTATION DE LA MATRICE DE PETERSEN

Tableau A I-1 Coefficients biochimique (ρ_{ij}) et taux de réactions cinétiques (ρ_j) des composés solubles (i=1-12, j= 1-19)

<i>j</i>	Component → Process ↓	<i>i</i>	1 S_{su}	2 S_{aa}	3 S_{fa}	4 S_{va}	5 S_{bu}	6 S_{pro}	7 S_{ac}	8 S_{h2}	9 S_{ch4}	10 S_{ic}	11 S_{in}	12 S_i	Rate (ρ_j , kg COD.m ⁻³ .d ⁻¹)
1	Disintegration														$f_{sl,xc}$
2	Hydrolysis carbohydrates	1													$k_{dis} X_c$
3	Hydrolysis of proteins			1											$k_{hyd,ch} X_{ch}$
4	Hydrolysis of lipids	$1-f_{fa,li}$			$1-f_{fa,li}$										$k_{hyd,pr} X_{pr}$
5	Uptake of sugars	-1					$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i v_{i,5}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$		$k_{hyd,li} X_{li}$
6	Uptake of amino acids			-1		$(1-Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,6}$	$N_{aa} -(Y_{aa}) N_{bac}$		$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S} X_{su} / I_1$
7	Uptake of LCFA				-1				$(1-Y_{fa}) 0.7$	$(1-Y_{fa}) 0.3$			$-(Y_{fa}) N_{bac}$		$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} / I_1$
8	Uptake of valerate				-1			$(1-Y_{c4}) 0.54$	$(1-Y_{c4}) 0.31$	$(1-Y_{c4}) 0.15$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$		$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} / I_2$
9	Uptake of butyrate					-1			$(1-Y_{c4}) 0.8$	$(1-Y_{c4}) 0.2$			$-(Y_{c4}) N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu} / S_{c4}} / I_1$
10	Uptake of propionate						-1		$(1-Y_{pro}) 0.57$	$(1-Y_{pro}) 0.43$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$		$k_{m,c4} \frac{S_{su}}{K_S + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{c4} / S_{bu}} / I_1$
11	Uptake of acetate							-1				$-(1-Y_{ac})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$	$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} / I_2$
12	Uptake of hydrogen									-1		$-(1-Y_{h2})$	$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i v_{i,12}$	$-(Y_{h2}) N_{bac}$	$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} / I_3$
13	Decay of X_{su}														$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} / I_1$
14	Decay of X_{aa}														$k_{dec,Xsu} X_{su}$
15	Decay of X_{fa}														$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
16	Decay of X_{c4}														$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
17	Decay of X_{pro}														$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
18	Decay of X_{ac}														$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
19	Decay of X_{h2}														$k_{dec,Xac} X_{ac}$
															$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
															Inhibition factors: $I_1 = I_{pH} / N_{lim}$ $I_2 = I_{pH} / N_{lim} \cdot I_{h2}$ $I_3 = I_{pH} / N_{lim} \cdot I_{NH3} \cdot X_{ac}$
			Monosaccharides (kgCOD.m ⁻³)	Amino acids (kgCOD.m ⁻³)	Long chain fatty acids (kgCOD.m ⁻³)	Total valerate (kgCOD.m ⁻³)	Total butyrate (kgCOD.m ⁻³)	Total propionate (kgCOD.m ⁻³)	Total acetate (kgCOD.m ⁻³)	Hydrogen gas (kgCOD.m ⁻³)	Methane gas (kgCOD.m ⁻³)	Inorganic carbon (kmoleC.m ⁻³)	Inorganic nitrogen (kmoleN.m ⁻³)	Soluble inerts (kgCOD.m ⁻³)	

Tableau A I-2 Coefficients biochimique (ρ_{ij}) et taux de réactions cinétiques (ρ_j) des composés particuliers (i=13-24, j= 1-19)

<i>j</i>	Component → Process ↓	<i>i</i>	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Rate (ρ_j , kg COD.m ⁻³ .d ⁻¹)
			X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_i	
1	Disintegration		-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$									$f_{xl,xc}$
2	Hydrolysis carbohydrates			-1											$k_{dis} X_c$
3	Hydrolysis of proteins				-1										$k_{hyd,ch} X_{ch}$
4	Hydrolysis of lipids					-1									$k_{hyd,pr} X_{pr}$
5	Uptake of sugars						Y_{su}								$k_{hyd,li} X_{li}$
6	Uptake of amino acids							Y_{aa}							$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S} X_{su} / I_1$
7	Uptake of LCFA								Y_{fa}						$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} / I_1$
8	Uptake of valerate									Y_{c4}					$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} / I_2$
9	Uptake of butyrate									Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{c4}}{K_S + S_{c4}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu} / S_{c4}}$
10	Uptake of propionate										Y_{pro}				$k_{m,c4} \frac{S_{su}}{K_S + S_{su}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{c4} / S_{su}}$
11	Uptake of acetate											Y_{ac}			$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} / I_2$
12	Uptake of hydrogen												Y_{h2}		$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} / I_3$
13	Decay of X_{su}	1					-1								$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} / I_1$
14	Decay of X_{aa}	1						-1							$k_{dec,xsu} X_{su}$
15	Decay of X_{fa}	1							-1						$k_{dec,xaa} X_{aa}$
16	Decay of X_{c4}	1								-1					$k_{dec,xfa} X_{fa}$
17	Decay of X_{pro}	1									-1				$k_{dec,xc4} X_{c4}$
18	Decay of X_{ac}	1										-1			$k_{dec,xpro} X_{pro}$
19	Decay of X_{h2}	1											-1		$k_{dec,xac} X_{ac}$
			Composites (kgCOD.m ⁻³)	Carbohydrates (kgCOD.m ⁻³)	Proteins (kgCOD.m ⁻³)	Lipids (kgCOD.m ⁻³)	Sugar degraders (kgCOD.m ⁻³)	Amino acid degraders (kgCOD.m ⁻³)	LCFA degraders (kgCOD.m ⁻³)	Valerate and butyrate degraders (kgCOD.m ⁻³)	Propionate degraders (kgCOD.m ⁻³)	Acetate degraders (kgCOD.m ⁻³)	Hydrogen degraders (kgCOD.m ⁻³)	Particulate inerts (kgCOD.m ⁻³)	Inhibition factors: $I_1 = I_{pH} / N_{lim}$ $I_2 = I_{pH} / N_{lim} \cdot I_{h2}$ $I_3 = I_{pH} / N_{lim} \cdot NH_3 \cdot X_{ac}$

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amarante, João Alberto Lima. 2010. « biométhanisation des déchets putrescibles municipaux –technologies disponibles et enjeux pour le québec ». Université de sherbrooke, 99 p.
- Appels, Lise, Jan Baeyens, Jan Degreë et Raf Dewil. 2008. « Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge ». *Progress in energy and combustion science*, vol. 34, n° 6, p. 755-781.
- Arudchelvam, Yalini, Malarmagal Perinpanayagam et Nagamany Nirmalakhandan. 2010. « Predicting VFA formation by dark fermentation of particulate substrates ». *Bioresource technology*, vol. 101, n° 19, p. 7492-7499.
- Balet, Jean-Michel. 2004. *Gestion des déchets : aide-mémoire*.
- Batstone, Damien J, J Keller, Irini Angelidaki, SV Kalyuzhnyi, SG Pavlostathis, A Rozzi, WTM Sanders, H Siegrist et VA Vavilin. 2002. « The IWA Anaerobic Digestion Model No 1(ADM 1) ». *Water Science & Technology*, vol. 45, n° 10, p. 65-73.
- Batstone, Damien J, Peter Frode Pind et Irini Angelidaki. 2003. « Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate ». *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 84, n° 2, p. 195-204.
- Benoît, Serge, et Gérard Emptoz. 2016. « Les collections de chimie de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale ». *Revue d'histoire des sciences*, vol. 69, n° 1, p. 137-151.
- Bernard, Olivier, Zakaria Hadj Sadok, Denis Dochain, Antoine Genovesi et Jean Philippe Steyer. 2001. « Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process ». *Biotechnology and bioengineering*, vol. 75, n° 4, p. 424-438.
- Bhutto, Abdul Waheed, Sadia Karim, Aqeel Ahmed Bazmi et Nisar Ahmed Pathan. 2007. « Biochemical engineering education in Pakistan ». *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 40, n° 12, p. 1121-1128.
- Bollon, J, R Le-Hyari, H Benbelkacem et P Buffiere. 2011. « Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion processes: Focus on acetate degradation and moisture content ». *Biochemical Engineering Journal*, vol. 56, n° 3, p. 212-218.
- Bollon, Julien. 2012. « Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche: essais expérimentaux et modélisation ». INSA de Lyon.

- Bolzonella, David, Paolo Pavan, Marco Zanette et Franco Cecchi. 2007. « Two-phase anaerobic digestion of waste activated sludge: effect of an extreme thermophilic prefermentation ». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n° 21, p. 6650-6655.
- Bouallagui, H, Y Touhami, R Ben Cheikh et M Hamdi. 2005. « Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes ». *Process Biochemistry*, vol. 40, n° 3-4, p. 989-995.
- Bouix, M, Marielle. 2011. « Préparation d'un déchet ménager pour l'optimisation du potentiel et de la cinétique méthanogène ».
- Charleston, Luis Ortega. 2008. « Hyperthermophilic anaerobic digestion of food waste ». Citeseer.
- Chen, Ye, Jay J Cheng et Kurt S Creamer. 2008. « Inhibition of anaerobic digestion process: a review ». *Bioresource technology*, vol. 99, n° 10, p. 4044-4064.
- Cohen, A, R J Zoetemeyer, A Van Deursen et J G Van Andel. 1979. « Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation ». *Water Research*, vol. 13, n° 7, p. 571-580.
- Cresson, R, R Escudie, H Carrere, JP Delgenes et N Bernet. 2006. « Démarrage de procédés intensifs de méthanisation et formation du biofilm ». Montpellier, 44 p.
- Cysneiros, Denise, Charles J. Banks, Sonia Heaven et Kimon-Andreas G. Karatzas. 2012. « The effect of pH control and 'hydraulic flush' on hydrolysis and Volatile Fatty Acids (VFA) production and profile in anaerobic leach bed reactors digesting a high solids content substrate ». *Bioresource Technology*, vol. 123, n° 0, p. 263-271.
- Dai, Xiaohu, Xiaoshuai Li, Dong Zhang, Yinguang Chen et Lingling Dai. 2016. « Simultaneous enhancement of methane production and methane content in biogas from waste activated sludge and perennial ryegrass anaerobic co-digestion: The effects of pH and C/N ratio ». *Bioresource technology*, vol. 216, p. 323-330.
- Damien, Alain. 2004. *Guide du traitement des déchets*.
- De Gioannis, G, L F Diaz, A. Muntoni et A Pisanu. 2008. « Two-phase anaerobic digestion within a solid waste/wastewater integrated management system ». *Waste Management*, vol. 28, n° 10, p. 1801-1808.
- de La Farge, Bertran. 1995. *Le biogaz : procédés de fermentation méthanique*.

- De La Rubia, MA, F Raposo, Bárbara Rincón et R Borja. 2009. « Evaluation of the hydrolytic–acidogenic step of a two-stage mesophilic anaerobic digestion process of sunflower oil cake ». *Bioresource technology*, vol. 100, n° 18, p. 4133-4138.
- Djemoui, LAIADI. 2013. « Étude du transfert de matiere multi-constituant dans les procedes de separation avec transfert et reaction chimique ». Universite Mohamed Khider-Biskra.
- Dogan, E, T Dunaev, T H Erguder et G N Demirer. 2009. « Performance of leaching bed reactor converting the organic fraction of municipal solid waste to organic acids and alcohols ». *Chemosphere*, vol. 74, n° 6, p. 797-803.
- Donoso-Bravo, A, S I Pérez-Elvira et F Fdz-Polanco. 2010. « Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, n° 2, p. 607-614.
- Donoso-Bravo, Andres, Johan Mailier, Cristina Martin, Jorge Rodriguez, Cesar Arturo Aceves-Lara et Alain Vande Wouwer. 2011. « Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review ». *Water Research*, vol. 45, n° 17, p. 5347-5364.
- Eom, In-Yong, Young-Hoon Oh, Si Jae Park, Seung-Hwan Lee et Ju-Hyun Yu. 2015. « Fermentative l-lactic acid production from pretreated whole slurry of oil palm trunk treated by hydrothermolysis and subsequent enzymatic hydrolysis ». *Bioresource technology*, vol. 185, p. 143-149.
- Federation, Water Environmental, et American Public Health Association. 2012. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association Washington, DC.
- Fongsatitkul, Prayoon, Panagiotis Elefsiniotis et David G Wareham. 2012. « Two-phase anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: estimation of methane production ». *Waste Management & Research*, vol. 30, n° 7, p. 720-726.
- Forster-Carneiro, T, M Perez et L I Romero. 2008. « Anaerobic digestion of municipal solid wastes: Dry thermophilic performance ». *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 17, p. 8180-8184.
- Gadhamshetty, Venkataramana, Yalini Arudchelvam, Nagamany Nirmalakhandan et David C Johnson. 2010. « Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model ». *international journal of hydrogen energy*, vol. 35, n° 2, p. 479-490.
- Gherrou, Aziz. 2010. « La biométhanisation, une technologie qui fait jaser! ».

- Guendouz, Amel. 2012. « Lien entre paramètres opératoires, micro-organismes et performances de la digestion anaérobie par voie sèche ». Montpellier 2.
- Guendouz, J, P Buffière, Javier Cacho, M Carrère et J-P Delgenes. 2010. « Dry anaerobic digestion in batch mode: Design and operation of a laboratory-scale, completely mixed reactor ». *Waste management*, vol. 30, n° 10, p. 1768-1771.
- Guendouz, Jérémy. 2008. « Contribution à la recherche d'outils pour l'étude et le suivi des réacteurs de méthanisation par voie sèche ». Montpellier 2.
- Guerrero, L., F. Omil, R. Méndez et J. M. Lema. 1999. « Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein ». *Water Research*, vol. 33, n° 15, p. 3281-3290.
- He, Manni, Yanbin Sun, Dexun Zou, Hairong Yuan, Baoning Zhu, Xiujin Li et Yunzhi Pang. 2012. « Influence of temperature on hydrolysis acidification of food waste ». *Procedia Environmental Sciences*, vol. 16, p. 85-94.
- Hoornweg, Daniel, et Perinaz Bhada-Tata. 2012. « What a waste: a global review of solid waste management ». *Urban development series knowledge papers*, vol. 15, p. 1-98.
- Horiuchi, J. I., T. Shimizu, K. Tada, T. Kanno et M. Kobayashi. 2002. « Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control ». *Bioresource Technology*, vol. 82, n° 3, p. 209-213.
- Igoni, Asinyetogha Hilkihah, et Ibiye Sepiribo Kingnana Harry. 2016. « Modelling Continuous Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste in Biogas Production ».
- Igoni, Asinyetogha Hilkihah, et Ibiye Sepiribo Kingnana Harry. 2017. « Design Models for Anaerobic Batch Digesters Producing Biogas from Municipal Solid Waste ». *Energy and Environmental Engineering*, vol. 5, n° 2, p. 37-53.
- Jiang, Jianguo, Yujing Zhang, Kaimin Li, Quan Wang, Changxiu Gong et Menglu Li. 2013. « Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate ». *Bioresource technology*, vol. 143, p. 525-530.
- Joshua, Rapport. Ruihong, Zhang. Bryan M., Jenkins. Robert B., Williams. 2008. *Current Anaerobic Digestion Technologies Used for Treatment of Municipal Organic Solid Waste*. California Environmental Protection Agency.
- Juanga, J. P., C. Visvanathan et J. Trankler. 2007. « Optimization of anaerobic digestion of municipal solid waste in combined process and sequential staging ». *Waste Management & Research*, vol. 25, n° 1, p. 30-8.

- Juanga, Jeanger P. 2005. « Optimizing dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste ». Asian Institute of Technology.
- Kamali, Mohammadreza, Tânia Gameiro, Maria Elisabete V Costa et Isabel Capela. 2016. « Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes—An overview of the developments and improvement opportunities ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 298, p. 162-182.
- Kiely, G, G Tayfur, Cs Dolan et K Tanji. 1997. « Physical and mathematical modelling of anaerobic digestion of organic wastes ». *Water Research*, vol. 31, n° 3, p. 534-540.
- Kim, Dong-Hoon, Wan-Taek Lim, Mo-Kwon Lee et Mi-Sun Kim. 2012. « Effect of temperature on continuous fermentative lactic acid (LA) production and bacterial community, and development of LA-producing UASB reactor ». *Bioresource technology*, vol. 119, p. 355-361.
- Kim, M, C Y Gomec, Y Ahn et R E Speece. 2003. « Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion ». *Environmental technology*, vol. 24, n° 9, p. 1183-1190.
- Kleerebezem, Robbert, Bart Joosse, Rene Rozendal et Mark CM Van Loosdrecht. 2015. « Anaerobic digestion without biogas? ». *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, vol. 14, n° 4, p. 787-801.
- Koch, Konrad, Brigitte Helmreich et Jörg E Drewes. 2015. « Co-digestion of food waste in municipal wastewater treatment plants: effect of different mixtures on methane yield and hydrolysis rate constant ». *Applied Energy*, vol. 137, p. 250-255.
- Komemoto, K., Y. G. Lim, N. Nagao, Y. Onoue, C. Niwa et T. Toda. 2009a. « effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste ». *Waste Management*, vol. 29, n° 12, p. 2950-2955.
- Komemoto, K, Y G Lim, N. Nagao, Y Onoue, C Niwa et T. Toda. 2009b. « Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste ». *Waste Management*, vol. 29, n° 12, p. 2950-2955.
- Kothari, Richa, A K. Pandey, S. Kumar, V V. Tyagi et S K. Tyagi. 2014a. « Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, n° 0, p. 174-195.
- Kothari, Richa, AK Pandey, S Kumar, VV Tyagi et SK Tyagi. 2014b. « Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, p. 174-195.
- Kumar, Jha Ajay, Li Jianzheng, He Junguo et Chang Sheng. 2010. « Optimization of dry anaerobic fermentation of solid organic wastes ». In *2010 International Conference of*

Environment Materials and Environment Management, EMEM 2010, July 24, 2010 - July 25, 2010. (Harbin, China) Vol. 113-116, p. 740-743. Coll. « Advanced Materials Research »: Trans Tech Publications.

Lachance, Marie-Pier, Frédéric Pelletier, Stéphane Lemay et P Eng. 2010. « Développer un cadre d'analyse et identifier l'intérêt technico-économique de produire du biogaz à la ferme dans un contexte québécois ».

Lacour, Joaneson. 2012. « Valorisation de la fraction organique de résidus agricoles et autres déchets assimilés à l'aide de traitements biologiques anaérobies ». INSA de Lyon.

Laiadi, Djemoui, Abdelmalek Hasseine et Abdelkrim Merzougui. 2012. « Homotopy method to predict liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of (water+ carboxylic acid+ organic solvent) ». *Fluid Phase Equilibria*, vol. 313, p. 114-120.

Lee, Hyung Sool, et Bruce E Rittmann. 2009. « Evaluation of metabolism using stoichiometry in fermentative biohydrogen ». *Biotechnology and bioengineering*, vol. 102, n° 3, p. 749-758.

Lee, Myungyeol, Taira Hidaka, Wataru Hagiwara et Hiroshi Tsuno. 2009. « Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic and thermophilic co-digestion of kitchen garbage and excess sludge ». *Bioresource Technology*, vol. 100, n° 2, p. 578-585.

Lee, Myungyeol, Taira Hidaka et Hiroshi Tsuno. 2008. « Effect of temperature on performance and microbial diversity in hyperthermophilic digester system fed with kitchen garbage ». *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 15, p. 6852-6860.

Lee, Myungyeol, Taira Hidaka et Hiroshi Tsuno. 2009. « Two-phased hyperthermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge with kitchen garbage ». *Journal of bioscience and bioengineering*, vol. 108, n° 5, p. 408-413.

Lee, Wee Shen, Adeline Seak May Chua, Hak Koon Yeoh et Gek Cheng Ngoh. 2014. « A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 235, p. 83-99.

Li, Xiang, Yinguang Chen, Shu Zhao, Hong Chen, Xiong Zheng, Jinyang Luo et Yanan Liu. 2015. « Efficient production of optically pure L-lactic acid from food waste at ambient temperature by regulating key enzyme activity ». *Water research*, vol. 70, p. 148-157.

Li, Yebo, Stephen Y Park et Jiying Zhu. 2011. « Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste ». *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 15, n° 1, p. 821-826.

- Liang, Shaobo, Armando G McDonald et Erik R Coats. 2014. « Lactic acid production with undefined mixed culture fermentation of potato peel waste ». *Waste management*, vol. 34, n° 11, p. 2022-2027.
- Lin, Yan, et Shuzo Tanaka. 2006. « Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects ». *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 69, n° 6, p. 627-642.
- Liu, Cun-fang, Xing-zhong Yuan, Guang-ming Zeng, Wen-wei Li et Jing Li. 2008. « Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste ». *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 4, p. 882-888.
- Liu, Dawei, Dapeng Liu, Raymond J. Zeng et Irini Angelidaki. 2006. « Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process ». *Water Research*, vol. 40, n° 11, p. 2230-2236.
- Liu, T, et S Sung. 2002. « Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens ». *Water Science & Technology*, vol. 45, n° 10, p. 113-120.
- Ma, Anthony Y W, Billy K.W. Cheung, Katrina C M Kwok, Mingwei Cai et Patrick K.H. Lee. 2016. « Recent Advances of Anaerobic Digestion for Energy Recovery ». In *Recycling of Solid Waste for Biofuels and Bio-chemicals*, sous la dir. de Karthikeyan, Obulisamy Parthiba, Kirsten Heimann et Subramanian Senthilkannan Muthu. Ma2016. p. 87-126. Singapore: Springer Singapore. < http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-0150-5_4 >.
- Mao, Chunlan, Yongzhong Feng, Xiaojiao Wang et Guangxin Ren. 2015. « Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, p. 540-555.
- Marchaim, Uri. 1992. *Biogas processes for sustainable development..* Food & Agriculture Org. 95-96
- Mata-Alvarez, J, S Macé et P Llabrés. 2000. « Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives ». *Bioresource Technology*, vol. 74, n° 1, p. 3-16.
- Mata-Alvarez, Joan. 2003. *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes.* IWA publishing.
- Mata-Álvarez, Juan. 2003. *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes.* International Water Assn.
- Maystre, Lucien-Yves. 1994. *Déchets urbains : nature et caractérisation.*
- McCarty, Perry L. 2012. *Environmental biotechnology: principles and applications.* Tata McGraw-Hill Education.

- Merkel, Wolf, et Karlheinz Krauth. 1999. « Mass transfer of carbon dioxide in anaerobic reactors under dynamic substrate loading conditions ». *Water research*, vol. 33, n° 9, p. 2011-2020.
- Moletta, R. 1989. « Contrôle et conduite des digesteurs anaérobies ». *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 2, n° 2, p. 265-293.
- Moletta, René. 2008. « Méthanisation de la biomasse ». *Techniques de l'ingénieur. Bioprocédés*, n° BIO5100.
- Moletta, René. 2011. *Le traitement des déchets*. Éd. Tec & Doc/Lavoisier.
- Moletta, René, et Willy Verstraete. 2011. « La méthanisation dans la problématique énergétique et environnementale ». *La méthanisation (2e ed.)*, p. 1.
- Montero, B., J. L. Garcia-Morales, D. Sales et R. Solera. 2008. « Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion ». *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 8, p. 3233-3243.
- Muha, Ivo, Simon Zielonka, Andreas Lemmer, Mandy Schonberg, Bernd Linke, Alfio Grillo et Gabriel Wittum. 2013. « Do two-phase biogas plants separate anaerobic digestion phases? - A mathematical model for the distribution of anaerobic digestion phases among reactor stages ».
- Mumme, Jan, Bernd Linke et Rainer Tolle. 2010. « Novel upflow anaerobic solid-state (UASS) reactor ». *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 2, p. 592-599.
- Nguyen, Dinh Duc, Soon Woong Chang, Seong Yeob Jeong, Jaehoon Jeung, Sungsu Kim, Wenshan Guo et Huu Hao Ngo. 2016. « Dry thermophilic semi-continuous anaerobic digestion of food waste: Performance evaluation, modified Gompertz model analysis, and energy balance ». *Energy Conversion and Management*, vol. 128, p. 203-210.
- Nopharatana, Annop, Pratap C. Pullammanappallil et William P. Clarke. 2007. « Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor ». *Waste Management*, vol. 27, n° 5, p. 595-603.
- Nordlander, Eva, Eva Thorin et Jinyue Yan. 2017. « Investigating the possibility of applying an ADM1 based model to a full-scale co-digestion plant ». *Biochemical Engineering Journal*.
- Olivier, Franck. 2003. « Tassement des déchets en CSD de classe II: du site au modèle ». Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

- Ostrem, Karena. 2004. « Greening Waste: Anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes ». *Columbia University*.
- Page, Laura H, Ji-Qin Ni, Albert J Heber, Nathan S Mosier, Xingya Liu, Hung-Soo Joo, Pius M Ndegwa et Joseph H Harrison. 2014. « Characteristics of volatile fatty acids in stored dairy manure before and after anaerobic digestion ». *Biosystems Engineering*, vol. 118, p. 16-28.
- Perron, Francois. 2010. « Potentiel énergétique et gains environnementaux générés par la biométhanisation des matières organiques résiduelles au Québec ».
- Ponsá, Sergio, Ivet Ferrer, Felicitas Vázquez et Xavier Font. 2008. « Optimization of the hydrolytic–acidogenic anaerobic digestion stage (55 C) of sewage sludge: Influence of pH and solid content ». *Water research*, vol. 42, n° 14, p. 3972-3980.
- Pullammanappallil, Pratap C, David P Chynoweth, Gerasimos Lyberatos et Spyros A Svoronos. 2001. « Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid ». *Bioresource technology*, vol. 78, n° 2, p. 165-169.
- Rakotoniaina, Volana Astérie. 2012. « Co-méthanisation des déchets fermiers et alimentaires: expérimentation et modélisation ».
- Ricard, M.-A., Drolet, V., Coulibaly, A, Laflamme, C. B., Charest, C., Forcier, F., Lahance, M.-P., Pelletier, F., Levasseur, P., Pouliot, F., S. et Lemay, S. 2010. *Développer un cadre d'analyse et identifier l'intérêt technico-économique de produire du biogaz à la ferme dans un contexte québécois*. Institut de recherche et de développement en agroenvironnement inc
- Rice, C, S Ha, RI Masel, P Waszczuk, A Wieckowski et Tom Barnard. 2002. « Direct formic acid fuel cells ». *Journal of Power Sources*, vol. 111, n° 1, p. 83-89.
- Rouez, Maxime. 2008. « Dégradation anaérobie de déchets solides: caractérisation, facteurs d'influence et modélisations ».
- Ruel, S Martin, Y Comeau, P Ginestet et A Hédut. 2002. « Modeling acidogenic and sulfate-reducing processes for the determination of fermentable fractions in wastewater ». *Biotechnology and bioengineering*, vol. 80, n° 5, p. 525-536.
- Sarris, Dimitris, et Seraphim Papanikolaou. 2016. « Biotechnological production of ethanol: Biochemistry, processes and technologies ». *Engineering in Life Sciences*.
- Satpathy, Preseela, Piotr Biernacki, Heribert Cypionka et Sven Steinigeweg. 2016.

- « Modelling anaerobic digestion in an industrial biogas digester: Application of lactate-including ADM1 model (Part II) ». *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 51, n° 14, p. 1226-1232.
- Scherer, P. A., G. R. Vollmer, T. Fakhouri et S. Martensen. 2000. « Development of a methanogenic process to degrade exhaustively the organic fraction of municipal 'grey waste' under thermophilic and hyperthermophilic conditions ». *Water Science and Technology*, vol. 41, n° 3, p. 83-91.
- Shelton, Daniel R, et James M Tiedje. 1984. « General method for determining anaerobic biodegradation potential ». *Applied and environmental microbiology*, vol. 47, n° 4, p. 850-857.
- Tampier, Martin, Doug Smith, E Bibeau et PA Beauchemin. 2004. « Identifying environmentally preferable uses for biomass resources ». *Vancouver, Canada: Environmental Services Inc*, p. 132.
- Tang, Jialing, Xiaochang Wang, Yisong Hu, Yongmei Zhang et Yuyou Li. 2016. « Lactic acid fermentation from food waste with indigenous microbiota: effects of pH, temperature and high OLR ». *Waste Management*, vol. 52, p. 278-285.
- Tartakovsky, B, M-F Manuel, V Neburchilov, H Wang et SR Guiot. 2008. « Biocatalyzed hydrogen production in a continuous flow microbial fuel cell with a gas phase cathode ». *Journal of Power Sources*, vol. 182, n° 1, p. 291-297.
- Tchobanoglous, George, Hilary Theisen et Samuel Vigil. 1993. *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*. McGraw-Hill, Inc.
- Vandevivere, P, L De Baere et W Verstraete. 2002. « Types of anaerobic digester for solid wastes ».
- Veeken, Adrie, et Bert Hamelers. 1999. « Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components ». *Bioresource Technology*, vol. 69, n° 3, p. 249-254.
- Veeken, Adrie, Sergey Kalyuzhnyi, Heijo Scharff et Bert Hamelers. 2000. « Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste ». *Journal of environmental engineering*, vol. 126, n° 12, p. 1076-1081.
- Wang, Q, K Yamabe, J Narita, M Morishita, Y Ohsumi, K Kusano, Y Shirai et HI Ogawa. 2001. « Suppression of growth of putrefactive and food poisoning bacteria by lactic acid fermentation of kitchen waste ». *Process Biochemistry*, vol. 37, n° 4, p. 351-357.
- Wang, Qunhui, Jun-ya Narita, Weimin Xie, Yukihide Ohsumi, Kohji Kusano, Yoshihito Shirai et Hiroaki I Ogawa. 2002. « Effects of anaerobic/aerobic incubation and storage

- temperature on preservation and deodorization of kitchen garbage ». *Bioresource technology*, vol. 84, n° 3, p. 213-220.
- West Conshohocken, PA : ASTM International 2002. *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia.
- Wu, Li-Jie, Atsushi Higashimori, Yu Qin, Toshimasa Hojo, Kengo Kubota et Yu-You Li. 2016. « Comparison of hyper-thermophilic–mesophilic two-stage with single-stage mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: process performance and microbial community analysis ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 290, p. 290-301.
- Wu, Yuanyuan, Hailing Ma, Mingyue Zheng et Kaijun Wang. 2015. « Lactic acid production from acidogenic fermentation of fruit and vegetable wastes ». *Bioresource technology*, vol. 191, p. 53-58.
- Xie, S, Y Ma, PJ Strong et WP Clarke. 2015. « Fluctuation of dissolved heavy metal concentrations in the leachate from anaerobic digestion of municipal solid waste in commercial scale landfill bioreactors: the effect of pH and associated mechanisms ». *Journal of hazardous materials*, vol. 299, p. 577-583.
- Xie, S., P. G. Lawlor, J. P. Frost, G. Wu et X. Zhan. 2012. « Hydrolysis and acidification of grass silage in leaching bed reactors ». *Bioresource Technology*, vol. 114, n° 0, p. 406-413.
- Yenigün, Orhan, et Burak Demirel. 2013. « Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review ». *Process Biochemistry*, vol. 48, n° 5, p. 901-911.
- Yilmaz, Vedat, et Göksel N Demirer. 2008. « Improved anaerobic acidification of unscreened dairy manure ». *Environmental Engineering Science*, vol. 25, n° 3, p. 309-318.
- Yong, Zihan, Yulin Dong, Xu Zhang et Tianwei Tan. 2015. « Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production ». *Renewable Energy*, vol. 78, p. 527-530.
- Yuan, Q, R Sparling et JA Oleszkiewicz. 2011. « VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing ». *Chemosphere*, vol. 82, n° 4, p. 603-607.
- Zacharof, M-P, et RW Lovitt. 2014. « Recovery of volatile fatty acids (VFA) from complex waste effluents using membranes ». *Water Science and Technology*, vol. 69, n° 3, p. 495-503.
- Zaher, U., Cheong, D-Y., Wu, B. et Chen S. 2007. *Producing energy and fertilizer from organic municipal solid waste*. Washington State University.

- Zaher, Usama, Dae-Yeol Cheong, Binxin Wu et Shulin Chen. 2007. « Producing energy and fertilizer from organic municipal solid waste ». *Department of Biological Systems Engineering, Washington State University*.
- Zhang, Kun, et Shang-Tian Yang. 2015. « In situ recovery of fumaric acid by intermittent adsorption with IRA-900 ion exchange resin for enhanced fumaric acid production by *Rhizopus oryzae* ». *Biochemical Engineering Journal*, vol. 96, p. 38-45.