



Co-méthanisation des déchets fermiers et alimentaires : expérimentation et modélisation

Volana Astérie Rakotoniaina

► To cite this version:

Volana Astérie Rakotoniaina. Co-méthanisation des déchets fermiers et alimentaires : expérimentation et modélisation. Sciences agricoles. Université de la Réunion, 2012. Français. NNT : 2012LARE0013 . tel-01160954

HAL Id: tel-01160954

<https://theses.hal.science/tel-01160954>

Submitted on 8 Jun 2015

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

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



Université de La Réunion



ÉCOLE DOCTORALE Sciences Technologie Santé

Laboratoire de Physique et Ingénierie Mathématique pour l'Énergie et l'environnement

THÈSE présentée par :

Volana Astérie RAKOTONIAINA

soutenue le : 17 Aout 2012

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de La Réunion**

Spécialité : Mécanique et Environnement

CO-METHANISATION DES DECHETS FERMIERS ET ALIMENTAIRES : EXPERIMENTATION ET MODELISATION

THÈSE dirigée par :

M.GATINA Jean Claude

Professeur, Université de La Réunion

RAPPORTEURS :

Mme RANAIVO RABEHAJA Bienvenue

Professeur, Université d'Antananarivo

M. ZEGHMATI Belkacem

Professeur, Université de Perpignan Via Domitia

JURY :

M. GATINA Jean Claude

Professeur, Université de La Réunion

Mme RANAIVO RABEHAJA Bienvenue

Professeur, Université d'Antananarivo

M. ZEGHMATI Belkacem

Professeur, Université de Perpignan Via Domitia

Mme ADELARD Laetitia

Maître de Conférences H.D.R., Université de La Réunion

M.POULSEN Tjalfe G.

Associate Professor, University of Aalborg

M.MORAU Dominique

Maître de Conférences, Université de La Réunion

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit de 4 années de recherches au sein du laboratoire de Physique et Ingénierie Mathématique pour l'Énergie et l'environnement. Le chemin a eu quelques détours parfois mais il m'a beaucoup appris à prendre du recul pour mieux avancer sur mes travaux de recherches.

Tout d'abord, je tiens particulièrement à remercier profondément Jean-Claude Gatina, Professeur à l'Université de La Réunion, mon directeur de thèse pour m'avoir encadré tout au long de mes recherches, pour sa disponibilité, pour ses conseils, et ses encouragements sans faille ainsi que pour le partage de son savoir. Je remercie également Laetitia Adelard, Maître de Conférences, H.D.R. à l'Université de La Réunion, pour m'avoir encadré. En effet sans votre implication, vos conseils, et votre expertise, la qualité des résultats présentés ici n'aurait pas pu être obtenue.

J'exprime ma reconnaissance à Bienvenue Ranaivo Rabehaja, Professeur à l'École Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Université d'Antananarivo et Belkacem Zeghmati Professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Tjalfe G. Poulsen, Associate Professor, à l'Université d'Aalborg et Dominique Morau, Maître de Conférences à l'Université de La Réunion, d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je remercie vivement les responsables administratifs et les techniciennes des laboratoires d'analyses du département génie biologique de l'IUT de Saint Pierre plus particulièrement Gwendoline, de m'avoir permis de «m'incruster» parmi les utilisateurs des salles de laboratoires d'analyses. Tes aides et tes conseils ont été bénéfiques pour mes «manips».

Je tiens à remercier les personnels de l'atelier technique du PPLS du site de Tampon, de m'avoir dépanné dans mes besoins en matériels au cours de mes expérimentations, sans oublier Fred, Thierry, et Mathias pour les secours que vous m'avez apportés pour mes soucis en informatiques.

J'adresse aussi mes remerciements aux personnels administratifs de l'UFR Sciences de l'Homme et de l'Environnement de m'avoir aidé dans les démarches administratives rattachées

REMERCIEMENTS

à mes recherches. Mes profonds remerciements, s'adressent à l'équipe pédagogique et administrative du département de Sciences du Bâtiment et de l'Environnement, pour m'avoir permis de faire mes premiers pas dans le métier de l'enseignement supérieur. Je remercie les collègues de travail, en particulier Habiba, pour tes conseils, ton aide précieuse et ta disponibilité.

Je remercie l'ensemble des doctorants et les jeunes docteurs du laboratoire PIMENT, pour les échanges, et les partages, ainsi que la bonne humeur durant les séminaires labo. Une grande pensée pour Placide, Lise, Aurélien, Christelle, Fiona, Aurélie, Stéphane, Boris, Bruno, Maïmouna, Audrey, Olivier, Dimitri, Fakra, et Frantz.

Je pense aussi à Tendry, Andy, Vita, Njaka, Alexandre, Muzzamil, Vanessa, et Jennifer, les stagiaires, qui ont été mes collègues de bureau et qui m'ont tenu compagnie durant la durée de leur stage.

Je ne peux pas m'empêcher de citer Sabine, et Odile pour leur amitié, leurs mots d'encouragements, et pour les moments passés ensemble pendant les repas de midi au RU, je vous en suis reconnaissante. Merci à Vola, ma fidèle copine pour tes conseils, ton aide, tes encouragements et ton énorme AMITIE.

Je remercie Laurie et sa famille, Alexia et les siennes, de m'avoir considéré comme les leurs et de m'avoir accueilli pour les fêtes en famille ainsi que les petites virées à la Caverne. Vos encouragements dans les moments difficiles et votre hospitalité comptaient beaucoup pour moi.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou du loin à l'aboutissement de mes travaux de recherches. Je remercie particulièrement ma famille d'avoir eu toujours confiance en moi, et de m'avoir soutenu moralement, pendant les durs moments parfois causés par la nostalgie de la vie en famille. Merci pour votre amour, votre patience, et vos soutiens.

“Ny hazo no vanon-ko lakana, ny tany naniriany no tsara.”

La préparation d'une thèse de Doctorat ne se limite pas juste aux formations et aux recherches
mais constitue surtout pour une formation pour la vie quotidienne...

A ma famille

RESUME

Les deux principaux objectifs de cette thèse sont de développer les aspects théoriques et expérimentaux sur la co-méthanisation des déchets fermiers et alimentaires. Les objectifs de nos études portent sur l'élimination du maximum de déchets mis en ISDND, la réduction des pollutions des milieux naturels (eau, sol, air) par les effluents d'élevage, les boues de STEP et sur la mise en disposition d'une source énergétique renouvelable via le biogaz obtenu.

Premièrement, nous avons effectué des expérimentations sur la co-méthanisation des effluents liquides, lisier de porc, boues de STEP, et de la vinasse et le mélange de ces effluents d'élevage avec les déjections solides des animaux (fumier, fientes) et des biodéchets (restes de repas). Ces expérimentations avaient pour but de suivre l'évolution du milieu réactionnel en fonction du composant du mélange ainsi co-digéré.

Deuxièmement des tests des potentiels méthane et biogaz issus de mélange associant plusieurs types de déchets organiques sous différents états physiques (liquide, semi liquide, pâteux, solide) ont été effectués. La problématique qui se posait étant de savoir parmi les déchets à mélanger, quelle proportion de chaque mono-substrat donnera le meilleur potentiel méthanogène et s'il était possible de mettre en avant des effets synergétiques entre déchets.

Nous avons fait appel à un outil statistique, le plan de mélange pour définir les mélanges à tester. Pour un mélange à 3 composants (fumier de vache, lisier de porc, restes de repas), le nombre d'expériences optimum à réaliser a été de 13. La réalisation du plan de mélange, c'est à dire la campagne expérimentale sur les co-méthanisations des 13 mélanges proposés nous a permis d'observer que le potentiel méthane d'un mélange dépend tout d'abord de sa texture (état physique) à l'entrée du processus. Un mélange contenant un maximum en proportion en co-produits liquides (lisier de porc) associé avec le maximum de déchets riches en substrats solubles (restes de repas) nous a donné les meilleurs potentiels méthane et biogaz. Cette observation a été confirmée par le taux de conversion de la matière sèche (MS) en matière volatile (MV) du mélange.

Compte tenu du taux de MS, MV et le ratio MV/MS d'un mélange, ainsi que les interactions entre les composants du mélange, une loi permettant de prédire le potentiel biogaz d'un mélange doit considérer ces facteurs. Cette loi doit tenir compte de l'effet positif (synergisme) et l'effet négatif (antagonisme) entre les composants du mélange. Cette loi a été définie dans le but de prédire le potentiel méthane des mélanges constitués de fumier de vache, lisier de porc et restes de repas et se situant à l'intérieur du domaine expérimental défini par les limites sur les proportions minimale et maximale de chaque composant du mélange. Toutefois, cette loi définie n'est applicable qu'aux mélanges d'association de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas. Cette loi a été définie pour estimer le BMP des mélanges, et ne permet pas de suivre le procédé de la méthanisation.

Aussi, pour prédire le volume de biogaz (méthane) journalier ou cumulé de la co-méthanisation des co-produits liquides et solides, nous avons utilisé un modèle dynamique de la digestion anaérobie par des modèles de processus biologiques, adaptés aux types de substrats utilisés au cours des séries de campagne expérimentale. Ce modèle est un modèle tri-phasique dédié à modéliser la digestion anaérobie de fumier ou de lisier en mode continu ou discontinu et en régime mésophile. La phase d'hydrolyse du modèle de base ne prend en compte que les polymères sous formes solubles. Une adaptation du modèle sur les équations décrivant la phase d'hydrolyse des polymères a été nécessaire afin de tenir compte la concentration des polymères sous formes particulaires contenue dans le type des substrats complexes tel que le fumier, le lisier, et les restes de repas. Ce modèle adapté a été dénommé modèle de Couplage. Les valeurs des paramètres du modèle devraient être calibrées pour que le modèle puisse prédire les réponses attendues avec un minimum d'erreur. En effet une calibration des paramètres du modèle les plus influents sur les sorties doit être effectuée afin de valider le modèle de Couplage.

Mots clés : Co-méthanisation, fumier de vache, lisier de porc, restes de repas, mélange, test BMP, modèle de digestion anaérobie

RÉSUMÉ EN ANGLAIS

The two main objectives of this thesis are to develop theoretical and experimental aspects of the anaerobic co-digestion of farm wastes associated with food. Our general studies have for objectives the elimination as much as possible the maximum of organic waste into non-hazardous landfills, reduce pollution of natural environments (water, soil, air) by the effluent livestock, sewage sludge, and dispose of energy via the produced biogas.

Firstly, we carried out experiments on the anaerobic co-digestion of the liquid effluents association (pig slurry, sewage sludge, vinasse effluents) and the mixture of animal slurries, manures, and food waste. The aim of these experiments was to follow the evolution of the reactor behavior according to the component of the co-digested mixture.

Secondly, BMP tests of mixture of association several types of organic waste under different physical condition (liquid, semi liquid, pasty, solid) were carried out. We have been tried to know, which proportion of each mono-substrate will give the best BMP among waste to mix? We used a statistical tool, the mixture design to define the mixtures to be tested. For a mixture with 3 components (cow dung, pig slurry, food waste), the optimum number of experiments to realize was 13.

The realization of the mixture design, i.e. the experiment series on the anaerobic co-digestion of the 13 proposed mixtures enabled us to observe that the BMP of a mixture firstly depends on its texture (physical state) at the entry of the process. A mixture containing a maximum in proportion in liquid substrate (pig slurry) associated with food waste gave us the best biogas and methane potential. This observation was confirmed by the conversion rate of dry matter to volatile solid (VS) of the mixture. These results were proven by the activity (synergism, antagonism) of mixtures components influencing to BMP tests.

The empiric law defined to predict the BMP of a mixture must to account the rate of VS/DM of a mixture, and the interactions between components of the mixture. This law must also include the positive effect (synergism) and negative (antagonism) between components of the mixture. This law has been defined in order to predict the potential methane mixtures of cow dung, pig slurry and food wastes and being within the experimental domain defined by the limits on minimum and maximum proportions of each component of the mixture. However, this definite law is applicable only to the mixtures of cow dung, pig slurry and food waste. The definite law is limited for prediction of mixtures BMP. However, this empiric law can not be used to follow reactor process.

Model with three stages (hydrolysis of soluble substrate, acidogenic production stage and methanogenic stage) was used to predict daily and cumulative of biogas and methane production of anaerobic digestion of farm waste associated with vegetable waste. This model must be adapted with substrate type used and experimentations conditions (batch and mesophilic conditions).

An adjustment of the model equations describing hydrolysis polymers stage was necessary in order to take into account of the concentration of polymers in particulate forms contained in complex substrates such as manure, slurry, and vegetable food waste. This adapted model was called model of Coupling. Indeed, a calibration of the most influential parameters of the model of Coupling, on the output must be carried out in order to validate the model.

Daily and cumulative predictions of biogas and methane production of anaerobic digestion of farm waste associated with food waste were obtained by using adapted dynamical model. Model parameters values depend on the substrate type using in experimentation processes. Moreover, parameters values must be verified, needing further work.

Keywords: Anaerobic co-digestion, cow dung, pig slurry, food waste, mixture, BMP test, anaerobic digestion model.

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SIGLES

ACP	Analyse en Composantes Principales
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ADM1	Anaerobic Digestion Model n°1
AGV	Acide Gras Volatil
AM2	Anaerobic Model n°2
ASM1	Activated Sludge Model n°1
BMP	Biological Methane Potential
BSR	Bactéries Sulfato-Réductrices
CIRAD	Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement
COT	Carbone Organique Total
DBO ₅	Demande Biochimique en Oxygène en 5 jours
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DCOp	DCO particulière
DCOs	DCO soluble
DCOt	DCO totale
DM	Dry Matter
EDOs	Équations Différentielles Ordinaires
EPLEFPA	Établissement Public Local d'Enseignement et de Formation Professionnelle Agricole
FOOM	Fraction Organique des Ordures Ménagères
INSEE	Institut National de la Statistique et des Études Économiques
ISDND	Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux
MES	Matières En Suspensions
MODECOM	MéthOde DE Caractérisation des Ordures Ménagères
MS	Matière Sèche
MV	Matière Volatile
MVAD	Mission de Valorisation Agricole des Déchets

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SIGLES

PLS	Partial Least Squares
SAU	Surface Agricole Utilisée
STEP	STation d'ÉPuration
TSH	Temps de Séjour Hydraulique
TSS	Temps de Séjour du Solide
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
VS	Volatile Solid

NOMENCLATURE ET DESCRIPTIONS DES PARAMETRES ETLES VARIABLES DES MODÈLES BIOCHIMIQUES

Variables d'état	Signification	Unité
X_{ch}	Concentration en carbohydrates du substrat	(g.kg ⁻¹) de VS ; g L ⁻¹ DCO particulaire
X_{pr}	Concentration en protéine du substrat	(g.kg ⁻¹) de VS ; g L ⁻¹ DCO particulaire
X_{li}	Concentration en lipide du substrat	(g.kg ⁻¹) de VS en g L ⁻¹ DCO particulaire
X_1	Concentration en biomasse acidogène	(g.kg ⁻¹) de VS
X_2	Concentration en biomasse méthanogène	(g.kg ⁻¹) de VS
S_{su}	Concentration en monosaccharides	(g.kg ⁻¹) de VS
S_{aa}	Concentration en acides aminés	(g.kg ⁻¹) de VS
S_{fa}	Concentration en acides gras de longues chaines	(g.kg ⁻¹) de VS
S_0	Concentration en substrat (S_0) (VS soluble)	(g.kg ⁻¹) de VS
S_1	Concentration en substrat (S_1)	g.L ⁻¹ de DCO (DCO soluble)
S_2	Concentration en substrat (S_2)	g.L ⁻¹ d'AGV

Paramètres cinétiques	Signification	Unité
$k_{hyd,ch}$	Constante d'hydrolyse associée aux carbohydrates.	(d ⁻¹)
$k_{hyd,pr}$	Constante d'hydrolyse associée aux protéines.	(d ⁻¹)
$k_{hyd,li}$	Constante d'hydrolyse associée aux lipides.	(d ⁻¹)
μ_{1max}	Taux spécifique de croissance maximale en biomasse acidogène	((d ⁻¹))
μ_{2max}	Taux spécifique de croissance maximale en biomasse méthanogène	(d ⁻¹)
K_{s1}	Constante de demi-saturation associée au substrat S_1	(gL ⁻¹)
K_{s2}	Constante de demi-saturation associée au substrat S_2	(mmol.L ⁻¹)
K_{I2}	Constante d'inhibition associée au substrat S_2	(mmol .L ⁻¹)
K_X	Constante de Contois	gCOD _s .gCOD _B ⁻¹ .d ⁻¹

NOMENCLATURE ET DESCRIPTIONS DES PARAMETRES ETLES VARIABLES DES MODÈLES BIOCHIMIQUES

Coefficients de rendement, taux de production	Signification	Unité
k_1	Coefficient de dégradation bactéries acidogène	(d^{-1})
k_2	Coefficient de dégradation bactéries méthanogène	(d^{-1})
Y_1	Coefficient de rendement de biomasse acidogène	$mg(X_1)/mg(VS$
Y_2	Coefficient de rendement de biomasse méthanogène	$mg(X_2)/mg(VS$
Y_g	Coefficient de rendement de par rapport à la sortie de méthane	$l^2 mg^{-1}$
β	Taux de solubilisation des matières solubles par unité de biomasse acidogène	$l.mg^{-1}.d^{-1}$
Y_p	Fraction de VS dans l'influent qui peut être solubilisé	mg/mg
Y_b	Coefficient de rendement de la consommation des AGVs par les biomasses	mg/mg
$f_{fa_{li}}$	Coefficient stœchiométrique du lipide	
Y_{ch}	Rendement de la biomasse par rapport au substrat (carbohydrates)	$g(X_1)/g(X_{ch})$
Y_{pr}	Rendement de la biomasse par rapport au substrat (protéines)	$g(X_1)/g(X_{pr})$
Y_{li}	Rendement de la biomasse par rapport au substrat (lipides)	$g(X_1)/g(X_{li})$

TABLES DES MATIERES

REMERCIEMENTS	I
RESUME.....	IV
RÉSUMÉ EN ANGLAIS	VI
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SIGLES.....	VIII
NOMENCLATURE ET DESCRIPTIONS DES PARAMETRES ETLES VARIABLES DES MODÈLES BIOCHIMIQUES	X
TABLES DES MATIERES	XII
LISTES DES FIGURES	XVIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XXII
INTRODUCTION GENERALE	1
I. ASPECTS BIOCHIMIQUES DE LA METHANISATION.....	5
I.A INTRODUCTION	5
I.B PRINCIPES DE LA METHANISATION	6
I.B.1. <i>Hydrolyse</i>	6
I.B.2. <i>L'acidogenèse</i>	6
I.B.3. <i>L'acétogenèse</i>	6
I.B.4. <i>La méthanogenèse</i>	8
I.C LA METHANISATION LIQUIDE.	9
I.C.1. <i>Origine des déchets liquides</i>	9
I.C.2. <i>Caractéristiques des déchets liquides</i>	9
I.C.2.a. La teneur en matières organiques des déchets liquides.....	9
I.C.2.b. Le pH	11
I.C.2.c. Le potentiel méthanogène des déchets liquides	11
I.C.3. <i>Le temps de séjour hydraulique</i>	12
I.C.4. <i>Le ratio C/N</i>	13
I.C.5. <i>La température</i>	13
I.C.6. <i>L'inoculation</i>	13
I.D METHANISATION DES DECHETS SOLIDES.....	14
I.D.1. <i>Principe de la méthanisation des déchets solides</i>	14

TABLES DES MATIERES

I.D.2.	<i>Caractéristiques des déchets solides.....</i>	14
I.D.2.a.	Définition de la teneur en matières organiques des déchets solides	14
I.D.2.b.	Potentiel méthanogène des déchets solides	15
I.D.2.c.	Temps de séjour des solides	15
I.D.2.d.	Le ratio C/N.....	16
I.D.2.e.	La température	16
I.D.2.f.	L'inoculation.....	16
I.D.3.	<i>Paramètres importants pour la méthanisation des solides :.....</i>	16
I.D.3.a.	La taille des substrats	17
I.D.3.b.	Le taux de matières sèches	17
I.D.3.c.	La température	17
I.D.3.d.	L'alimentation du milieu réactionnel	18
I.E	LES PARAMETRES INHIBITEURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE.....	18
I.E.1.	<i>Le pH et l'alcalinité.....</i>	18
I.E.2.	<i>Les acides gras volatils</i>	18
I.E.3.	<i>Les produits azotés.....</i>	19
I.E.4.	<i>Les métaux lourds</i>	19
I.F	LA CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES.....	19
I.F.1.	<i>But et principe de la co-méthanisation</i>	20
I.F.1.a.	L'inoculation.....	21
I.F.2.	<i>La co-méthanisation en milieu insulaire.....</i>	21
I.G	TECHNOLOGIE DE LA DIGESTION ANAEROBIE	22
I.G.1.	<i>Types de réacteurs</i>	22
I.G.2.	<i>Types de réacteurs pour la méthanisation liquide</i>	23
I.G.3.	<i>Types de réacteurs pour la méthanisation des solides (voie sèche).....</i>	23
I.G.4.	<i>Mode de digestion.....</i>	23
I.G.4.a.	Le fonctionnement en mode continu	23
I.G.4.b.	Le mode de fonctionnement en discontinu ou batch	23
I.G.4.c.	Le mode discontinu séquentiel ou fedbatch.....	24
I.H	DISCUSSION ET CONCLUSION	24
I.H.1.	<i>Avantages et limites de la méthanisation et de la co-méthanisation.....</i>	24
II.	MODELES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA METHANISATION	27
II.A	INTRODUCTION	27
II.B	MODELES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA METHANISATION EXISTANTS	27
II.B.1.	<i>Modèle bi-phasique :.....</i>	28

TABLES DES MATIERES

II.B.1.a.	Cinétique du modèle bi-phasique.....	28
II.B.1.b.	Modèle bi-phasique de Kiely (Kiely et al., 1997)	29
II.B.1.c.	Anaerobic Model n°2 AM2 (Bernard et al., 2001)	31
II.B.2.	Modèle tri-phasique	34
II.B.2.b.	Modèles de Simeonov (Simeonov et al., 1996) et Noykova (Noykova et al., 2002)	35
II.B.2.c.	Modèle de Liu (Liu et al., 2008).....	37
II.B.3.	Modèle multi-phases (quadri-phasique et plus)	40
II.B.3.a.	Modèle quadri-phasique de Morau (Morau, 2006)	40
II.B.3.b.	Modèle ADM1 (Anaerobic Digestion Model No. 1) de l'IWA task group (Batstone et al., 2002)	44
II.C	SYNTHESE	45
III.	OUTILS D'ANALYSES MATHÉMATIQUES : ÉLABORATION DU PLAN DE MÉLANGE.....	49
III.A	INTRODUCTION	49
III.A.1.	Les plans factoriels complets	50
III.A.2.	Méthodologie de plans d'expériences factoriels complets.....	50
III.A.2.a.	La surface de réponses	50
III.A.3.	Réalisation du plan d'expériences.....	53
III.A.3.a.	Détermination des facteurs influents.....	53
III.A.3.b.	Modélisation.....	53
III.A.3.c.	Conception et optimisation :	53
III.B	LE PLAN DE MÉLANGE	54
III.B.1.	Caractéristiques du plan de mélange.....	54
III.B.2.	Différentes contraintes sur les composants.....	54
III.B.2.a.	Contraintes sur les bornes inférieures des proportions ($0 < \mathbf{a_i} \leq \mathbf{x_i} \leq 1$).....	54
III.B.2.b.	Contraintes sur les bornes supérieures des proportions ($0 \leq \mathbf{x_i} \leq \mathbf{b_i} < 1$)	56
III.B.2.c.	Contraintes multiples	56
III.B.3.	Domaine expérimental	56
III.B.3.a.	Détermination du nombre de sommets : méthode empirique selon Croisier (Croisier, 1984)	57
III.B.4.	Modèle de surface de réponses pour le plan de mélange	57
III.B.4.a.	Les réseaux Simplex de Scheffé	58
III.B.4.b.	Réseaux Simplex Centrés de Scheffé	59
III.B.4.c.	Limites d'applications du modèle de Scheffé	60
III.B.4.d.	Le modèle de Cox (Cox, 1971).....	60
III.B.5.	Matrice d'expériences	60
III.B.5.a.	Qualité de la matrice d'expériences	61
III.B.5.b.	Plan d'expérimentation	61
III.B.5.c.	Propriétés des matrices d'expériences	62

TABLES DES MATIERES

III.B.5.d.	Propriétés des estimateurs des coefficients du modèle postulé	63
III.B.5.e.	Qualité prévisionnelle du modèle postulé	63
III.C	EVALUATION ET VALIDATION DU MODELE	63
III.C.1.	<i>La régression des moindres carrés partiels (partial least squares PLS).....</i>	<i>63</i>
III.C.1.a.	Analyse en composantes principales.....	65
III.C.1.b.	La régression multilinéaire	65
III.C.1.c.	Modèle prédictif de plan de mélange	68
III.C.2.	<i>Interprétation des résultats de la régression : test sur les coefficients de régression</i>	<i>68</i>
III.C.2.a.	Test sur un sous ensemble de coefficients	68
III.C.3.	<i>Validation du modèle</i>	<i>69</i>
III.D	CONCLUSION	69
IV.	CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES : EXPERIMENTATIONS	71
IV.A	INTRODUCTION	71
IV.B	CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS LIQUIDES ET SOLIDES.....	71
IV.B.1.a.	Dispositif expérimental.....	72
IV.B.1.b.	Les capteurs de mesure et les dispositifs d’analyses physico-chimiques	74
IV.B.1.c.	Suivi du processus de la co-méthanisation	76
IV.B.2.	<i>Co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse (mai 2009)</i>	<i>76</i>
IV.B.2.a.	Paramètres de suivi du processus	77
IV.B.3.	<i>Co-méthanisation de fumier de vache/lisier de porc/lisier de porc+vache/ fumier de poule/restes de repas (avril –juin 2010).....</i>	<i>81</i>
IV.B.3.a.	Préparation des co-produits solides	81
IV.B.3.b.	Suivi du processus de la co-méthanisation de fumier de vache/lisier de porc/lisier de porc+vache/ fumier de poule/restes de repas.....	82
IV.B.3.c.	Les paramètres physico-chimiques.....	82
IV.B.3.d.	Production de biogaz	83
IV.B.4.	<i>Co-méthanisation de fumier de vache, lisier de porc et lisier de vache (20-01 au 02-04-2011).</i>	<i>84</i>
IV.B.4.a.	Collecte et préparations des déchets	84
IV.B.4.b.	Environnement de travail du processus : suivi de température	85
IV.B.4.c.	Évolution des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel	85
IV.B.4.d.	Suivi de la production de biogaz	86
IV.C	SYNTHESE SUR LES TROIS SERIES D’EXPERIMENTATIONS	87
IV.D	DEFINITION DE LA LOI DE MELANGE DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES.....	88
IV.D.1.	<i>Co-méthanisation du fumier de vache, lisier de porc et restes de repas.....</i>	<i>88</i>
IV.D.1.a.	Choix des facteurs et du domaine expérimental du mélange	88
IV.D.1.b.	Domaine expérimental	89

TABLES DES MATIERES

IV.D.1.c.	Les points candidats.....	91
IV.D.1.d.	Choix des réponses expérimentales :	92
IV.D.2.	Réalisation du plan de mélange de l'association du fumier de vache, du lisier de porc, et de restes de repas.....	92
IV.D.2.a.	Caractéristiques de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas	92
IV.D.2.b.	Méthanisation des mono-substrats (fumier de vache, lisier de porc et restes de repas)	93
IV.D.2.c.	Co-méthanisation des 13 mélanges	94
IV.D.2.d.	Lois définissant les potentiels méthane et biogaz des mélanges sélectionnés.....	95
IV.D.2.e.	Application du modèle linéaire sur l'estimation des potentiels de méthane et biogaz des mélanges n°12 et 13	101
IV.D.2.f.	Effets des interactions du composant de mélange du fumier de vache, du lisier de porc, et des restes de repas sur la production de méthane et du biogaz	101
IV.D.2.g.	Modèle de prédiction de potentiel méthane en fonction des interactions des composants de mélange	103
IV.D.3.	Discussion sur la définition de la loi de mélange de la co-méthanisation de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas	105
IV.E	SYNTHESES.....	106
V.	MODELISATION DE LA CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES	109
V.A	INTRODUCTION	109
V.B	CINETIQUES D'HYDROLYSES DES SUBSTRATS PARTICULAIRES (POLYMERES).....	109
V.B.1.	Cinétiques de premier ordre	110
V.B.1.a.	Désintégration des carbohydrates en monosaccharides	110
V.B.1.b.	Désintégration de protéines en acides aminés.....	110
V.B.1.c.	Désintégration de lipides en acides gras et monosaccharides	110
V.B.2.	Cinétique du premier ordre des croissances des monomères.....	111
V.B.2.a.	Croissance du sucre obtenu par hydrolyse des carbohydrates	111
V.B.2.b.	Croissance d'acides aminés obtenus par hydrolyse des protéines	111
V.B.2.c.	Croissance d'acides gras obtenus par hydrolyse des lipides	111
V.B.2.d.	Croissance du sucre obtenu par hydrolyse des lipides	111
V.B.3.	Les équations de désintégrations des polymères : cinétique de Contois (1959).....	112
V.B.3.a.	Désintégration des carbohydrates en monosaccharides par la cinétique de Contois.....	112
V.B.3.b.	Désintégration de protéines en acides aminés par la cinétique de Contois	112
V.B.3.c.	Désintégration de lipides en acides gras et monosaccharides par la cinétique de Contois.....	112
V.C	MODELE DE COUPLAGE	113
V.C.1.	Modification du modèle tri-phasique de Simeonov	114
V.C.2.	Caractéristiques des co-produits solides utilisés pour la simulation du modèle de couplage .	116
V.C.2.a.	Les matières sèches et matières volatiles.....	116

TABLES DES MATIERES

V.C.2.b.	Dosages des polymères	117
V.C.3.	<i>Hypothèses de simulation</i>.....	119
V.C.3.a.	Variables d'entrées	119
V.C.3.a.	Les paramètres du modèle de couplage	120
V.C.4.	<i>Procédure de modélisation la co-méthanisation de mélange de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas</i>.....	123
V.C.4.a.	Identification du modèle de Couplage : ESTIMATION PARAMETRIQUE	123
V.C.5.	<i>Comparaison modèle/mesure</i>.....	128
V.C.5.a.	Production journalière et cumulée de méthane de la co-méthanisation de fumier de vache, lisier de porc, et restes de repas (Modèle de Simeonov)	128
V.C.5.b.	Production journalière et cumulée de méthane de la co-méthanisation de fumier de vache, lisier de porc, et restes de repas (Modèle de Couplage)	129
V.C.6.	<i>Analyse de sensibilité paramétrique du modèle</i>.....	136
V.C.6.a.	L'analyse de sensibilité locale, globale	137
V.D	CONCLUSION.....	138
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		142
ANNEXES		152

LISTES DES FIGURES

Figure I-1 : Principe général de la méthanisation (Moletta, 1993, 2006).....	7
Figure I-2 : Fractionnement de la matière organique : modèle ASM1 (Activated Sludge Model n°1) ..	10
Figure I-3 : Digesteur type infiniment mélangé (a), digesteur à support mécanique à flux ascendant (b) et digesteur piston (c).....	22
Figure II-1 : Type de modèle selon les phases de la méthanisation prises en compte.....	28
Figure II-2 : Fonctionnement du modèle bi-phasique de Kiely (Kiely et al., 1997). Description du modèle en fonction des variables en entrées, les paramètres de contrôle, et les sorties finales du modèle.	31
Figure II-3 : Fonctionnement du modèle AM2 de Bernard (Bernard et al., 2001). Description du modèle en fonction des variables d'entrées, les paramètres de contrôle, et les sorties finales du modèle.	34
Figure II-4 : Représentation systémique d'un modèle tri-phasique (Simeonov et al., 1996 ; Noykova et al., 2002), selon les variables mesurées par voie expérimentale	37
Figure II-5 : Représentation systémique d'un modèle tri-phasique (Liu et al., 2008), selon les variables mesurées par voie expérimentale.....	40
Figure II-6 : Approche systémique d'un modèle quadri-phasique selon Morau (Morau ,2006), selon les variables mesurées par voie expérimentale.	43
Figure II-7 : Structure du modèle ADM1 de l'IWA (2002), selon les variables mesurées par voie expérimentale. Hpr : Acide propionique, HBu : Acide butyrique, HVa : Acide Valérique; LCFA : Long Chain Fatty Acids (Acides gras de longues chaînes).	45
Figure III-1 : Définition du domaine d'étude pour un plan factoriel à 2 facteurs et 2 niveaux.....	50
Figure III-2 : Meilleurs emplacements des points expérimentaux	52
Figure III-3 : Démarches de calcul de la définition de loi de mélange par l'outil plan de mélange.....	55
Figure III-4 : Domaine expérimental d'un mélange à trois composants avec contraintes : transformations en pseudo-composants.	57
Figure III-5 : Détermination de la nature du domaine expérimental d'un mélange soumis à des contraintes multiples sur les bornes.	62
Figure III-6 : Algorithme de calcul de la méthode régression PLS2 (Tenenhaus, 1998).....	64
Figure III-7 : Algorithme de calcul de la méthode de la régression multilinéaire appliquée au plan de mélange.	67
Figure IV-1 : Photo du dispositif expérimental pour la méthanisation des effluents liquides.....	73
Figure IV-2 : Photo de l'ensemble du nouveau dispositif expérimental dédié aux déchets de texture liquide ou visqueuse. Les systèmes d'homogénéisation, du chauffage du digesteur, de l'évacuation des échantillons qui le différencient par rapport au premier dispositif.....	73

LISTES DES FIGURES

Figure IV-3 : Schéma descriptif du digesteur, coupe d'un réacteur biologique (a), module de récupération de biogaz : méthode de déplacement du liquide (b).	74
Figure IV-4 : Photo des matériels utilisés pour les analyses physico-chimiques.....	75
Figure IV-5 : Photos des analyses physico-chimiques : réactifs et échantillons.....	78
Figure IV-6 : Évolution de la DCO ainsi que le pH du milieu réactionnel de la co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse pendant 12 jours de fermentation.	79
Figure IV-7 : Évolution de l'azote total et de l'ammonium du milieu réactionnel de la co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse pendant 12 jours de fermentation.	80
Figure IV-8 : Production journalière de biogaz pendant 12 jours de co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse.....	81
Figure IV-9 : Photo des substrats initiaux utilisés pour la co-méthanisation des déjections animales associées aux restes de repas	82
Figure IV-10 : Évolution de la production de biogaz cumulé et biogaz quotidien en fonction du temps de séjour.....	84
Figure IV-11 : Production du biogaz et du méthane cumulé de la co-méthanisation de fumier de vache, du lisier de porc et du lisier de vache.....	87
Figure IV-12 : Domaine expérimental des 13 mélanges délimité par les bornes inférieures et supérieures de chaque composant. Le trait en interrompu délimite le domaine expérimental, les carrés sont les 13 points expérimentaux obtenus par le logiciel Minitab 15.	90
Figure IV-13 : Biogaz cumulé de la méthanisation de chaque mono-substrat (fumier de vache (CD), lisier de porc (PM), et restes de repas (FW))	93
Figure IV-14 : Comparaison des potentiels méthanés (a) et potentiels biogaz des mélanges (b) obtenus par les modèles prédictifs des deux potentiels, ainsi que les valeurs mesurées en fonction de leurs matières volatiles.	96
Figure IV-15 : Pourcentage de la variance de potentiel méthane (modèle non linéaire).....	97
Figure IV-16 : Pourcentage de variance de potentiel biogaz (modèle non linéaire).....	97
Figure IV-17 : Comparaison des potentiels méthanés (a) et potentiels biogaz des mélanges (b) obtenus par les modèles prédictifs des deux potentiels, ainsi que les valeurs mesurées en fonction de leurs taux de matières volatiles.....	99
Figure IV-18 : Pourcentage de la variance de potentiel méthane (modèle linéaire)	100
Figure IV-19 : Pourcentage de la variance de potentiel biogaz modèle (linéaire)	100
Figure IV-20 : Surface de contour de potentiel méthane (CH_4/kgMV) des 13 mélanges en fonction des proportions en restes de repas et fumier de vache. Les points noirs illustrent les 13 mélanges expérimentaux.	102
Figure IV-21 : Surface de contour de potentiel méthane (LCH_4/kgMV) des 13 mélanges en fonction des proportions en restes de repas et lisier de porc. Les points noirs illustrent les 13 mélanges expérimentaux.	102
Figure IV-22 : Comparaison de potentiel méthane mesuré expérimentalement et calculé par les équations (IV-3) – (IV-6)). (a) illustre les valeurs de potentiel méthane mesurées et calculées B_{CH_4}	

des 3 mono-substrats (fumier de vache, lisier de porc, restes de repas) et ceux des 8 mélanges pris au hasard parmi les 13 mélanges. (b) illustre les valeurs de potentiel méthane mesurées et calculées B_{CH_4} des 8 mélanges seulement. Les points noirs indiquent les valeurs de B_{CH_4} calculés par l'équation (IV-3) et les points blancs sont celles qui sont calculées par les équations (IV-4) – (IV-6), avec $f_{\text{fumier de vache}} = 1$; $f_{\text{restes de repas}} = 1$; $\alpha_{\text{lisier de porc}} = 0.081$; $\beta_{\text{lisier de porc}} = 5.1$; $\gamma_{\text{lisier de porc}} = 0.73$	105
Figure V-1 : Processus de la méthanisation selon le modèle tri-phasique (modèle de Couplage)	113
Figure V-2 : Démarches de la construction du modèle de Couplage.....	114
Figure V-3 : Procédure de modélisation : choix et validation du modèle.....	124
Figure V-4 : Mise en œuvre de la méthode de Levenberg-Marquardt (Petit et Maillet).	126
Figure V-5 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle de Simeonov	129
Figure V-6 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle Simeonov	129
Figure V-7 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle de Couplage	132
Figure V-8 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle de Couplage	132
Figure V-9 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°12) et simulée par le modèle de Couplage	133
Figure V-10 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°12) et simulée par le modèle de Couplage	133
Figure V-11 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°3) et simulée par le modèle de Couplage	133
Figure V-12 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°3) et simulée par le modèle de Couplage	133
Figure V-13 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°5) et simulée par le modèle de Couplage	133
Figure V-14 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°5) et simulée par le modèle de Couplage	133
Figure V-15 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°8) et simulée par le modèle de Couplage	134
Figure V-16 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°8) et simulée par le modèle de Couplage	134
Figure V-17 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°4) et simulée par le modèle de Couplage	134
Figure V-18 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°4) et simulée par le modèle de Couplage	134
Figure V-19 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°9) et simulée par le modèle de Couplage	134

LISTES DES FIGURES

Figure V-20 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°9) et simulée par le modèle de Couplage	134
Figure V-21 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°2) et simulée par le modèle de Couplage	135
Figure V-22 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°2) et simulée par le modèle de Couplage	135
Figure V-23 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°10) et simulée par le modèle de Couplage	135
Figure V-24 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°10) et simulée par le modèle de Couplage	135
Figure V-25 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°7) et simulée par le modèle de Couplage	135
Figure V-26 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°7) et simulée par le modèle de Couplage	135
Figure V-27 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°11) et simulée par le modèle de Couplage	136
Figure V-28 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°11) et simulée par le modèle de Couplage	136

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Fractionnement de la DCO des eaux usées traitées dans différentes STEP.....	10
Tableau I-2 : Potentiel méthanogène de co-produits liquides.....	11
Tableau I-3 : Potentiel méthanogène des co-produits solides (Moletta, 2008).....	15
Tableau II-1 : Synthèse sur la limite de l'application des modèles phénoménologiques de la digestion anaérobie sur la nature des substrats.....	46
Tableau III-1 : Tableau de plan d'expérimentation de deux facteurs à deux niveaux.....	52
Tableau III-2 : Réseau Simplex de Scheffé {3,2}.....	59
Tableau III-3 : Points tests conseillés pour des réseaux Simplex.....	60
Tableau IV-1 : Précision de mesure pour chaque appareil utilisé.....	75
Tableau IV-2 : Analyses physico-chimiques des échantillons en entrée et en sortie de la co-méthanisation de fumier de bovin/lisier de porc/ lisier de porc+ vache/ fumier de poules/restes de repas.	83
Tableau IV-3 : Suivi de la température de fonctionnement du digesteur	85
Tableau IV-4 : Évolution des valeurs des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel	85
Tableau IV-5 : Points candidats et matrice d'expérimentations du plan de mélange pour 3 composants	91
Tableau IV-6 : Caractéristiques du fumier de vache, du lisier de porc, et de restes de repas.....	92
Tableau IV-7 : Potentiel méthane et potentiel biogaz des 13 mélanges en fonction de MV et le taux de dégradation de MV par rapport au MS	94
Tableau IV-8 : Valeurs des coefficients des modèles prédictifs des potentiels méthane et biogaz des mélanges.....	95
Tableau IV-9 : Test statistique de Fisher	96
Tableau IV-10 : Valeurs des coefficients des modèles prédictifs des potentiels méthane et biogaz de mélange	98
Tableau IV-11 : Test statistique de Fisher	99
Tableau IV-12 : Test du modèle linéaire validé par le test de Fisher sur les 2 autres mélanges (n°12 et 13)	101
Tableau IV-13 : Valeurs estimées des paramètres empiriques de Weibull f , α , β , et γ	104
Tableau V-1 : Teneur en matière sèche et matière volatile des 13 mélanges obtenus par le plan de mélange	116
Tableau V-2 : Caractéristiques des déjections animales (Møller et al. 2004)	118
Tableau V-3 : Caractéristiques biochimiques des restes de repas (Yan et al. 2011)	118

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V-4 : Proportions en carbohydrates, protéines, et lipides de fumier de bovin, lisier de porc, et restes de repas en fonction de leurs MV initiales	120
Tableau V-5 : Caractéristiques des substrats (fumier de bovin, lisier de porc et restes de repas). Valeurs références	121
Tableau V-6 : Valeurs des paramètres cinétiques de la digestion anaérobie mono-substrat (fumier de bovin, lisier de porc, restes de repas).....	122
Tableau V-7 : Valeur des paramètres cinétiques et les coefficients de rendement pour le modèle de ^a Simeonov (Simeonov et al., 1996) et ^b Noykova (Noykova et al., 2002) pour une digestion anaérobie de fumier de bovin en mode discontinu (D=0)	122
Tableau V-8 : Intervalle de variation de valeurs des paramètres du modèle de Couplage à identifier utilisé pour la digestion anaérobie des déchets fermiers (Noykova et al., 2002 ; Zaher et al., 2009). .	127
Tableau V-9 : Intervalles de variations, valeurs initiales et valeurs estimées des paramètres du modèle de Couplage.	130

INTRODUCTION GENERALE

Les termes changement climatique et Environnement sont devenus des préoccupations majeures du monde entier durant cette dernière décennie. L'utilisation des Énergies Renouvelables et la préservation de l'environnement, sont devenues des enjeux incontournables, notamment dans les territoires limités.

La Réunion, milieu insulaire de superficie totale 252.000 hectares, est implicitement confrontée à ce même problème, et également par la pollution de sol engendrée par l'épandage des déchets de fermes (lisiers ou fumiers). Les problèmes s'expriment alors en volume à épandre, pour les agriculteurs de l'Île, à cause de sa géographie accidentée, la surface agricole utilisée (S.A.U.) n'est seulement que 17% de la surface totale de l'Île (source INSEE). Pour éviter que les agriculteurs portent l'étiquette « **Agriculteurs-pollueurs** » provoquée partiellement par la pollution olfactive engendrée par l'épandage des déjections animales non stabilisées, le traitement par la voie biologique comme la méthanisation/co-méthanisation constitue une alternative importante. Or cette filière de traitement biologique de déchets organiques est encore peu développée à La Réunion. Parmi les différentes origines des déchets organiques à la Réunion (fraction putrescible des OM, déchets verts, boues, écumes de sucreries, déchets d'élevage) une majeure partie est représentée par les déchets d'élevage à la ferme, avec une production annuelle de 837 804 tonnes dont 66,3% d'origine bovine (source MVAD).

D'après les études sur les caractéristiques des ordures ménagères à la Réunion (source Rapport ADEME, 2006; MODECOM, 2008), le volume total produit annuel s'élève à 239 474 tonnes dont 27,94% sont des déchets putrescibles. Ces déchets constituent de source d'énergie non négligeable s'ils bénéficient de traitement par voie biologique (digestion anaérobie), voire par incinération. À l'heure actuelle, la valorisation par compostage représente la première valorisation matière des déchets organiques à La Réunion.

Toutefois le principe de la méthanisation présente un double intérêt : il permet de réduire les pollutions organiques contenues dans les co-produits (J. Castaing, 2002; Held, 2002; Termorshuizen, 2003) dans un premier temps ainsi que de respecter les normes sur l'épandage sous forme de digestat de méthanisation. Plusieurs travaux scientifiques ont été développés pour parfaire les techniques de méthanisation à partir de différents types de technologies (technologie DRANCO, KOMPOGAS (Vandevivere) technologie DIGECO (Degrémont, 2005) dans le principal objectif de sauvegarder l'environnement.

Dans le cas de la digestion anaérobie des déchets liquides, l'éluat produit à la fin de la digestion anaérobie doit être normé pour pouvoir être épandu. Aussi, la quantité en azote de l'éluat ne doit pas dépasser les 150 kg par hectare et par an (Servais, 2001), ce qui permet de respecter la réglementation (épandage des déjections animales à titre de fertilisant par épandage limité à 150 kg d'azote par hectare et par an). Une seconde opportunité de la

digestion anaérobie est la valorisation énergétique des déchets via le méthane sous forme thermique, électrique, et cogénération.

Les pays européens, tels que la France, ou le Danemark ont tendance à envisager la méthanisation vis-à-vis d'une seule filière d'approvisionnement. Le mélange de co-produits n'est envisagé en général que pour les déchets de type nourriture, avec du lisier de type porc car bien que le potentiel biogaz de ce coproduit soit important, le volume produit est peu important, et le lisier permet une dilution des acides gras. On parle de la co-méthanisation (co-digestion anaérobie) à la place de la méthanisation.

Du point de vue environnemental et énergétique, la production de biogaz via la (co)-digestion anaérobie des co-produits solides, réduit l'émission des gaz à effet de serre dans l'atmosphère par la réduction du volume de déchets mis en ISDND. De plus ce processus biologique contribue à l'économie des énergies fossiles, et permet d'obtenir des énergies renouvelables dites « énergies vertes ». L'association de plusieurs co-produits permet de remédier à la problématique de volumes à traiter, et par conséquent de celle du rendement énergétique et économique des installations.

La filière co-méthanisation trouve son intérêt dans ce mode de valorisation des déchets organiques. Elle permet d'améliorer le rendement en méthane d'une co-digestion en choisissant les substrats initiaux ainsi que la technologie à adopter (association des co-produits liquides et solides, régime de température : mésophile parfois thermophile).

Nous aborderons tout au début de cette thèse, les recherches bibliographiques sur l'état de connaissance de la méthanisation des effluents liquides et des déchets solides. En effet, les caractéristiques de la méthanisation des co-produits liquides et solides ainsi que les paramètres de suivi du processus sont illustrés. Un bref paragraphe sur l'intérêt de la co-méthanisation en milieu insulaire a été aussi abordé dans le premier chapitre.

Le second chapitre représente l'état des lieux des modèles biochimiques existant selon l'approche de la méthanisation considérée. La présentation des modèles dynamiques se fait d'une approche à deux phases à une approche à quatre phases et plus. Les modèles ainsi présentés ont été dédiés à prédire le volume de biogaz (méthane) ainsi que le suivi des paramètres à caractères inhibiteurs du processus de la (co)-méthanisation des différents types de co-produits (liquide, solide) voire une association des deux.

Le chapitre 3 a été consacré à des outils statistiques nous permettant de définir des mélanges optimums à des fins de co-digestion anaérobie. Des brefs rappels sur les régressions en moindres carrés partiels (régression PLS) ainsi que la régression multilinéaire et les tests statistiques permettant de valider le modèle ont été présentés.

Des séries des résultats des campagnes expérimentales sont développées dans le chapitre 4. Il s'agit de la présentation de suivi journalier (prélèvement des échantillons pour les analyses physico-chimiques, mesure de production de biogaz, suivi de la température du milieu réactionnel) de la co-méthanisation des effluents liquides tels que la vinasse, les boues de STEP ainsi que des lisiers, et aussi des déchets solides comme le fumier de bovin, les fientes de poules, des déchets de nourriture. La deuxième campagne expérimentale consistait à co-méthaniser un mélange de l'association des co-produits liquides (lisiers) et solides (fumiers,

fientes, déchets de nourriture). Les résultats expérimentaux sur des tests B.M.P. (Biological Methane Potential) des 13 mélanges obtenus par le plan de mélange sont aussi illustrés.

Se basant sur les modèles dynamiques de la méthanisation des substrats complexes comme les déchets municipaux et les fumiers ainsi que les lisiers, le chapitre 5 décrit un modèle adapté au type de substrats sur lesquels nous avons travaillé. Il s'agit de coupler un modèle triphasique dédié au type de substrat particulaire (déchets de fermes, restes de repas) avec l'hydrolyse des polymères sous forme particulières. Des résultats de simulations, des comparaisons entre résultats du modèle conçu et les résultats des expérimentations ainsi que l'identification des paramètres cinétiques et de rendement du modèle de couplage seront présentés.

Chapitre I

ASPECTS BIOCHIMIQUES DE LA METHANISATION

I. ASPECTS BIOCHIMIQUES DE LA METHANISATION

I.A INTRODUCTION

Le processus de la méthanisation (ou digestion anaérobie d'un mono-substrat) ou de la co-méthanisation (digestion anaérobie des mélanges) est un processus naturel qui se produit dans les écosystèmes naturels tels que les marais, le tube digestif (le rumen) des mammifères herbivores comme les bovins et les ovins, les insectes (Egert et al., 2003), et les sols. C'est un processus biologique, qui consiste à digérer les matières organiques contenues dans les co-produits qu'ils soient solides ou liquides en l'absence totale de l'oxygène. Au cours du processus, des produits sont obtenus :

- le **BIOGAZ**, principalement composé de **méthane (CH_4)** et du **dioxyde de carbone (CO_2)**
- sous-produits tels que le **DIGESTAT** (méthanisation des co-produits solides), et/ou l'**ELUAT** (méthanisation des effluents liquides) qui sont stables au niveau des matières polluantes.

Ainsi, la production mondiale annuelle de méthane d'origine animale est estimée à 15% des émissions totales dont 75% proviennent des bovins (Moss et al., 2000). Les sols inondés font partie des principales sources naturelles de CH_4 (Topp et Pattey, 1997; Roger et al., 1999 ; Le Mer et Roger, 2001). Ces sources présentent 30% de l'émission totale de CH_4 dans l'atmosphère.

Une part importante de la production des gaz à effets de serre est également générée par la dégradation de la fraction organique des déchets assimilés aux ordures ménagères en France (part non négligeable, source ADEME, 2000) qui sont mises en installations de stockage de déchets non dangereux (ISDND). Le traitement de ces déchets par voie biologique notamment par le processus de la digestion anaérobie ou la méthanisation présente un double intérêt tant sur le plan économique que sur le plan écologique.

Le principal but de la méthanisation à l'échelle industrielle a été d'obtenir une source d'énergie via le biogaz ainsi que d'abattre les pollutions contenues dans les déchets organiques : principe dit «stabilisation» (OTV, 1997). Ce principe permet de réduire la pollution atmosphérique (émission des gaz à effet de serre) ainsi que la pollution de sol (contamination des nappes phréatiques par des lixiviats surchargés en matières polluantes).

Les matières polluantes contenues dans les déchets qui pourraient se transformer en méthane sont souvent traduites par le taux de la matière sèche (MS) et la matière volatile (MV) pour les co-produits solides et en demande chimique en oxygène (DCO) pour les co-produits liquides. Ainsi une méthanisation sèche est associée à un taux de matière sèche supérieur à 20 % (Poggi-Varaldo et al., 1997b). La méthanisation par voie sèche se déroule généralement en régime thermophile (température 40 à 60°C, pour une valeur optimale de 55°C) afin d'accélérer certaine étape de la digestion anaérobie. Deux modes de travail des bactéries responsables de

la transformation biochimique pendant la fermentation sont disponibles. Ainsi le régime psychrophile (0 à 20°C) est rarement utilisé à l'échelle industrielle de la digestion anaérobie. Par contre, un mode de fonctionnement en mode mésophile (20 à 40°C, avec un optimum autour de 37°C) est le plus fréquemment rencontré parmi le bon nombre d'unité de méthanisation en Europe.

I.B PRINCIPES DE LA METHANISATION

Les grandes étapes de la méthanisation sont illustrées par la figure I-1. Les détails de chaque étape de la méthanisation (hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse, et méthanogénèse) sont développés dans les paragraphes qui suivent.

I.B.1. Hydrolyse

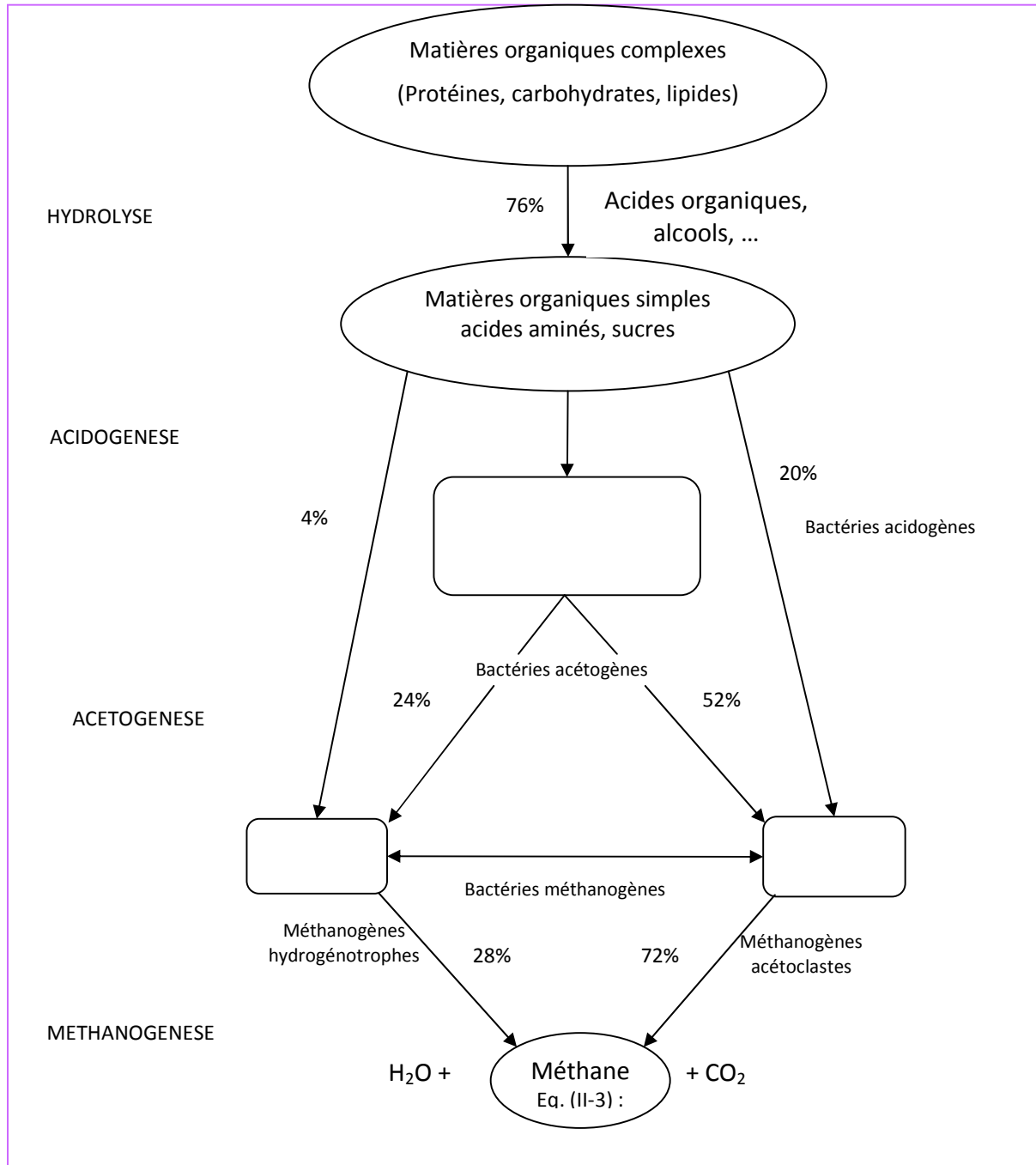
La phase l'hydrolyse correspond à la désintégration des matières organiques complexes. Pendant cette phase, les polymères (polysaccharides, lipides, protéines, acides nucléiques) se transforment en monomères (monosaccharides (glucose), acides gras et acides aminés et bases azotées). Pendant la phase de la désintégration, les micro-organismes secrètent des enzymes extracellulaires qui hydrolysent les polymères solubles, celle-ci est assurée par les enzymes extracellulaires (Jain et al., 1992 ; Goel et al., 1998). Pour les substrats particuliers, l'hydrolyse des polymères s'effectue en deux étapes, l'étape de la colonisation des surfaces des particules par les micro-organismes et l'étape de la production des enzymes par ces même micro-organismes (Vavilin et al., 1996). Les étapes de transformations sont assurées par des bactéries hydrolytiques de la fermentation anaérobie. Ces bactéries ont un métabolisme de type anaérobie strict ou facultatif (Archer et Kirosp, 1990). De nombreuses variétés des bactéries sont disponibles selon le régime de température (régime mésophile ou thermophile).de travail de la digestion anaérobie.

I.B.2. L'acidogénèse

C'est la phase pendant laquelle les monomères sont transformés en acides gras volatils (AGV) tels que les acides formiques, acétique, propionique, butyrique, iso-butyrique, valérique et iso-valérique, et en alcool. Le gaz produit pendant la phase de la fermentation est très riche en dioxyde de carbone à 80% (CO₂) et une partie en hydrogène à 20% (H₂) (Wheatly, 1990). Les bactéries acidogènes (*Clostridium*) sont très souvent anaérobies strictes ou facultatives. Parmi les 4 étapes de la méthanisation, l'acidogénèse est l'étape la plus rapide à cause du temps de multiplication des bactéries très court. La surcharge organique d'un réacteur est souvent traduite par une accumulation d'intermédiaires tels que l'hydrogène et l'acétate pendant l'étape de l'acidogénèse.

I.B.3. L'acétogénèse

Sous l'action des bactéries acétogènes, les produits des deux phases précédentes se transforment en acétate, en hydrogène, et en dioxyde de carbone (CO₂).



Figurel-1 : Principe général de la méthanisation (Moletta, 1993, 2006)

Différents types de bactéries sont responsables de l'acétogénèse. Il s'agit des bactéries syntrophiques : ce sont les bactéries acétogènes productrices obligées d'hydrogène, les bactéries homo-acétogènes qui sont divisées en deux groupes de bactéries selon l'origine de l'acétate produit. Le premier groupe constitue l'acétate provenant d'un substrat carboné, le deuxième groupe l'acétate obtenu par la réduction du CO₂ par le H₂. Les sulfato-réductrices (BSR) sont aussi regroupées en deux groupes. Le premier groupe utilise le lactate comme source de carbone et l'oxyde de manière incomplète en acétate et CO₂, tandis que les bactéries du deuxième groupe oxyde de manière complète jusqu'au CO₂ l'acétate ainsi que certains acides à longues chaînes. Du point de vue thermodynamique, les réactions d'oxydation causées par les bactéries acétogènes obligées d'hydrogène ne sont pas possibles que si $\Delta G > 0$, et que la pression partielle en H₂ doit être importante.

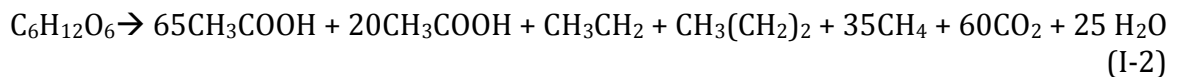
I.B.4. La méthanogénèse

Les produits obtenus par les phases précédentes sont transformés en méthane (CH₄). Les bactéries méthanogènes hydrogénophiles (hydrogénotrophes) et acétoclastes (acétotrophes) sont les responsables de cette transformation.

En général la réaction de la méthanisation est résumée par :



La relation stœchiométrique de la réaction de la méthanisation varie de l'endroit où la méthanogénèse se développe. Dans le rumen la relation ci-dessus sera transformée comme suit:



Les méthanogènes **hydrogénotrophes** ou hydrogénophiles utilisent la réduction du dioxyde de carbone ou de l'acide formique par l'hydrogène comme source d'énergie, selon l'équation suivante :



Pour le cas des méthanogènes **acétoclastes** ou acétotrophes, les organismes produisent du méthane à partir d'acide acétique, de méthanol et de méthylamine. Parmi les deux types des

bactéries souvent rencontrés dans un réacteur comme le *Méthanosarcina* et *Méthanosaeta* (Morgan et al., 1991), les *Archaea* du genre *Méthanosaeta* utilisent l'acétate comme unique source de carbone pour produire le méthane selon la réaction suivante :



I.C LA METHANISATION LIQUIDE.

La digestion anaérobie des déchets liquides est la plus souvent rencontrée à l'échelle industrielle.

I.C.1. Origine des déchets liquides

Les déchets liquides proviennent de différents secteurs comme les collectivités (station d'épuration), les industries agro alimentaires, les déchets de fermes (déjections animales comme les lisiers, les purins), les déchets des abattoirs (lavage, sang). Parmi ces déchets liquides précités, la méthanisation des boues de STEP est la plus développée au cours de ces 20 dernières années dans la zone Européenne, à cause de son pouvoir méthanogène non négligeable, ainsi que les valeurs seuil réglementaires de certains polluants, contenus dans les boues avant d'être déversées dans les milieux naturels. La technologie de la digestion anaérobie des boues de STEP présente un double intérêt : d'une part, elle réduit la pollution des milieux naturels (sol, mer, lac) et d'autre part elle peut produire de bioénergies via le biogaz (Moletta et Verstraete, 2008).

I.C.2. Caractéristiques des déchets liquides

I.C.2.a. La teneur en matières organiques des déchets liquides

La DCO détermine de façon indirecte la concentration en matière organique d'un effluent. La DCO d'un effluent liquide ou pâteux (boues de STEP, lisier de porc, lisier de bovin) peut être fractionnée en partie soluble (fraction biodégradable) et partie inertes. Le fractionnement de la DCO nous permet de déterminer la fraction biodégradable de la matière organique de l'effluent liquide. Chaque fraction de la DCO (soluble, inertes) se divise en fraction rapidement et lentement biodégradable, et en fraction soluble et particulaire (DCO particulaire). Les études faites par les chercheurs du Cemagref (Béline, 2008), sur le fractionnement de la DCO totale effectués sur des échantillons de lisiers sont illustrées par la figure I-2.

Le fractionnement de la DCO permet de quantifier les matières organiques rapidement et lentement biodégradables. La détermination de la concentration de chaque fraction est

nécessaire dans le cadre de la modélisation de la phase d'hydrolyse des substrats contenant des substrats particuliers (lisier, boues) (Boursier, 2003).

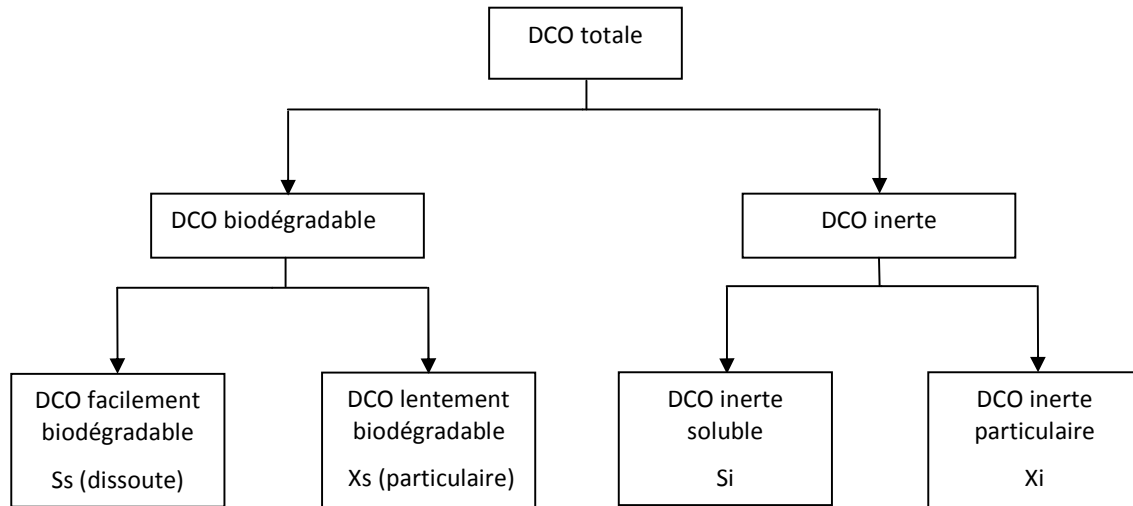


Figure I-2 : Fractionnement de la matière organique : modèle ASM1 (Activated Sludge Model n°1)

Le travail d'une équipe du Cemagref (Béline, 2008) illustre un exemple type du fractionnement de matière organique des eaux résiduaires, et du lisier de porc (tableau I-1). Les résultats de fractionnement de la DCO des eaux usées brutes et eaux usées traitées varient d'un pays à un autre (Pasztor et al., 2008). Pour le cas de Hongrie, sur 11 échantillons analysés, de DCO totale (varie de 280 à 1362mg L⁻¹), les valeurs de la part rapidement biodégradable S_s est à 17,5% de la DCO totale, pour la fraction lentement biodégradable, X_s = 57,9% de la DCO totale.

Tableau I-1 : Fractionnement de la DCO des eaux usées traitées dans différentes STEP

Type d'effluent	Biodégradables (%)		Inertes (%)		Références
	Ss (dissoute)	Xs (particulaire)	Si (solubles)	Xi (particulaires)	
Eaux usées résiduaires	17,5 ^a	57,9 ^a	7,5 ^a	17,1 ^a	(Pasztor et al., 2009)
	21,9 ^b	49,9 ^b	4,6 ^b	23,7 ^b	
	20,6 ± 16,1 ^c	53,5 ± 20,6 ^c	3,9 ± 2,3 ^c	15,3 ± 6,0 ^c	(Gillot et al, 2008)
	6 ^d	35 ^d	8 ^d	50 ^d	(Gillot et al., 2008)
Lisier de porc	20 ^e	55 ^e	4 ^e	15 ^e	(Gillot et al., 2008)
	6,3 ± 4,5 % ^f	35,4 ± 20,4 ^f	8,1 ± 3,6 ^f	50,3 ± 21,2 ^f	(Béline, 2008)

^aMoyenne sur des échantillons d'eaux usées résiduaires sur 10 pays.

^bMoyenne sur 11 échantillons d'eaux usées résiduaires.

^cValeurs standards des fractions de DCO des eaux usées résiduaires.

^dMoyenne sur 26 échantillons des eaux usées résiduaires.

^eMoyenne sur 10 échantillons de lisiers.

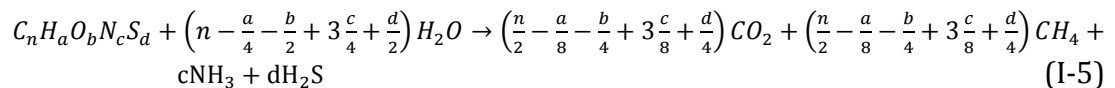
^fValeurs standards des fractions de DCO et de lisier de porc.

I.C.2.b. Le pH

Le pH des déchets liquides est très variable selon leurs provenances. Parmi les effluents liquides cités dans le tableau I-2, le lisier de porc possède un pouvoir tampon très fort qui pourra assurer l'équilibre en pH d'un milieu réactionnel. Les valeurs limites de pH se situent entre 6,8 (Boopathy, 1996) et 7,4. Pendant la phase de l'acidogenèse, le pH peut descendre jusqu'à 4,5 (Kim et al., 2004). Le pH optimal pendant la phase de méthanogenèse de la digestion anaérobie des eaux usées de distillerie est de 6,0 (Savant et al., 2002).

I.C.2.c. Le potentiel méthanogène des déchets liquides

Le potentiel méthanogène est le volume (ou la quantité) de biogaz produit par tonne de matière volatile sèche digérée des déchets au cours de leur méthanisation. La valeur théorique du potentiel peut être estimée en fonction de la composition en carbone, en hydrogène, en oxygène, en azote, et en soufre (CHONS) selon l'équation de Buswell (Buswell et Mueller, 1952) :



$$BMP_{th} = \frac{\left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - 3\frac{c}{8} - \frac{d}{4}\right)}{(12n + a + 16b + 14c + 32e)} \quad (I-6)$$

Le potentiel méthanogène varie en fonction de la composition de la matière organique biodégradable que les déchets contiennent (tableau I-2).

Tableau I-2 : Potentiel méthanogène de co-produits liquides

Substrat	Matière sèche %	Matière Volatile/ Matière Sèche %	Potentiel méthanogène
Lisier bovin	5 – 12	75 – 80	200 – 350* (Moletta, 2008)
Lisier porcins	3 – 8	70 – 80	350 – 500 *(Moletta, 2008)

Boues des algues	ND	ND	143** (Yen et Brune, 2007)
Boues primaires	ND	ND	300 – 350** (Kepp et Solheim, 2000)
Boues mixtes	ND	ND	260– 290** (Kepp et Solheim, 2000)
Boues activées	ND	ND	140 – 210** (Kepp et Solheim, 2000)

ND : n'est pas déterminée, * : L deCH₄par kg de VS (60% de CH₄), ** : L deCH₄par kg de VS en entrée.

Connaissant les fractions organiques des polymères (carbohydrates, protéines, lipides) d'un substrat, le BMP_{th} pourrait estimer en fonction de la relation suivante (Raposo et al., 2011) :

$$BMP_{thOFC} = 415\%carbohydrates + 496\%protéines + 1014\%lipides \quad (I-7)$$

Les coefficients donnés dans cette expression sont obtenus à partir des coefficients stœchiométriques de la transformation des carbohydrates (C₆H₁₀O₅), des protéines (C₅H₇O₂N), et des lipides (C₅₇H₁₀₄O₆).

Cependant le potentiel méthanogène des co-produits dépend de leurs matières sèches et de leurs matières volatiles (Angelidakiet Sanders, 2004) c'est-à-dire de leur composition. Le tableau I-2, illustre le potentiel méthanogène de quelques co-produits liquides souvent rencontrés à l'échelle industrielle.

I.C.3. Le temps de séjour hydraulique

Le temps de séjour hydraulique (TSH) est le temps moyen passé par le produit, dans un réacteur, pour un milieu fonctionnant en mode continu.

Le TSH est donné par le rapport du volume du liquide du réacteur au débit volumique du rejet liquide traité.

$$TSH = \frac{V_L}{Q} \quad (I-8)$$

Où V_L (en L) est le volume total du réacteur (effluent) et Q (en L.j⁻¹) est le débit volumique du bioréacteur.

Le temps de séjour hydraulique des effluents provenant des stations urbaines (eaux usées urbaines) varie entre 4 à 8 heures selon le type du bioréacteur travaillant à température ambiante (20 à 25°C) (Lettinga et al., 1992). Pour les boues provenant des stations d'épuration,

leur TSH varie entre 20 à 25 jours selon les objectifs fixés par rapport à la réduction des matières volatiles (40 à 50%) en régime mésophile (Moletta, 2008). Le régime thermophile accélère la dégradation des produits, le TSH peut être réduit jusqu'à 12 jours (Cecchi et al., 1992b).

I.C.4. Le ratio C/N

Pour la méthanisation des effluents liquides, le rapport de C/N est défini par le rapport entre le carbone organique (sous forme de DCO) et l'azote organique total. Ce rapport définit le taux de nutriments (azote) présent dans le réacteur. Le ratio C/N peut aussi définir l'apport d'azote. Pour les effluents liquides provenant des épurations des eaux usées, un réacteur à 400/7 (environ 57) est considéré à forte charge organique (Henze et Harremoes, 1983; Stronach et al., 1987). Dans le cas des fermentations liquides, la valeur optimale peut descendre jusqu'à 15 (Romano et Zhang, 2008).

I.C.5. La température

La température fait partie des paramètres physico-chimiques qui interviennent directement sur le temps de séjour hydraulique. La température affecte la croissance des microorganismes selon le mode de fonctionnement (psychrophile, mésophile, thermophile). L'activité des microorganismes pendant les phases d'hydrolyse et de méthanogenèse a un rapport direct avec la température. Une phase d'hydrolyse en régime thermophile accélère la réaction d'hydrolyse (El-Mashad et al., 2004) tandis que pour la méthanogenèse, les deux modes (mésophile et thermophile) ont comme valeurs optimales 35° et 55°C respectivement, sont favorables pour le développement des microorganismes, en fonction de la texture (de l'état physique) des substrats (Pohland, 1992).

I.C.6. L'inoculation

L'inoculation ou l'ensemencement d'un réacteur s'effectue en général pendant sa phase de démarrage. L'ensemencement est aussi traduit par le principe de dilution à laquelle une quantité journalière en matière fraîche est introduite (pour un mode de digestion en discontinu alimenté, fedbatch en anglais). Pour un réacteur en continu de type infiniment mélangé, cet ensemencement se traduit par la recirculation des boues (Camillieri, 1988). Le but de l'ensemencement d'un réacteur est d'optimiser la charge volumique pendant la phase de démarrage de la méthanisation en cas de substrat pauvre en matières organiques. En cas de lessivage, l'inoculation permet de compenser cette perte de biomasse. L'inoculation favorise l'équilibre de l'environnement du milieu réactionnel (ajustement du pH, pouvoir alcalin).

La méthanisation ne se limite non seulement au type de substrat liquide. Tous déchets organiques sont méthanisables qu'ils soient liquides ou solides. La digestion anaérobie des déchets solides (dite par voie sèche) est très délicate à mettre en œuvre. Un prétraitement de ce type de déchets est souvent nécessaire.

I.D METHANISATION DES DECHETS SOLIDES

I.D.1. Principe de la méthanisation des déchets solides

Les déchets solides souvent traités par voie biologique à partir de la méthanisation sont d'origines urbaines, industrielles (agro-alimentaires) ou en provenance d'élevages et de cultures. D'après les travaux de De Baere (De Baere, 2006), la technologie de la méthanisation de la fraction organique des ordures ménagères (FOOM) et les déchets agricoles par voie sèche a débuté dans les années 90. La méthanisation sans apport de matières de l'extérieur (inoculation) pour stabiliser le processus concerne les centres d'enfouissement technique (installations de stockage de déchets non dangereux : ISDND). Le démarrage de cette technologie est très délicat. Poggi-Varaldo et ses collègues (Poggi-Varaldo et al., 1997b) ont étudié l'effet d'ajouts d'azote ammoniacal sur la co-méthanisation des ordures ménagères et de boues secondaires de STEP, travaillant en régime thermophile (39°C). Leur objectif étant de suivre l'inhibition du milieu réactionnel par le ratio COD/N (compris entre 90 et 50). Leurs résultats démontrent que pour une alimentation du réacteur à forte dose d'azote ammoniacal (COD/N = 50), le milieu réactionnel est inhibé (baisse de l'abattement en MV à la sortie de la digestion anaérobie).

I.D.2. Caractéristiques des déchets solides

I.D.2.a. Définition de la teneur en matières organiques des déchets solides

Dans le cas des déchets solides, la détermination de la DCO est souvent très délicate, la teneur en matière sèche/matière volatile exprime la teneur en matières organiques dans ce cas. La teneur en MS des déchets solides varie selon leur origine.

I.D.2.a.1 Mesure de la DCO des déchets solides

La méthode (spectrophotométrie, titration) de la mesure de la DCO basée sur l'oxydation des matières organiques en milieu acide par les ions dichromates est normalisée pour les analyses de l'eau et des effluents (NF T (90-101)). L'application de cette méthode pour les déchets solides (pâteux, visqueux), nécessite une étape de solubilisation, ou séparation de phases par simple décantation ou parfois par centrifugation au préalable. Un échantillon contenant des charges organiques élevées (MS>15% par exemple) nécessite une dilution qui pourrait donner une interprétation erronée des résultats. De plus, des études effectuées sur 26 échantillons de déchets solides par Raposo (Raposo et al., 2009), rapportées dans le travail de Lesteur (Lesteur, 2010) nous démontrent que sur les 26 mesures en laboratoire, les DCOs mesurées ont des écarts très variables par rapport à la valeur standard. La fiabilité de la mesure est dans ce cas est discutée. Le choix de la quantification de la teneur en matière organique d'un déchet solide par les matières sèche et volatile nous permet de contourner ce problème.

I.D.2.b. Potentiel méthanogène des déchets solides

Le potentiel méthanogène est le volume (ou la quantité) de biogaz produit par tonne de matière volatile sèche digérée des déchets au cours de leur méthanisation. Cependant le potentiel méthanogène des co-produits dépend de leurs teneurs en matières sèches et en matières volatiles.

Tableau I-3 : Potentiel méthanogène des co-produits solides (Moletta, 2008)

Substrat	Matière sèche (%)	Matière Volatile/ Matière Sèche (%)	Potentiel méthanogène Nm³ (60% de CH₄)
Fumier bovin	25 – 40	70	200 – 400
Fiente de volaille	10 – 30	70 – 80	350 – 600
Tonte de pelouse	20 – 25	90	550
Paille	70	90	350 – 450
Déchets de cuisine	10	80	500 – 600

I.D.2.c. Temps de séjour des solides

La détermination du temps de séjour des solides (TSS) est assez complexe à cause de leur transformation au cours du processus de la méthanisation. Dans le cas des déchets solides, le flux massique en entrée n'est pas forcément retrouvé à la sortie. Pour le cas d'un réacteur homogène le temps de séjour des solides se réduit à

$$TSS = \frac{M_R}{F_S} \quad (I-9)$$

Avec M_R : la masse du réacteur

F_S : le flux massique de sortie

Le TSS est assez long comparé au TSH. Il varie entre 25 à 35 jours (Bitton, 1994) à cause de la vitesse des réactions très lente de la phase d'hydrolyse. Cette durée dépend de la teneur en matière sèche du milieu réactionnel.

I.D.2.d. Le ratio C/N

Le rapport C/N est important dans la digestion anaérobie des co-produits riches en azote total (protéines, urées) comme les déjections animales (lisier). Un déséquilibre du taux de C/N peut provenir d'une accumulation d'azote total (TAN) ou des acides gras volatils du milieu réactionnel (Yen et Brune, 2007). Une valeur comprise entre 20/1 et 30/1 du ratio C/N est préférable avec une optimale de 25/1 (Pang et al., 2008; Parkin et al., 1986) pour le bon fonctionnement du processus. Le ratio C/N optimal dépend du type de co-produit à traiter. L'équilibre du ratio C/N, pourrait être ajusté par le principe de la co-méthanisation (Yen et Brune, 2007).

I.D.2.e. La température

Afin d'accélérer le processus, c'est à dire réduire le temps de la phase de l'hydrolyse, et de l'acidogénèse, un mode thermophile pourrait être adopté pendant la phase de démarrage (Hartmann et Ahring., 2006). Ce mode thermophile est aussi avantageux pour la digestion anaérobie des co-produits riches en matières organiques solubles. En effet le taux de rendement de biogaz produit est plus important par rapport au régime mésophile (El-Mashad et al., 2004). Notons également aussi que la digestion anaérobie des fractions organiques des ordures ménagères est favorable en régime thermophile (55°C), non seulement la phase d'hydrolyse des substrats est accélérée mais aussi le taux de rendement de méthane augmente (El-Mashad et al., 2004).

I.D.2.f. L'inoculation

La conduite de la méthanisation des déchets solides, dénommée par la méthanisation sèche, présente des difficultés pendant sa phase de démarrage. D'après les travaux de Kleshov et Rabinovich (Kleshov et Rabinovich, 1978), et de Lee et Fan (Lee et Fan, 1982), rapportés dans les études de Vavilin (Vavilin et al., 1996), la dégradation des polymères qui sont composés principalement de cellulose dépend de l'activité enzymatique du milieu réactionnel ainsi que le taux de dégradation de cellulose. Pour la méthanisation par voie sèche, l'inoculation consiste à approvisionner en bactéries, à humidifier le milieu réactionnel afin que les conditions de culture de celles-ci soient favorisées. Il est préférable d'ensemencer le réacteur par des boues provenant des stations et des lagunes (Vogel et al., 1988a), connaissant une acclimatation d'une semaine à 3 mois. Ainsi ces boues ont été choisies à cause de leur caractéristique polyvalente ainsi que la variété de leur flore microbienne.

I.D.3. Paramètres importants pour la méthanisation des solides :

La taille des substrats et la température de travail du milieu réactionnel jouent un grand rôle dans la digestion anaérobie des déchets solides. La taille des substrats intervient dans la durée de la digestion des co-produits solides. Le temps de recouvrement des particules par les

bactéries est lent, ce qui ralentit la phase d'hydrolyse. La réduction de la taille des particules à une valeur optimale améliore la réaction d'hydrolyse des polymères et permet de réduire le temps de séjours des solides.

I.D.3.a. La taille des substrats

Les substrats en fines particules favorisent le développement du métabolisme de la fermentation anaérobie. Lorsque la taille des particules est réduite, la surface de développement des bactéries augmente. Cette augmentation de surface de développement des bactéries favorise la dégradation des substrats difficilement dégradables comme les restes de repas, le fumier. D'après les travaux de Sharma (Sharma et al., 1988), et Mshandete (Mshandete et al., 2006), le taux de production de biogaz est maximal pour la taille de particule de substrat variant de $88 \cdot 10^{-2}$ à $4 \cdot 10^{-1}$ mm. Ce taux de production de biogaz est traduit par l'augmentation de dégradation qui est de 31 à 70%.

La taille des particules de substrat intervient directement sur le temps de la digestion. Un substrat particulaire de taille réduite a une phase d'hydrolyse accélérée par rapport au substrat brut. La réduction de la taille des particules favorise la production des matières organiques solubles tels que les AGVs. Une valeur excessive de ce produit peut nuire au bon fonctionnement du processus de la digestion anaérobie.

Les restes de repas contiennent une importante quantité en matière organique soluble qui pourrait facilement être convertie en AGVs. Toutefois Une conversion excessive et rapide des matières organiques solubles pendant la phase d'acidogenèse peut inhiber le processus de la méthanisation (Cho et al., 1995). En effet, une baisse de la valeur de pH est une conséquence de l'accumulation des AGVs.

I.D.3.b. Le taux de matières sèches

Les restes de repas et les déjections animales (fumiers) présentent une forte teneur en matières sèches (20 à 30%). La méthanisation de ces types de co-produits fait partie du principe de la digestion sèche ou digestion solide qui est très délicate à mettre en œuvre. La digestion anaérobie des co-produits solides est connue par sa faible performance pendant la phase de démarrage (phase d'hydrolyse et acidogenèse très longue). Toutefois une augmentation de la teneur en matières sèches du milieu réactionnel n'est pas toujours bénéfique pour le rendement de dégradation des matières organiques solubles (Fernandez et al., 2008).

I.D.3.c. La température

Afin d'accélérer le processus, c'est à dire réduire le temps de la phase de l'hydrolyse, et de l'acidogenèse, un mode thermophile pourrait être adopté pendant la phase de démarrage (Hartmann et al., 2006). Ce mode thermophile est aussi avantageux pour la digestion anaérobie des co-produits riches en matières organiques solubles dans le sens où le taux de rendement de

biogaz produit est plus important par rapport au régime mésophile (El-Mashad et al., 2004). La digestion anaérobie des fractions organiques des ordures ménagères est favorable en régime thermophile (55°C), non seulement la phase d'hydrolyse des substrats est accélérée mais aussi le taux de rendement de méthane est amélioré (El-Mashad et al., 2004).

I.D.3.d. L'alimentation du milieu réactionnel

Il est nécessaire d'inoculer le milieu réactionnel d'une digestion sèche par des effluents liquides, afin d'accélérer les réactions du processus de digestion anaérobie. L'inoculation pendant la phase d'acidogenèse peut améliorer la performance de la méthanisation des déchets urbains jusqu'à 30% (Mata-Alvarez et al., 2003). Une recirculation du digestat ou la fraction liquide du milieu réactionnel pourrait être considérée comme une inoculation dans le cas de la digestion solide (ou semi-solide).

I.E LES PARAMETRES INHIBITEURS DE LA DIGESTION ANAEROBIE

Certaines valeurs seuils des paramètres de la digestion anaérobie peuvent présenter des risques de dysfonctionnement du système du milieu réactionnel.

I.E.1. Le pH et l'alcalinité

L'acidité ou la basicité du milieu réactionnel joue un grand rôle pour le bon fonctionnement d'un bioréacteur. Ainsi le pH (potentiel hydrogène) doit être compris entre 6,4 et 7,2 afin d'assurer l'équilibre physico-chimique du milieu réactionnel (Inanc et al., 1996), avec une valeur optimale autour de la neutralité. Un pH trop acide peut aussi être traduit et relié à une accumulation de la concentration en acides gras volatiles (AGVs) et risque d'entraîner un arrêt du processus de la méthanisation. Une concentration trop élevée en AGVs favorise l'inhibition et/ou l'arrêt total de la production du biogaz. Cependant, pour neutraliser le pH d'un milieu réactionnel (pH acide), un ajustement avec des réactifs comme de la soude ou de bicarbonate de sodium, ou de carbonate de calcium est nécessaire. Dans le cas contraire le pH du milieu doit être ajusté par l'ajout des acides.

L'alcalinité mesure le pouvoir tampon du digesteur, c'est un indicateur de l'instabilité du processus de la méthanisation. (Dilallo et Albertson, 1961; Pohland et Bloodgood, 1963; McCarthy, 1964). L'équilibre du pH dépend en particulier, de la concentration en ions bicarbonates. Une baisse du pH du milieu réactionnel traduit une baisse du pouvoir alcalin du milieu. La concentration en bicarbonate, en acides gras volatils (AGVs) et en ammonium (effluent traité riche en azote) entrent en interaction directe avec l'alcalinité.

I.E.2. Les acides gras volatils

Les AGVs, sont des acides à courtes chaînes, produits pendant les phases d'hydrolyse et d'acidogénèse des matières organiques et ensuite consommés par des bactéries méthanogènes. Le déséquilibre du fonctionnement d'un digesteur anaérobie peut être traduit par l'accumulation de ces acides et peut entraîner un arrêt total de la production du méthane. D'après McCarthy, (1964), l'accumulation des AGVs est la conséquence de la déstabilisation du digesteur mais non la cause.

I.E.3. Les produits azotés

Les déchets de fermes que sont les déjections des élevages et les déchets municipaux (biodéchets) sont riches en protéines et en urée (Chen et al., 2008). Leur méthanisation est très souvent exposée aux risques d'inhibition par l'accumulation des produits azotés comme l'ammonium et l'ammoniac (NH_3 libre) produits pendant la dégradation des protéines (Kayhanian, 1994). Pour les déchets solides contenant un ratio de C/N supérieur à 20, l'inhibition de l'ammonium peut être ajustée par l'ajout d'eau afin de diminuer la valeur de C/N du milieu réactionnel (Kayhanian, 1999). La présence d'ammoniac est toxique pour les méthanogènes, à partir d'un certain seuil. Cette toxicité est dépendante du pH. En effet, la présence de NH_3 libre est favorisée par les pH alcalins : à pH neutre, l'azote est peu toxique. Le seuil de toxicité est situé entre 1,5 et 3 gN.L⁻¹ (Bitton, 1994).

I.E.4. Les métaux lourds

Une concentration non négligeable en métaux lourds peut se présenter dans les boues. Compte tenu de la non dégradabilité des métaux lourds, une concentration qui dépasse du seuil inhibiteur est toxique pour la population bactérienne de la digestion anaérobie (Sterritt et Lester, 1980). Swanwick et ses collègues (Swanwick et al., 1969) ont trouvé que, sur une étude poussée de la performance d'une digestion anaérobie des boues, la toxicité des métaux lourds a entraîné une déstabilisation de la fermentation et conduit à un arrêt du processus.

I.F LA CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES

La co-méthanisation des déchets liquides et ou solides est une fermentation anaérobie de l'association de deux ou plusieurs déchets. Elle fonctionne avec les mêmes principes de base que la méthanisation du mono-substrat. La co-méthanisation peut être une association des co-produits liquides/liquides, solides/solides ou liquides/solides. Cette technologie est une option intéressante pour améliorer les rendements de la digestion anaérobie des déchets en raison des synergies positives établies dans le milieu de digestion (interactions positives entre les co-produits peuvent résulter la co-digestion anaérobie).

La co-méthanisation présente plusieurs avantages par rapport à la méthanisation d'un seul produit. Le principal avantage de la co-méthanisation résultant de l'association de plusieurs co-produits est l'augmentation du rendement en méthane du biogaz produit pendant le processus

(Ashekuzzaman et Poulsen, 2011). Cette augmentation de rendement est due à l'équilibre de nutriments obtenu par l'association de plusieurs co-produits. Les apports de nutriments améliorent le taux en matières organiques du digesteur.

I.F.1. But et principe de la co-méthanisation

Plusieurs travaux scientifiques parlant la co-digestion des déchets liquides et solides ont été publiés. Chaque étude avait ses principaux objectifs tels que l'optimisation d'un paramètre fonctionnel de la co-méthanisation par un modèle (Liu et al., 2008). La stabilité de processus de la co-digestion anaérobie des biosolides avec la fraction organique des déchets municipaux (Zhang et al., 2008) est assurée par l'équilibre du ratio C/N. La digestion anaérobie de mélange de co-substrats basé sur le fumier de vache améliore son rendement en méthane par rapport à la digestion du mono-substrat (Ashekuzzaman et Poulsen, 2011). Le choix de la technologie à adopter pour la co-digestion des boues activées associées aux déchets de cuisine (fruits et légumes) favorise la stabilisation du processus (Dinsdale et al., 2000; Pahl et al., 2008). La production de biogaz de la co-digestion anaérobie des boues mélangées à la fraction organique des déchets municipaux dépend du substrat ajouté au digesteur (Sosnowski et al., 2003). La qualité du biogaz produit par la co-digestion de déjections animales dépend du choix d'inocula pour alimenter le digesteur (Misi et Forester, 200 ; Yen et Brune, 2007; Cuertos et al., 2008 ; Marcias-Corral et al., 2008, Neves et al., 2009).

La co-méthanisation a pour principal objectif de maintenir la stabilité du processus. Cette stabilité du processus englobe le bon fonctionnement du milieu réactionnel (pouvoir alcalin, inhibition, équilibre en ratio C/N, ajustement de taux de siccité, ...). Une méthanisation stable est traduite par un bon rendement en méthane du biogaz produit pendant le processus.

Maintenir la stabilité du processus de la méthanisation se traduit par plusieurs aspects de fonctionnement du processus. Souvent le maintien du pouvoir alcalin du milieu réactionnel dans la plupart des cas de la méthanisation est ajusté par des ajouts de réactifs chimiques. Soit par ajout de solution acide ou basique selon la valeur du pH. Dans le cas de la co-méthanisation des déchets, avec du lisier de porc (pH basique), le pouvoir tampon du milieu réactionnel pourrait être ajusté par l'équilibre de la proportion en mélange de la dilution journalière.

La méthanisation des substrats riches en protéines comme les lisiers (déchets de fermes), les biodéchets (déchets municipaux) et des déchets des industries agro-alimentaires rencontre très souvent le problème d'inhibition par l'accumulation des produits azotés. L'association des substrats riches en carbohydrates tels que les fumiers, ou les résidus de culture pourrait être une alternative pour contourner ce risque d'inhibition (Li et al., 2011). En revanche, les fumiers ont des potentiels méthanogènes un peu faibles (tableau I-3) par rapport à d'autres déchets organiques (les restes de repas par exemple). Ces déchets sont pauvres en matières organiques biodégradables. Afin de pouvoir éliminer le maximum de quantité de ces derniers, et d'améliorer le rendement en méthane pendant leur méthanisation, ils doivent être associés avec des substrats riches en matières organiques solubles comme les restes de repas.

Pour permettre aux bactéries de se développer dans les conditions de travail optimales, la teneur en matière sèche des mélanges des déchets solides est un facteur important. Un ajout

des co-produits liquides (boues deSTEP ou lisiers) soit à titre de composant du mélange est nécessaire.

Dans notre cas d'étude la co-méthanisation a pour but de tester le pouvoir méthanogène de mélanges de différents co-produits en fonction de leur proportion brute. Il s'agit de vérifier les effets de l'association des plusieurs co-produits entre eux.

I.F.1.a. L'inoculation

Il est nécessaire d'inoculer le milieu réactionnel d'une co-digestion des co-produits solides par des effluents liquides, afin d'accélérer les réactions du processus de digestion anaérobie. L'inoculation consiste à alimenter en charges organiques le milieu réactionnel pendant sa phase de démarrage. En effet, une alimentation en quantité optimisée de l'inoculum pendant la phase d'acidogénèse peut améliorer la performance de la méthanisation des déchets urbains jusqu'à 30% (Mata-Alvarez et al., 2003). L'inoculation des réacteurs anaérobies traitant des déchets alimentaires (MS varie entre 20 à 30%), a amélioré le rendement en méthane des réacteurs. La méthode utilisée dans le travail de Forster-Carneiro et ses collègues (Forster-Carneiro et al., 2008) consiste à inoculer les réacteurs par des boues prétraitées thermiquement (55°C). Le réacteur travaillant avec 20% de MS, et ayant été inoculé à 30% de boues traitées a donné le meilleur rendement en méthane (0,49 LCH₄/gVS) parmi les six réacteurs étudiés (Forster-Carneiro et al., 2008).

Une recirculation du digestat ou la fraction liquide du milieu réactionnel pourrait être considérée comme une inoculation dans le cas de la digestion solide ou semi-solide (recirculation de lixiviat, Morau et al., 2010).

I.F.2. La co-méthanisation en milieu insulaire

L'insularité de La Réunion pénalise la filière traitement des déchets en masses (surface d'épandage réduite des effluents agricoles et des boues stabilisées de STEP) à cause de sa géographie accidentée (SAU est seulement de 17% de la superficie totale de l'île) (source INSEE). Actuellement, les agriculteurs (les éleveurs) de l'île sont confrontés à des problèmes de plan d'épandage de leurs effluents et leurs déchets. Ils sont contraints à trouver des solutions pour les quantités de leurs déchets qui ne pourront pas être épandues. Cependant, les sols réunionnais ont connus un déficit de l'ordre de 7000 tonnes en matières organiques (azote) selon les études menées entre 2003 et 2006 (CIRAD). Les gisements de sous produits existants sont faibles (compost de déchets verts, écumes, boues séchées de STEP) et ne subviennent pas à la demande. Le digestat, un sous-produit de la digestion anaérobie pourrait subvenir à ces besoins. Ainsi pendant le processus, le taux en azote contenu dans le substrat est conservé. Le digestat obtenu pourrait être traité par voie anaérobie pour normaliser la teneur en azote et pourrait être utilisé comme amendement pour le sol. D'où l'intérêt de la co-méthanisation.

L'autonomie énergétique de l'île incite les acteurs économiques à travailler sur tous les gisements disponibles (photovoltaïques, éoliens, énergie thermique de la mer). Actuellement la production d'énergie via la biomasse est encore très faible. Une unité de méthanisation est

installée pour traiter les effluents liquides (vinasse) d'une usine de distillerie de production de rhum et de vin. Aucun dispositif pour la méthanisation des déchets solides autre que les alvéoles en ISDND n'est disponible.

I.G TECHNOLOGIE DE LA DIGESTION ANAEROBIE

I.G.1. Types de réacteurs

Les réacteurs utilisés en digestion par voie liquide ou solide sont très différents. Dans le cas des effluents liquides, il y a le réacteur libre (réacteur de type infiniment mélangé fig. I-3a) ou avec support (lit de boues, biomasse fixée ou support mécaniques fig. I-3b). L'homogénéisation de milieu réactionnel de chaque type de réacteur est assurée soit par un agitateur mécanique (digestion par voie sèche, milieu semi liquide, visqueux) ou par recirculation de biogaz ou recirculation de l'effluent (digestion liquide).

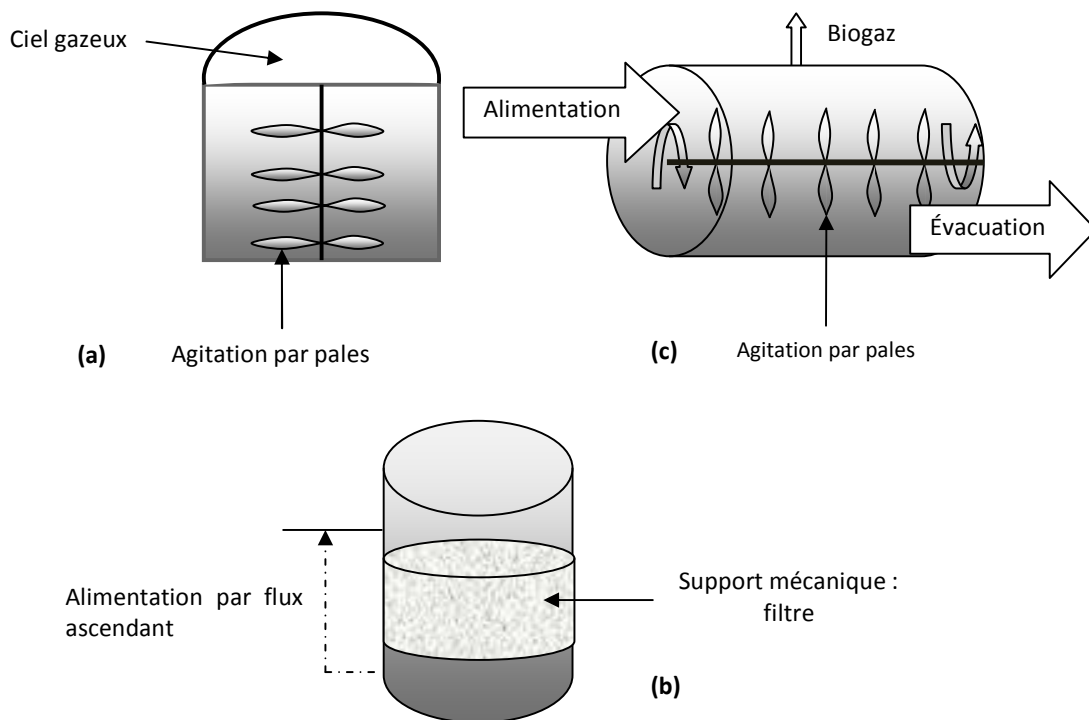


Figure I-3 : Digesteur type infiniment mélangé (a), digesteur à support mécanique à flux ascendant (b) et digesteur piston (c)

La technologie du piston sec est adaptée surtout pour les co-produits agricoles. Toutes les particules avancent à la même vitesse. Deux types de piston existent : horizontal (fig. I-3c) et

vertical. L'agitation est assurée par un brassage mécanique et/ou une recirculation sous pression du biogaz produit. Ce type de réacteur est dédié pour les déchets « secs » avec une siccité comprise entre 20 et 40%.

I.G.2. Types de réacteurs pour la méthanisation liquide

Plusieurs types de bioréacteurs sont disponibles à l'échelle du laboratoire et industrielle. Pour les procédés mettant en œuvre des micro-organismes libres, les réacteurs sont de type mélangé et contact anaérobie, à lit de boues, à compartiment. Les micro-organismes se trouvent sous une forme libre ou en floc.

Les procédés mettant en œuvre les micro-organismes formant un biofilm favorisent la fixation des micro-organismes sur un support fixe ou mobile. Ces procédés augmentent la quantité des biomasses actives. On distingue les réacteurs UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket en anglais), le filtre en anaérobie, le lit fluidisé, le réacteur à recirculation interne.

I.G.3. Types de réacteurs pour la méthanisation des solides (voie sèche)

La technologie à adopter dépend de la teneur en eau des déchets. Il y a les réacteurs limites de types mélangés (figure I-3a) ou pistons (figure I-3c). Le mode de fonctionnement (continu, semi continu, discontinu alimenté ou discontinu) du bioréacteur dépend de la technologie adoptée. Il est à envisager de faire la méthanisation en deux étapes si les conditions les permettent.

I.G.4. Mode de digestion

La méthanisation peut fonctionner en trois modes à savoir mode continu, discontinu ou discontinu séquentiel.

I.G.4.a. Le fonctionnement en mode continu

Ce mode de fonctionnement consiste à alimenter le réacteur biologique de façon permanente dit aussi nominal correspondant en général à un débit constant. Le volume des effluents ou des déchets solides dans le réacteur reste constant. En effet, une quantité égale au volume entrant journalier doit être évacuée.

I.G.4.b. Le mode de fonctionnement en discontinu ou batch

Le réacteur fonctionne sans échange avec le milieu extérieur. En effet, le réacteur n'est plus alimenté en charges organiques une fois qu'il est rempli. A la fin de la digestion le réacteur est vidangé pour une nouvelle fermentation.

I.G.4.c. Le mode discontinu séquentiel ou fedbatch

C'est la combinaison du mode en continu et en discontinu. Le réacteur fonctionne avec un cycle alternant le remplissage, la réaction, la décantation, et la vidange. Le réacteur n'est pas vidé totalement, ceci a pour but de conserver une partie des micro-organismes pour en former un nouveau cycle. En général les digestions anaérobies en petite échelle fonctionnent en mode discontinu séquentiel.

I.H DISCUSSION ET CONCLUSION

I.H.1. Avantages et limites de la méthanisation et de la co-méthanisation

Le processus de la méthanisation est un moyen efficace qui permettra de traiter au maximum les effluents liquides et les déchets solides tels que les eaux usées, les boues de STEP, les effluents des industries agro-alimentaires ainsi que les déchets agricoles notamment les déjections animales. Le traitement des déchets par la voie de méthanisation réduit les matières polluantes contenues dans le sous produit à la fin du processus (abattement de taux en matières organiques (MS, VS), réduction de pollution olfactive). De plus le processus de méthanisation des déchets permet d'obtenir de l'énergie via le biogaz produit.

Toutefois les deux processus de digestion anaérobie par voie liquide (méthanisation des effluents liquides) et solide (méthanisation des déchets solides) sont en général instables dans le cas d'un processus non suivi. Le suivi du processus consiste à contrôler les paramètres pouvant être inhibiteurs pour le milieu réactionnel. Les contrôles de paramètres se font très souvent par ajouts des produits chimiques pour maintenir l'équilibre de la digestion anaérobie et ou par des traitements thermiques.

La digestion anaérobie des déchets solides est très complexe à mettre en œuvre (instabilité du processus, accumulation des substrats solubles pouvant inhiber le processus). Le suivi en ligne des paramètres de contrôle (pH, température, AGVs) ainsi que l'homogénéisation du milieu réactionnel est difficilement possible est parfois inaccessible. L'accessibilité à l'agitation (mécanique) dépend de la taille de substrat dans le réacteur. Lorsque l'homogénéisation n'est pas possible, des gradients de températures peuvent se former dans le réacteur. Rappelons que la température fait partie des paramètres importants de la digestion anaérobie. Pour assurer la dégradation des matières organiques contenues dans les substrats, les conditions de développement des microorganismes doivent être respectées, ce qui n'est pas le cas des déchets présentant de siccité importante comme les déchets solides.

L'équilibre du pH du milieu réactionnel (milieu acide ou basique) est primordial, en ajoutant une quantité bien définie de soude (en milieu acide) ou d'acide (en milieu basique). Tandis qu'une augmentation de la concentration en AGVs du milieu réactionnel (principal inhibiteur du processus de la digestion anaérobie) peut être traduite par l'augmentation de la DCO soluble de sortie).

Pour faire face à ce problème, la technologie de la co-méthanisation de deux ou plusieurs associations des déchets solides et ou liquide est une solution.

Afin d'éviter ce risque d'inhibition, la co-méthanisation des co-produits (inhibition par accumulation des substrats solubles) comme les restes de repas avec d'autres substrats riches en carbohydrates comme les fumiers et les lisiers est une alternative. La technique adoptée pour la digestion est aussi une issue pour réduire le risque d'inhibition.

Pour suivre l'évolution des réactions de transformation dans le digesteur afin de mieux gérer les risques d'inhibitions, des modèles phénoménologiques de la digestion anaérobie ont été développés, Le chapitre suivant évoque les modèles de la digestion anaérobie existants.

Chapitre II

MODÈLES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA MÉTHANISATION

II. MODELES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA METHANISATION

II.A INTRODUCTION

De nos jours, il n'existe pas encore de lois phénoménologiques bien définies pour la modélisation des procédés biologiques. Ainsi, malgré la complexité du processus de la digestion anaérobie, la modélisation présente de nombreux avantages. Selon les types de modèles construits, il permet de disposer d'une image simplifiée de la digestion anaérobie, de produire et/ou d'expliquer un comportement observé, de prédire les paramètres du procédé, d'estimer les variables non mesurées. Ainsi, un modèle doit être construit selon les objectifs à atteindre et le type de bioréacteur utilisé.

Les modèles mathématiques de processus biologiques peuvent être classifiés en deux grandes classes selon le type de fonctionnement du bioréacteur (Bernard et al., 2001). Pour un réacteur fonctionnant en infiniment mélangé, son modèle dynamique est décrit par des équations différentielles ordinaires linéaires ou non linéaires, tandis que les réacteurs à gradient spatial de concentration tels que les lits fixes, les lits fluidisés, leur dynamique est décrite par les équations à dérivées partielles. Cependant plusieurs modèles mathématiques ont été développés par de nombreux chercheurs.

II.B MODELES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA METHANISATION EXISTANTS

Plusieurs modèles ont été développés pour modéliser le principe de la méthanisation (figure II-1). Ces modèles peuvent être des modèles à une phase ne prenant compte que la phase de méthanogenèse à partir de l'acétate ou des acides gras volatils en équivalent acétate. Les modèles contenant au plus deux phases sont aisés pour une digestion anaérobie en mode continu, et parfaitement agité sur lesquels la concentration en AGVs, le flux de méthane produit et la concentration en biomasse sont mesurés pour différents temps de passage (Andrews et Pearson, 1965). Les modèles en deux étapes se rapprochent de la réalité de l'expérimentation, car ils décrivent les transformations des matières organiques (substrats complexes de départ) en acides gras organiques qui seront transformés en grande partie en méthane. Le principal avantage de ce modèle c'est la prise en compte des facteurs inhibiteurs comme les AGVs (modèle de Kiely, et al., 1997).

Les modèles à trois et quatre phases sont des modèles plus complexes. Les cinétiques d'hydrolyses des polymères ainsi que le modèle de l'acétogenèse s'ajoutent au modèle bi-phasique pour parvenir un modèle quadri-phasique assez simplifié. Ces modèles sont importants vis à vis de la description du processus de la digestion anaérobie. Toutefois leur application est très restreinte à cause de l'augmentation de nombre de données en entrée du modèle. L'accessibilité aux données expérimentales est parfois limitée (manque de matériels adéquats, coût de l'expérimentation). Ainsi la complexité de modèle lui-même au niveau des

paramètres à calibrer (validation du modèle), par la méthode de l'estimation paramétrique constitue les limites de l'application du modèle.

Chaque modèle est exprimé par un système d'équations illustrant les transformations des phases liquides et gazeuses du processus de (co-) méthanisation.

La présentation des modèles existants se fera en fonction du nombre de phases du processus de méthanisation pris en compte par le modèle c'est-à-dire d'un modèle à deux phases au modèle quadri-phases et plus.

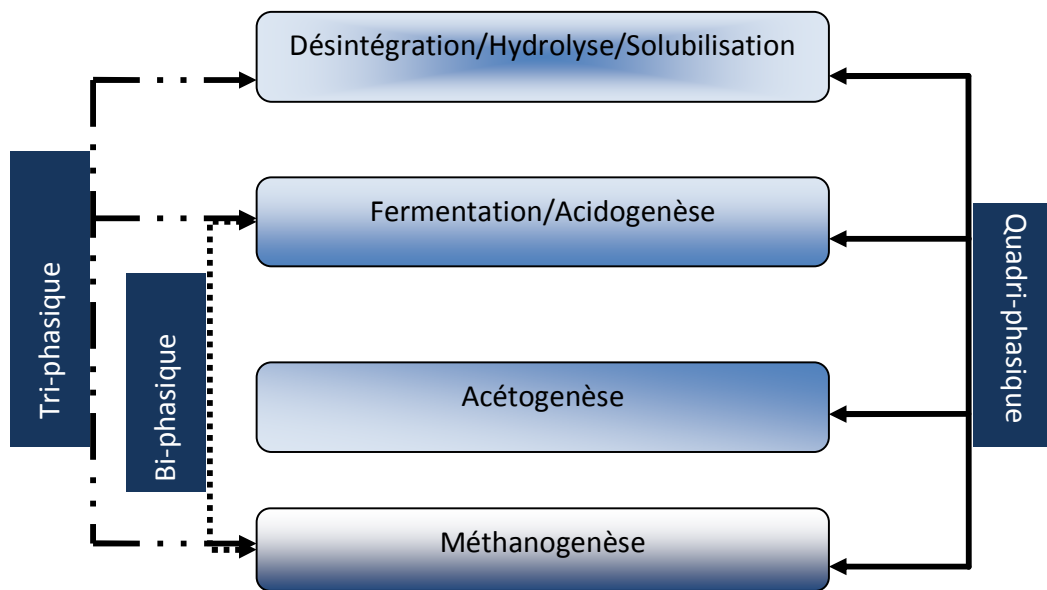


Figure II-1 : Type de modèle selon les phases de la méthanisation prises en compte

II.B.1. Modèle bi-phasique :

II.B.1.a. Cinétique du modèle bi-phasique

Les phases prises en compte par les modèles bi-phasiques sont l'acidogénèse et la méthanogénèse. Durant ces deux phases, les substrats à (co-)digérer, subissent des transformations (dégradations des matières organiques) pour produire du biogaz. La phase acidogénèse, comme son nom l'indique, est l'étape où les bactéries acidogènes (X_a) transforment les substrats solubles (glucose) en acides gras volatils. Ensuite les produits de l'acidogénèse seront transformés en méthane et en dioxyde de carbone sous l'action des bactéries méthanogènes (X_m).

II.B.1.b. Modèle bi-phasique de Kiely (Kiely et al., 1997)

Ce modèle a été développé pour modéliser la co-digestion anaérobie des fractions organiques des déchets municipaux (déchets alimentaires) associées à des boues primaires.

II.B.1.b.1 Dynamique du modèle

Variation de la biomasse acidogène

$$\frac{dX_a}{dt} = \mu_a X_a - K_{da} X_a + X_a D \quad (\text{II-1})$$

Le taux spécifique de croissance de la biomasse acidogène est exprimé par la cinétique de Monod :

$$\mu_a = \frac{\mu_{amax}}{1 + \frac{K_{xa}}{S} + \frac{A_h}{K_{ixa}}} \quad (\text{II-2})$$

Variation du substrat complexe de départ(S) et de l'acide acétique (A)

$$\frac{dS}{dt} = D(S_{in} - S) + \frac{\mu_a X_a}{T_a} - \frac{\mu_a X_a}{Y_{so}} \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{dA}{dt} = D(A_{in} - A) + \frac{\mu_a X_a}{Y_{va}} - \frac{\mu_m X_m}{Y_m} \quad (\text{II-4})$$

Variation de la biomasse méthanogène

$$\frac{dX_m}{dt} = \mu_m X_m - K_{dm} X_m \quad (\text{II-5})$$

Le taux spécifique de croissance de la biomasse méthanogène est exprimé par la cinétique de Haldane :

$$\mu_m = \frac{\mu_{mmax}}{1 + \frac{K_{Sm}}{A_u} + \frac{A_u}{K_{ixm}} + \frac{NH_3(u)^{M_{NH_3}}}{K_{iam}}} \quad (\text{II-6})$$

Taux de production de méthane (Moletta et al., 1986)

$$\frac{dCH_4}{dt} = V_{mmax} X_m \left(\frac{A_h}{A_h + K_m} \right) \left(\frac{K_{im}}{K_{im} + A_h} \right) \quad (II-7)$$

Évolution des intermédiaires du modèle (pression partielle en NH_3 , et en CO_2 , NH_4^+ , Z autres que NH_4^+ et H^+)

$$\frac{dZ}{dt} = D(Z_{in} - Z) - \mu_a X_a Y_{cat} \quad (II-8)$$

$$\frac{dNH_4}{dt} = D(NH_{4in} - NH_4) + \mu_a X_a Y_{NH_4} + R_{NH_3} M_{NH_4} \quad (II-9)$$

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = - \frac{T_p S_v V_{rec} R_{NH_3}}{V_{gsv}} - \frac{P_{NH_3} Q}{V_{gsv}} \quad (II-10)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = D(CO_{2in} - CO_2 + HCO_{3in} - HCO_3) + R_M + R_{AC} + R_{AF} - R_Z - R_{NH_4} + R_T \quad (II-11)$$

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = - \frac{T_p S_v V_{rec} R_T}{V_{gsv}} - \frac{P_{CO_2} Q}{V_{gsv}} \quad (II-12)$$

Débit de méthane, de dioxyde de carbone, et de biogaz, d'ammoniac :

$$Q_{CH_4} = (S_v V_{rec}) (\mu_m X_m Y_{CH_4}) \left(\frac{1}{M_{CH_4}} \right) \quad (II-13)$$

$$Q_{CO_2} = -S_v V_{rec} R_T \quad (II-14)$$

$$Q_{NH_3} = -S_v V_{rec} R_{HN_3} \quad (II-15)$$

$$Q = Q_{CH_4} + Q_{CO_2} + Q_{NH_3} \quad (II-16)$$

Le travail de Kiely (Kiely et al., 1997) donne une description complète sur ce modèle bi-phasique. Le fonctionnement global de ce système d'équations est illustré par la figure II-2. Les équations sont regroupées dans un système d'équations indiquant le fonctionnement du modèle bi-phasique.

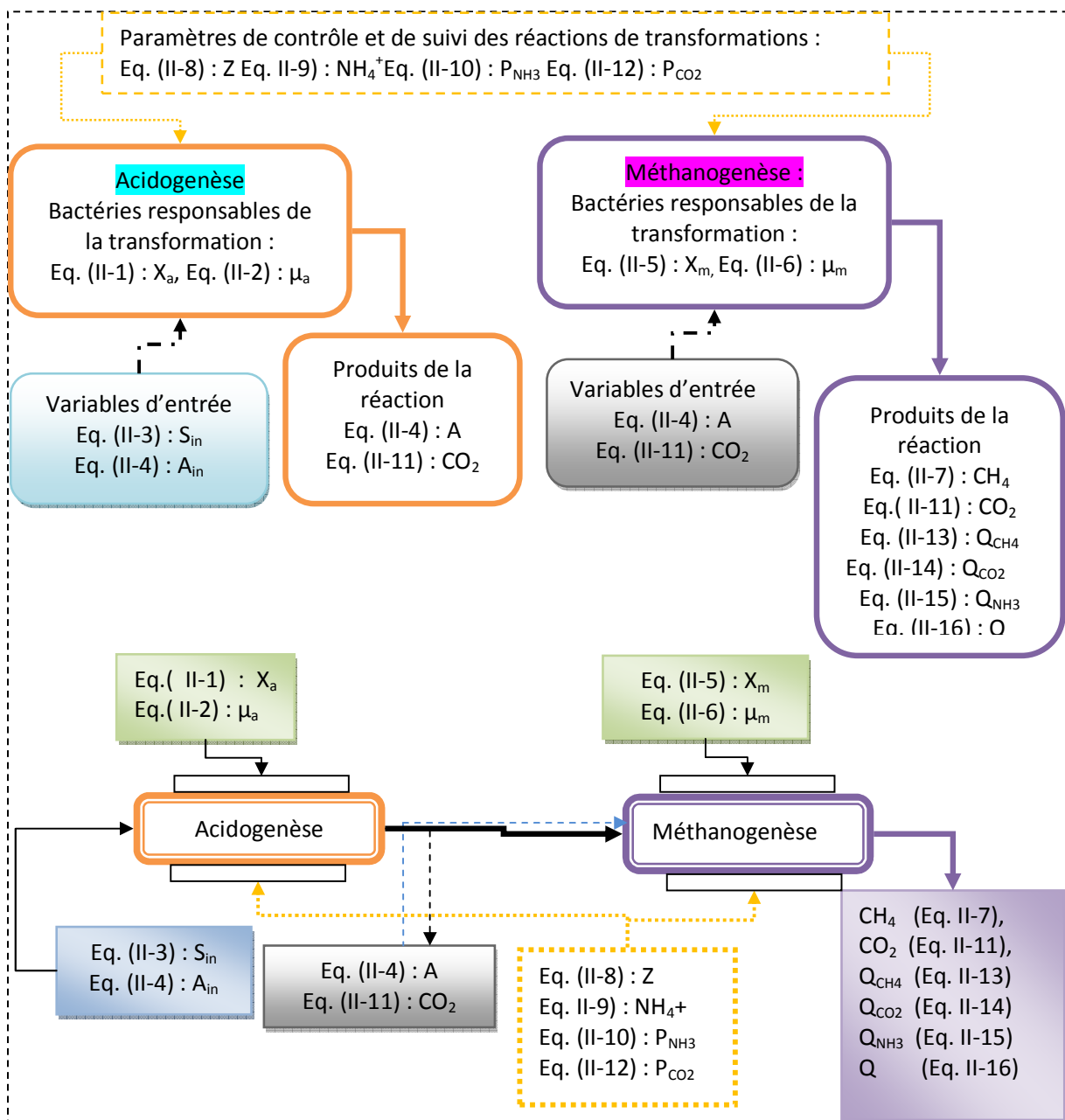


Figure II-2 : Fonctionnement du modèle bi-phasique de Kiely (Kiely et al., 1997). Description du modèle en fonction des variables en entrées, les paramètres de contrôle, et les sorties finales du modèle.

II.B.1.c. Anaerobic Model n°2 AM2 (Bernard et al., 2001)

L'AM2 est un modèle assez simplifié dans ses équations, comparé au modèle bi-phasique de Kiely (Kiely et al, 1997). De plus le modèle AM2 peut être encore réduit selon la disponibilité des données expérimentales. Les équations illustrant les pressions partielles des gaz, et la

concentration en cation du milieu réactionnel peuvent être enlevées du modèle (cas où le suivi des ces paramètres n'est pas accessibles pendant le suivi du processus) (Eynard, 2007). En outre ce modèle a été développé dans le cadre de la digestion anaérobie des effluents liquides.

II.B.1.c.1 Dynamique du modèle

La dynamique du système de digestion anaérobie représentée par le modèle AM2 est illustrée par le schéma réactionnel suivant :



Ces deux relations décrivent un modèle bi-phasique (phase acidogénèse et méthanogénèse), dans lesquels $r_1(.)$ et $r_2(.)$ sont respectivement les vitesses de réactions de l'acidogénèse et de la méthanogénèse.

L'équation (II-17) décrit la dégradation du substrat S_1 se transformant en acides gras volatils et en dioxyde de carbone. Les bactéries responsables de la transformation sont les bactéries acidogènes (X_1). k_1 , k_2 , k_4 , représentent les coefficients stœchiométriques, respectivement associés à la consommation du substrat S_1 , à la production des AGVs et du CO_2 , au cours de l'acidogénèse.

Les AGVs produits pendant la première phase seront transformés en CO_2 et en CH_4 , sous l'action des bactéries méthanogènes (X_2). k_3 , k_5 , et k_6 représentent les coefficients stœchiométriques respectivement à la consommation des AGVs, et de la production de CO_2 et CH_4 , au cours de la méthanogénèse (Eq. (II-18)).

Le système d'équations différentielles suivant, représente le modèle AM2 :

$$\frac{dX_1}{dt} = r_1(.) - DX_1 \quad (II-19)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = r_2(.) - DX_2 \quad (II-20)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = D(S_{1in} - S_1) - k_1 r_1(.) \quad (II-21)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = D(S_{2in} - S_2) - k_2 r_1(.) - k_3 r_2(.) \quad (II-22)$$

$$\frac{dC}{dt} = D(C_{in} - C) - q_c(\xi) - k_4 r_1(.) - k_5 r_2(.) \quad (II-23)$$

$$\frac{dZ}{dt} = D(Z_{inf} - Z) \quad (II-24)$$

$$r_1(.) = \mu_1 X_1 ; \mu_1 = \frac{\mu_{1max} S_1}{K_{S_1} + S_1} \quad (II-25)$$

$$r_2(.) = \mu_2 X_2 ; \mu_2 = \frac{\mu_{2max} S_2}{K_{S_2} + S_2 + \frac{S_2^2}{K_{I_2}}} \quad (II-26)$$

$$CH_4 = k_6 \mu_2 X_2 ; q_{CH_4} = \frac{CH_4 V_{molaire} V_{réacteur}}{1000} \quad (II-27)$$

$$q_{CO_2} = K_L a (CO_2 - K_H P_C) \quad (II-28)$$

La figure II-3 représente le fonctionnement du modèle AM2, en fonction des groupes d'équations qui décrivent les variables d'entrées initiales, des sorties intermédiaires, et les sortie finales du modèle.

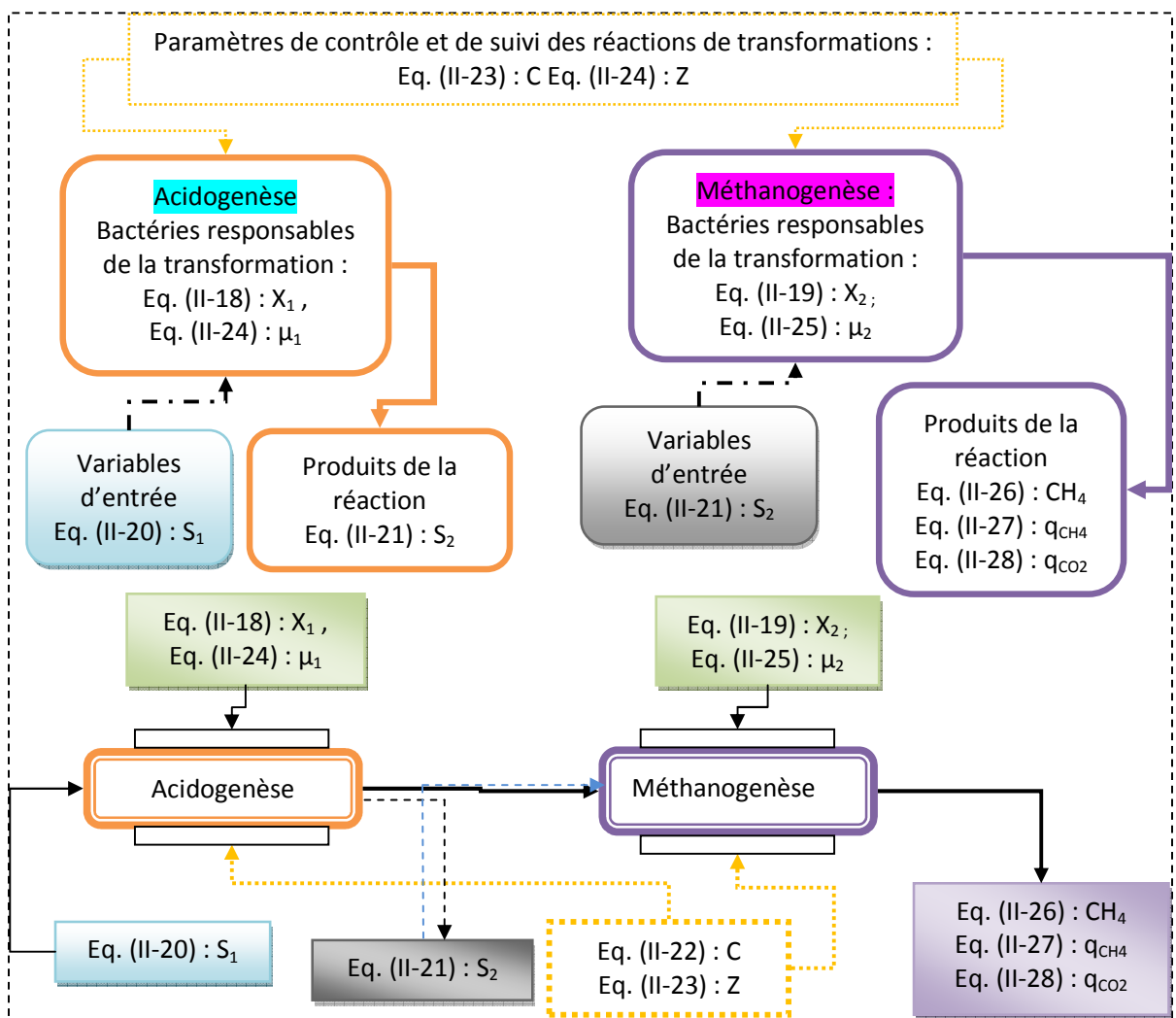


Figure II-3 : Fonctionnement du modèle AM2 de Bernard (Bernard et al., 2001). Description du modèle en fonction des variables d'entrées, les paramètres de contrôle, et les sorties finales du modèle.

II.B.2. Modèle tri-phasique

Le modèle tri-phasique, fait intervenir la phase d'hydrolyse (phase de solubilisation), la phase d'acidogénèse et la phase de méthanogénèse. Des relations mathématiques exprimant l'évolution de la biomasse hydrolytique, l'hydrolyse de substrat complexe de départ (glucose) différencient ces types de modèle par rapport au modèle bi-phasique.

II.B.2.a.1 Cinétique du modèle

La phase d'hydrolyse se concentre sur la désintégration des substrats complexes contenus dans l'effluent afin de les transformer en substrats solubles. Cette phase permet de

suivre la variation des concentrations en substrat organique complexe et l'hydrolyse de la biomasse hydrolytique pendant un certain temps (Temps de Rétention Hydraulique : TRH). La phase acido-acétogénèse illustre la variation des composés obtenus lors de la phase d'hydrolyse en acides gras volatils, acétate, et en alcools. La phase de la méthanogénèse décrit la transformation des acides gras volatils et de l'acétate en biogaz par l'intermédiaire de la biomasse méthanogène. Un suivi de la variation de la concentration en ammonium est intégré dans la phase de méthanogénèse. Ce dernier a une importance capitale dans le suivi du processus de la méthanisation. Une augmentation de la concentration en ammonium risque d'entraîner le dysfonctionnement du processus de la co-méthanisation (phase de méthanogénèse).

II.B.2.b. Modèles de Simeonov (Simeonov et al., 1996) et Noykova (Noykova et al., 2002)

Le modèle tri-phasique développé par Simeonov et ses collègues (Simeonov et al., 1996) a été conçu pour modéliser la méthanisation de fumier de bovin. Ce même modèle a été repris par Noykova en 2002, dans le but d'identifier les paramètres importants du modèle afin de les optimiser selon les valeurs des entrées initiales. Deux variabilités du modèle ont été proposées, la première est adaptée à un mode de digestion batch (discontinu, $D = 0$) et le deuxième pour un mode de digestion continu. Dans les deux modèles développés dans les travaux de Simeonov (Simeonov et al. 1996), et Noykova (Noykova et al., 2000), modèle basé sur les travaux de Hill et Barth (Hill et Barth, 1977), trois étapes de la méthanisation sont considérées. La première s'agit de l'hydrolyse et la liquéfaction des matières organiques insolubles par les enzymes extracellulaires. La seconde étape décrite la phase de production des acides (acidogénèse) et la dernière étape illustre la phase de méthanogénèse.

II.B.2.b.1 Dynamique du modèle

$$\frac{dC_{S_0}}{dt} = -DC_{S_0} - \beta C_{X_1} C_{S_0} + DY_p C_{S_{0i}} \quad (\text{II-29})$$

$$\frac{dC_{X_1}}{dt} = (\mu_1 - k_1 - D)C_{X_1} \quad (\text{II-30})$$

$$\frac{dC_{S_1}}{dt} = -DC_{S_1} + \beta C_{X_1} C_{S_0} - \mu_1 \frac{C_{X_1}}{Y_1} \quad (\text{II-31})$$

$$\frac{dC_{X_2}}{dt} = (\mu_2 - k_2 - D)C_{X_2} \quad (\text{II-32})$$

$$\frac{dC_{S_2}}{dt} = -DC_{S_2} + Y_b \mu_1 C_{X_1} - \mu_2 \frac{C_{X_2}}{Y_2} \quad (\text{II-33})$$

$$Q = Y_g \mu_2 C_{X_2} \quad (\text{II-34})$$

Les cinétiques de croissance des bactéries acidogènes et méthanogènes sont explicitées par le modèle de Monod (modèle de Simeonov, 1996).

$$\mu_1 = \mu_{1max} \frac{C_{S_1}}{K_{S_1} + C_{S_1}} ; \quad (II-35)$$

$$\mu_2 = \mu_{2max} \frac{C_{S_2}}{K_{S_2} + C_{S_2}} \quad (II-36)$$

Les bactéries méthanogènes sont très sensibles aux inhibitions par les AGVS, leur taux de croissance est en effet exprimé par une cinétique d'inhibition non compétitive entre les activités des enzymes et des bactéries (Modèle de Noykova, 2002).

$$\mu_2 = \mu_{2max} \frac{C_{S_2}}{(K_{S_2} + C_{S_2}) + \left(1 + \frac{C_{S_2}}{k_i}\right)} \quad (II-37)$$

La figure II-4, représente le fonctionnement du modèle tri-phasique de Simeonov et de Noykova, en fonction des groupes d'équations qui décrivent les variables d'entrées initiales, des sorties intermédiaires, et les sortie finales du modèle.

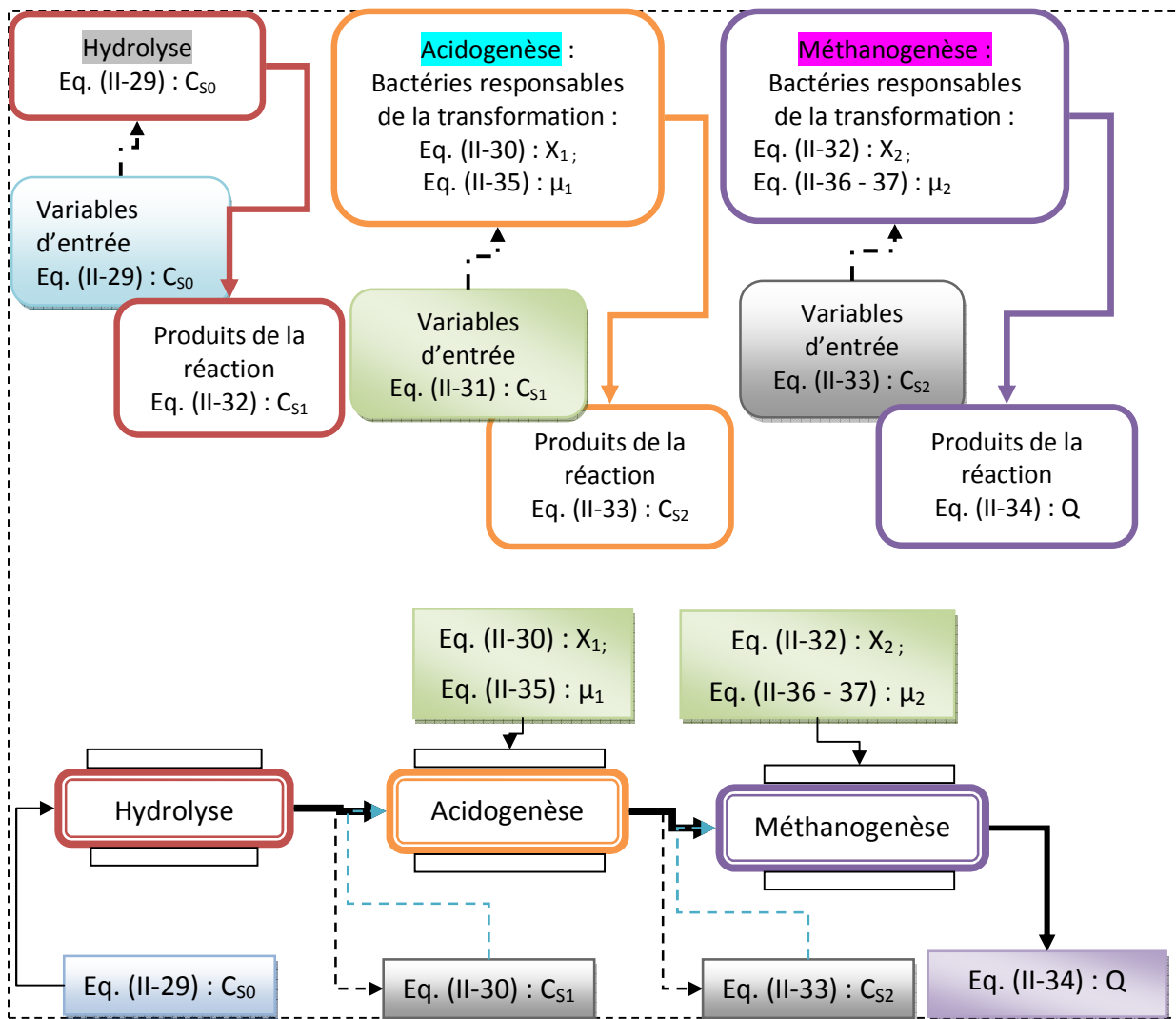


Figure II-4 : Représentation systémique d'un modèle tri-phasique (Simeonov et al., 1996 ; Noykova et al., 2002), selon les variables mesurées par voie expérimentale

II.B.2.c. Modèle de Liu (Liu et al., 2008)

II.B.2.c.1 Description du modèle

La phase d'hydrolyse consiste à transformer les polymères (carbohydrates, protéines et lipides) en monomères (monosaccharides, acides aminés et acides gras volatils). Les bactéries responsables de cette transformation sont des bactéries hydrolytiques. La phase acidogénèse, est la phase pendant laquelle les acides gras volatils apparaissent et ensuite se transforment en acide acétique. La dernière étape de la co-méthanisation concerne le passage de l'acide

acétique en hydrogène, méthane et en d'autres gaz. Les croissances en substrats des micro-organismes utilisent le modèle de cinétique de Monod.

II.B.2.c.2 Dynamique du modèle

Phase d'hydrolyse

Variation du substrat complexe de départ

$$\frac{dS_h}{dt} = -\frac{\mu_h X_h}{Y_h} \quad (\text{II-38})$$

$$\mu_h = \frac{\mu_{hmax} S_h}{K_{S_h} + S_h} \quad (\text{II-39})$$

Variation de la concentration en biomasse hydrolytique

$$\frac{dX_h}{dt} = \mu_h X_h - K_{dh} X_h \quad (\text{II-40})$$

Phase d'acidogénèse

Variation de la concentration des substrats solubles

$$\frac{dS_a}{dt} = \frac{\mu_h X_h}{Y_h} - \frac{\mu_a X_a}{Y_{va}} \quad (\text{II-41})$$

$$\mu_a = \frac{\mu_{amax}}{1 + \frac{K_{xa}}{S} + \frac{A_h}{K_{ixa}}} \quad (\text{II-42})$$

Variation de la biomasse acidogène

$$\frac{dX_a}{dt} = \mu_a X_a - K_{da} X_a \quad (\text{II-43})$$

Phase de méthanogénèse

Variation de la concentration en acétate

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\mu_a X_a}{Y_{va}} - \frac{\mu_m X_m}{Y_m} \quad (\text{II-44})$$

$$A = A_u + A_c^- ; A_u = \frac{Ac^{-1} \times H^+}{K_a} \quad (\text{II-45})$$

Variation de la biomasse méthanogène

$$\frac{dX_m}{dt} = \mu_m X_m - K_{dm} X_m \quad (\text{II-46})$$

$$\mu_m = \frac{\mu_{mmax}}{1 + \frac{K_{Sm}}{A_u} + \frac{A_u}{K_{ixm}} + \frac{NH_3(u) M_{NH_3}}{K_{iam}}} \quad (\text{II-47})$$

$$\frac{dNH_3}{dt} = \mu_h X_h Y_{NH_3} - (\mu_h - K_{dh} + \mu_a - K_{da} + \mu_m - K_{dm}) Y_N \quad (\text{II-48})$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = V_{mmax} X_m \left(\frac{A_h}{A_h + K_m} \right) \left(\frac{K_{im}}{K_{im} + A_h} \right) \quad (\text{II-49})$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = V_{mmax} X_m \left(\frac{Ac^{-1} \times 10^{-pH}}{Ac^{-1} \times 10^{-pH} + K_a K_m} \right) \left(\frac{K_{im} K_a}{K_{im} K_a + Ac^{-1} \times 10^{-pH}} \right) \quad (\text{II-50})$$

La figure II-5 représente le fonctionnement du modèle bi-phasique de Liu (Liu et al., 2008) en fonction des groupes d'équations qui décrivent les variables d'entrées initiales, des sorties intermédiaires, et les sortie finales du modèle.

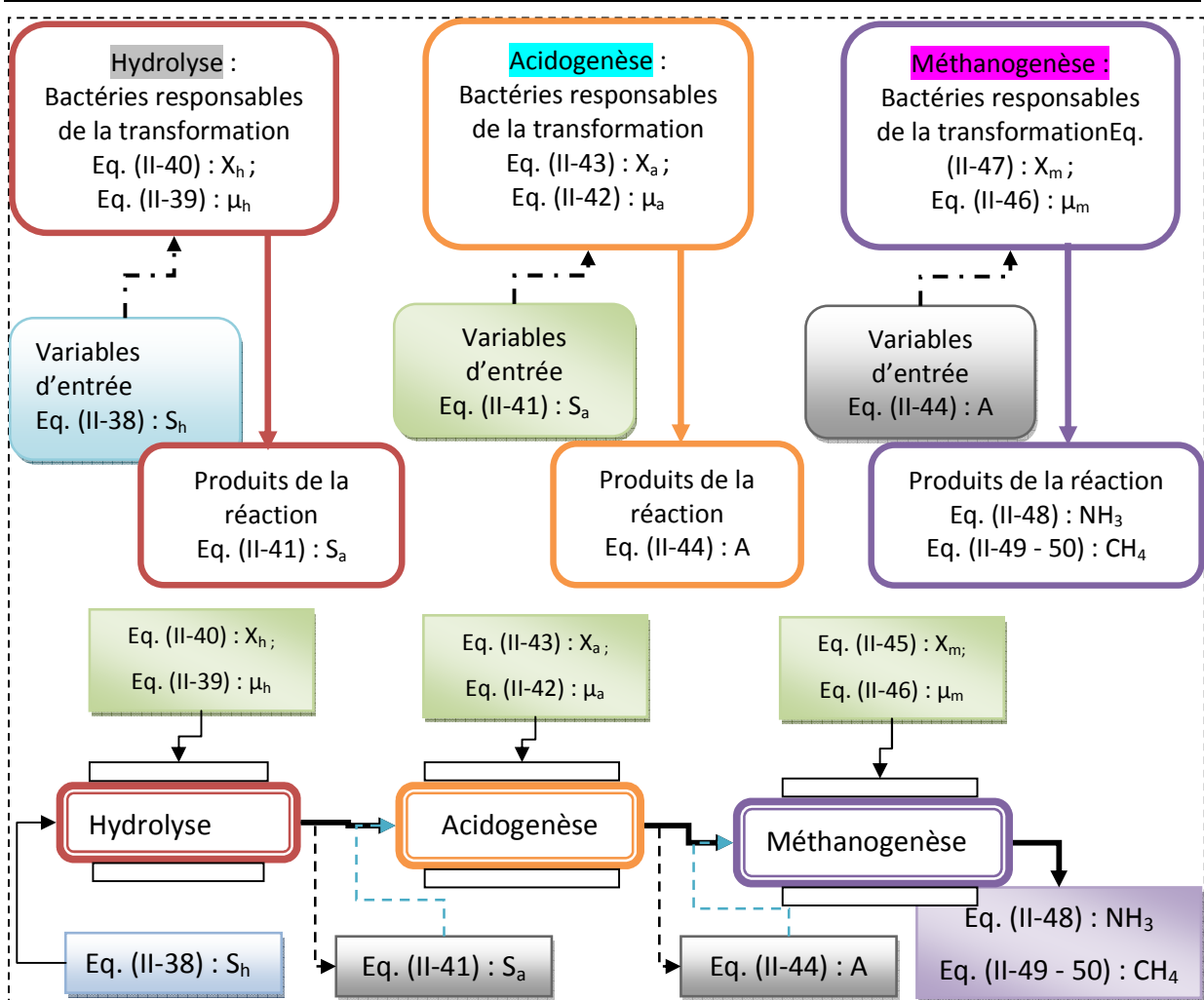


Figure II-5 : Représentation systémique d'un modèle tri-phasique (Liu et al., 2008), selon les variables mesurées par voie expérimentale.

II.B.3. Modèle multi-phases (quadri-phasique et plus)

Le modèle quadri-phasique ou multi-étapes prend en compte toutes les 4 phases de la digestion anaérobie (hydrolyse, acidogenèse, acétogenèse, et méthanogenèse).

II.B.3.a. Modèle quadri-phasique de Morau (Morau, 2006)

Le modèle quadri-phasique développé par Morau regroupe les équations d'hydrolyse des polymères (modèle ADM1, IWA task, 2002) (Eq. (II-51) – (II-57)), les systèmes d'équations pour un modèle bi-phasique (Kiely et al., 1997), ainsi que les équations permettant de modéliser la phase acétogenèse (Eq. (II-58) – (II-63)). Le fractionnement de la DCO totale permet de

déterminer la concentration en biomasse acétogène d'un substrat. La part soluble de la DCO, se divise en deux parties (une part en acides et une autre part en substrat soluble). La DCO particulaire permet de quantifier les biomasses acidogènes, acétogènes et méthanogènes. Tandis que la part vivante la DCO englobe les produits de la décomposition de la biomasse, ainsi que les biomasses autotrophes et hétérotrophes.

Hydrolyse des polymères (ADM1, IWA task group, 2002)

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = -k_{hyd,ch}X_{ch} \quad (II-51)$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = -k_{hyd,pr}X_{pr} \quad (II-52)$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = -k_{hyd,li}X_{li} \quad (II-53)$$

Cinétique du premier ordre des croissances des monomères :

L'hydrolyse des polymères est accompagnée de la croissance des monomères. Les carbohydrates, les protéines et les lipides s'hydrolysent et donnent naissance aux monomères tels que le sucre, les acides aminés, les acides gras de longues chaines et du sucre respectivement. Les croissances de monomères sont exprimées par les expressions suivantes :

$$\frac{dS_{su1}}{dt} = (1 - Y_{ch})X_{ch} \quad (II-54)$$

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = (1 - Y_{pr})X_{pr} \quad (II-55)$$

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{(1-Y_{li})}{f_{fa_{li}}}X_{li} \quad (II-56)$$

$$\frac{dS_{su2}}{dt} = \frac{(1-Y_{li})}{1-f_{fa_{li}}}X_{li} \quad (II-57)$$

La concentration en biomasse acétogène est en fonction du fractionnement de la DCO totale, on a les équations suivantes :

$$DCOt = DCO_s + DCO_p + DCO_v \quad (II-58)$$

et

$$DCOp = X_a + X_{ac} + X_m \quad (II-59)$$

$$\text{DCOs} = \text{Ss} + \text{HA} \quad (\text{II-60})$$

$$\text{AGV} = \text{HA} \quad (\text{II-61})$$

Variation de la biomasse acidogène

$$\frac{dX_{ac}}{dt} = \mu_{ac}X_{ac} - X_{ac}D + K_{dac}X_a \quad (\text{II-62})$$

$$\mu_{ac} = \frac{\mu_{acmax}X_S}{K_{X_S} + X_S} \quad (\text{II-63})$$

X_S : la part lentement biodégradable de la DCO_p (voir paragraphe fractionnement DCO, I.C.2.a)

La figure II-6 représentant le fonctionnement du modèle bi-phasique de Morau (Morau, 2006) selon les groupes d'équations qui décrivent les variables d'entrées initiales, des sorties intermédiaires, et les sorties finales du modèle.

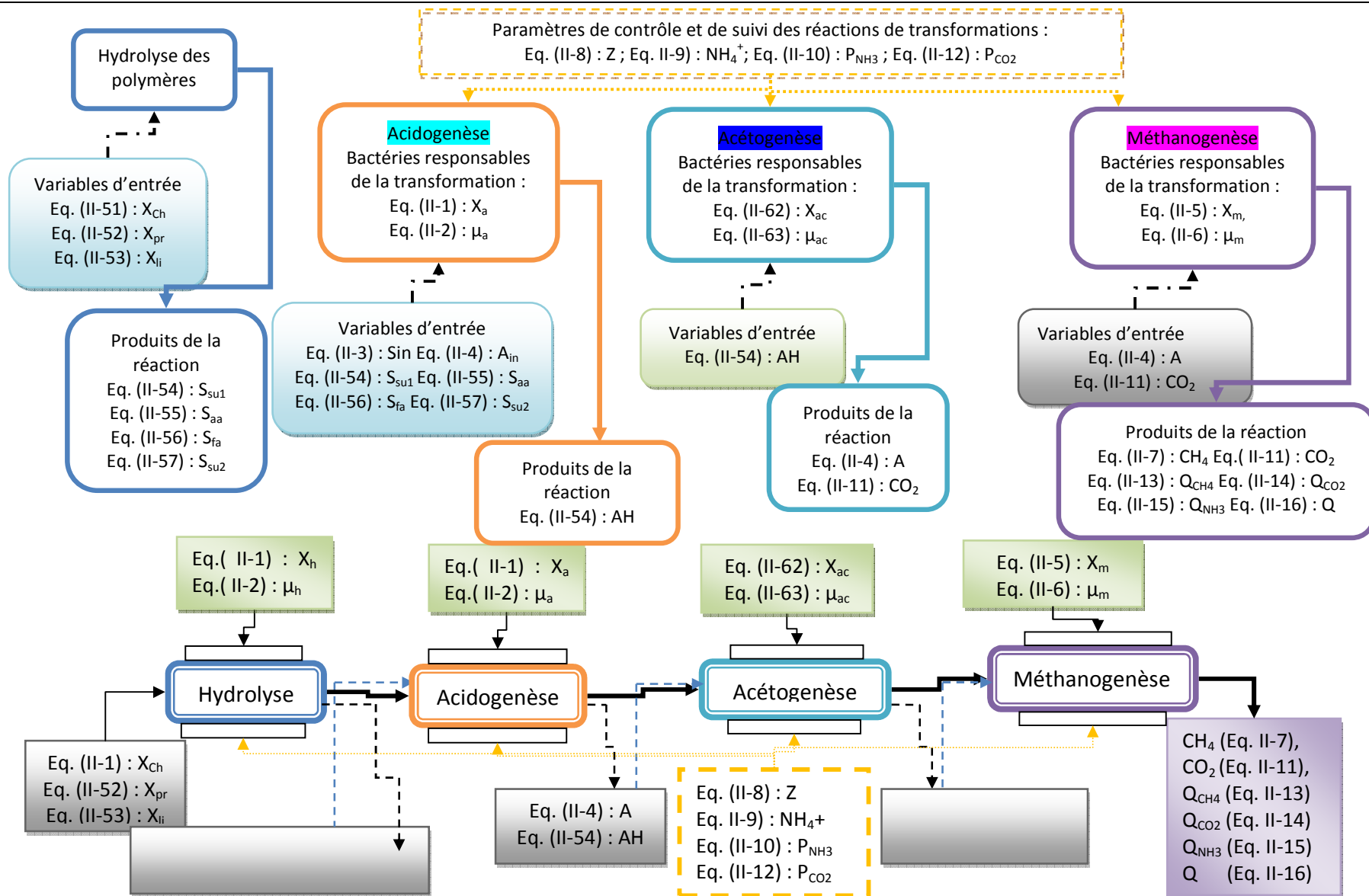


Figure II-6 : Approche systémique d'un modèle quadriphasique selon Morau (Morau ,2006), selon les variables mesurées par voie expérimentale.

II.B.3.b. Modèle ADM1 (Anaerobic Digestion Model No. 1) de l'IWA task group (Batstone et al., 2002)

Dans ce type de modèle, le nombre des variables d'état de la dynamique du modèle de 24 variables. La phase d'hydrolyse est précédée de la désintégration des substrats particuliers (composites) en polymères (carbohydrates, protéines, liquides). Pendant la phase d'hydrolyse, les polymères sont hydrolysés par des enzymes extracellulaires pour former des monosaccharides, d'acides aminés et d'acides gras de longues chaînes. La prise en compte des 3 formes (propionique, butyrique, et valérique d'acides gras volatils distingue la cinétique de l'acidogénèse du modèle ADM1 par rapport à d'autre cinétique d'acidogénèse (AM2, ...). Ce modèle permet de simuler les inhibitions de la dégradation des AGVs par l'hydrogène ainsi que les acides organiques intermédiaires tels que le butyrique, propionique et valérique.

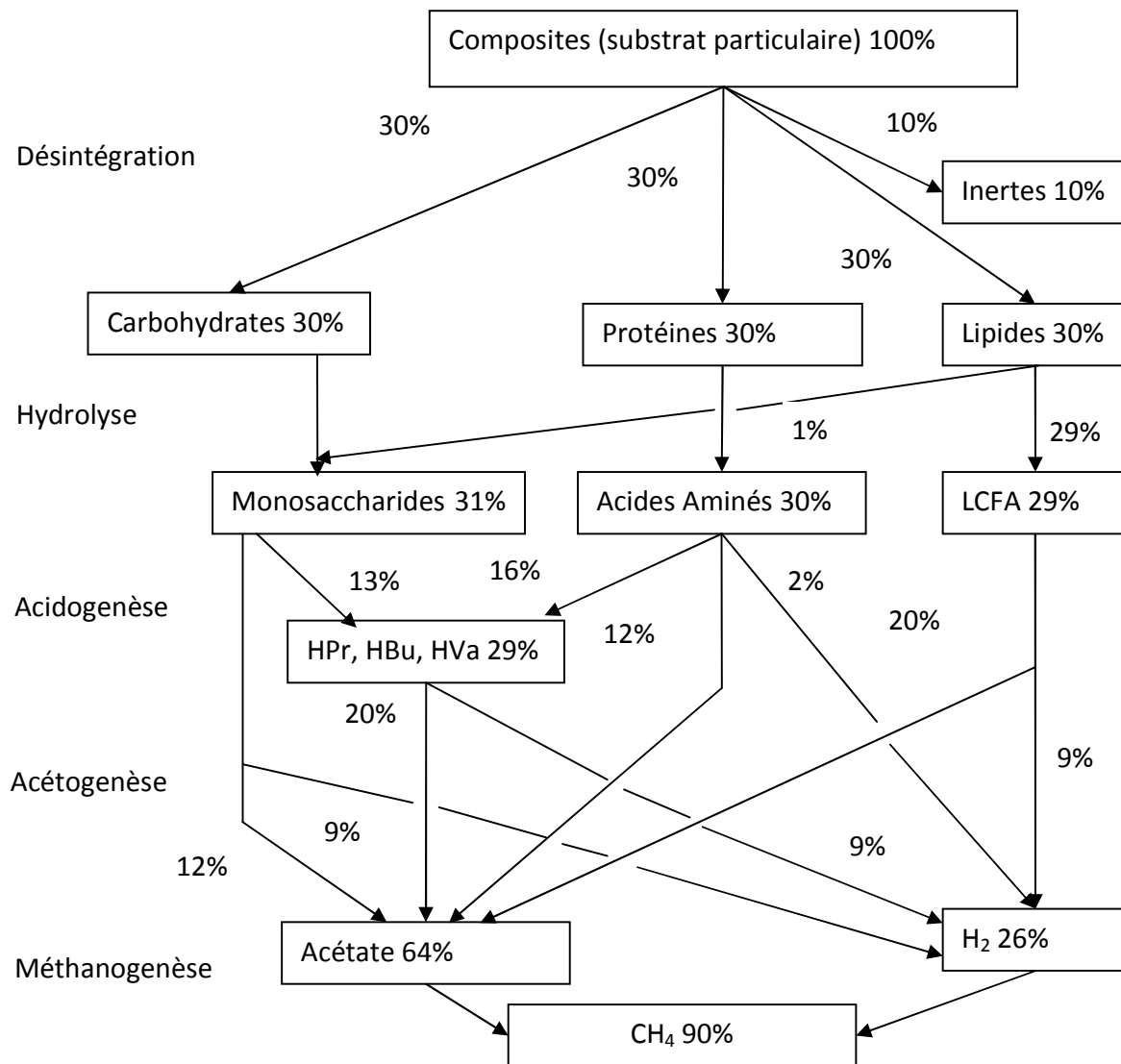


Figure II-7 : Structure du modèle ADM1 de l'IWA (2002), selon les variables mesurées par voie expérimentale. Hpr : Acide propionique, HBU : Acide butyrique, HVA : Acide Valérique; LCFA : Long Chain Fatty Acids (Acides gras de longues chaines).

II.C SYNTHÈSE

Un modèle mathématique est la traduction de la réalité pour pouvoir lui appliquer les outils, les techniques et les théories mathématiques, puis en sens inverse la traduction des résultats mathématiques en prédictions ou les opérations dans le monde réel.

Un modèle peut être prédictif, si la modélisation s'exerce du modèle vers le réel. Dans ce cas le modèle mathématique est utilisé pour anticiper un événement ou une situation. Il est descriptif s'il sert à représenter une historique, on parle de la réalité vers le modèle.

Différents modèles phénoménologiques de bioprocédés (digestion anaérobie) ont été abordés dans ce paragraphe. Chaque modèle proposé a ses critères adaptés aux expérimentations c'est-à-dire au type de la digestion anaérobie (mode continu, discontinu), de l'état physique de substrats (liquide, solide) (tableau II-1).

Tableau II-1 : Synthèse sur la limite de l'application des modèles phénoménologiques de la digestion anaérobie sur la nature des substrats

Types de modèles	Type de substrat	Technologie de la digestion	Limites du modèle
Modèle bi-phasique	Effluents liquides : boues de la STEP, vinasse, lisiers de porc Déchets solides : FOOM Co-digestion de FOOM+ boues primaires, lisiers	Mode continu (Kiely et al., 1997; AM2) ou discontinu alimenté	S'applique seulement sur les substrats solubles
Modèle tri-phasique	Effluents liquides : lisiers Déchets solides déchets municipaux, fumier de bovin Co-digestion de fractions organiques des déchets municipaux et boues activées	Mode continu (Simeonov et al., 1996) Mode discontinu (Simeonov et al., 1996, Noykova et al., 2002; Liu et al., 2008)	Modélisation de la biomasse hydrolytique non prise en compte par le modèle
Modèle quadri-phasique et plus	Boues activées, boues primaires lisiers	Mode continu	Modèle physico-chimique sophistiqué mais ne convient pas au substrat non dissout

L'objectif de la modélisation est un critère important pour le choix d'un modèle. Dans notre cas, le modèle mathématique est un modèle prédictif qui servira à suivre l'évolution d'un milieu réactionnel d'un processus de co-méthanisation des co-produits solides et liquides. Ce suivi est traduit par la prédiction de biogaz produit pendant le temps de la digestion anaérobie. Les modèles à deux phases tels que les modèles bi-phasiques énumérés dans ce chapitre permettent le suivi de la production en méthane mais leur application est restreinte (effluents liquides), à notre connaissance. Le modèle tri-phasique proposé par Liu en 2008, a été développé pour prédire le taux de production du méthane d'une digestion anaérobie des fractions organiques des déchets municipaux (modèle basé par ceux de Moletta, 1986; Kiely et

al., 1997; Keshtkar et al., 2001). Ce modèle permet de modéliser l'hydrolyse des substrats complexes sous formes solubles, mais n'illustre pas les réactions de désintégrations des polymères (carbohydrates, protéines, et lipides) en monomères (sucre, acides aminés, acides gras de longues chaînes). Il en est de même pour le modèle de Simeonov, 1996 et Noykova, 2002. Ces trois modèles cités précédemment ont la même forme de base sur la dynamique du modèle mais se différencient par la cinétique de croissance des microorganismes responsables de transformations d'une phase à une autre. Quant au modèle quadri-phasique et plus, leur application aux différents types de substrats est très ouverte mais précaire à cause de la complexité du modèle (du nombre des variables d'état du modèle ainsi que le nombre des paramètres cinétiques et des coefficients de rendement assez élevés).

Ces différents modèles permettent de tester le BMP de plusieurs types de déchets et leur mélange, à condition que des données expérimentales nécessaires soient disponibles. En effet, le chapitre suivant développera des outils mathématiques et ou statistiques, permettant de déterminer le BMP des mélanges de déchets, en s'appuyant des informations obtenues à partir de la construction du plan de mélange.

Chapitre III

OUTILS D'ANALYSES MATHÉMATIQUES :

ELABORATION DU PLAN DE MELANGE

III. OUTILS D'ANALYSES MATHÉMATIQUES : ÉLABORATION DU PLAN DE MÉLANGE

III.A INTRODUCTION

Le plan d'expérience est un outil fréquemment utilisé dans le domaine de recherches et dans les entreprises pour obtenir des informations a priori sur le nombre d'expériences à conduire, le temps nécessaire pour réaliser une expérience, le coût de l'expérimentation (Droesbeke et al., 1997 ; Goupy, 2001). Dans le cadre de la revalorisation des déchets, on a fait appel à des outils mathématiques (statistiques) afin d'optimiser le processus. Dans notre cas d'étude la méthode des plans d'expérience est appliquée dans le but d'optimiser la quantité et la qualité de biogaz produit pendant la co-méthanisation des co-produits solides et liquides.

Le plan d'expérience est une méthode statistique ayant pour but d'aider un expérimentateur d'accroître l'efficacité de la démarche expérimentale en termes de qualité d'informations, de temps et de coûts (minimum d'expériences avec le maximum d'informations). Le plan d'expérience peut aider dans un premier temps à déterminer l'influence des facteurs¹ sur la qualité et la quantité de la réponse².

Étant donné que le plan de mélange est un cas particulier des plans d'expérience nous ferons un bref rappel sur les différents types de plan d'expérience qui seront nécessaires pour construire le plan de mélange. Il existe différents types de plan de d'expériences. Ces plans diffèrent par les nombres de facteurs et leurs niveaux³. Dans les études courantes, on rencontre plus souvent les plans factoriels à deux niveaux (complet 2^k ou fractionnaire 2^{k-q}). Le chiffre 2 traduit les valeurs minimales et maximales que peuvent prendre les facteurs. Ces deux niveaux sont souvent codés par -1 et +1, k représentant le nombre de facteurs mis en jeu.

Le plan factoriel à deux niveaux sert à déterminer les nombres de sommets du domaine expérimental afin de connaître sa nature (cas des mélanges soumis à des contraintes⁴ multiples).

¹Facteurs : c'est le terme utilisé pour appeler les variables du modèle ou les paramètres de l'expérimentation. Les facteurs sont les causes supposées ou certaines, qui provoquent le phénomène. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discret, contrôlable ou non contrôlable.

²Réponse : la réponse désigne la sortie du modèle (résultat d'une simulation numérique) ou de l'expérimentation appelée aussi grandeur d'intérêt. Une réponse expérimentale est parfois appelée variable dépendante.

³Niveaux : ce sont les valeurs limites attribuées aux facteurs

⁴Contraintes : ce sont les valeurs limites attribuées aux composants de mélanges.

III.A.1. Les plans factoriels complets

Pour un plan factoriel à deux niveaux (2^k), le nombre de niveau de chaque facteur est limité à deux (par exemple -1 : valeur inférieur et +1 : valeur supérieur). Les combinaisons possibles de ces niveaux doivent être effectuées au cours de l'expérimentation.

III.A.2. Méthodologie de plans d'expériences factoriels complets

Pour mieux comprendre la méthodologie de plans d'expériences, deux notions sont essentielles à savoir **l'espace expérimental** et **la modélisation mathématique** des grandeurs étudiées.

L'espace expérimental est défini par le domaine du facteur (niveau bas noté par -1 et niveau haut noté par +1). Dans le cas d'un facteur, l'espace expérimental est un axe orienté et délimité par le niveau bas et le niveau haut. Dans le cas d'un modèle à deux facteurs (chaque facteur possède un niveau bas et haut), les niveaux des facteurs définissent les points expérimentaux. Pour ses essais d'expériences, l'expérimentateur doit définir un domaine d'étude. Ce domaine d'étude est défini par le regroupement des domaines des facteurs (fig III-1).

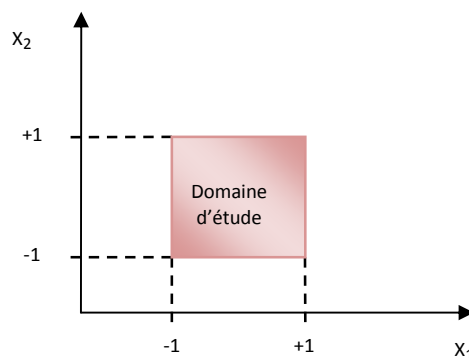


Figure III-1 : Définition du domaine d'étude pour un plan factoriel à 2 facteurs et 2 niveaux

III.A.2.a. La surface de réponses

Les points associés aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse. Les réponses mesurées aux points du plan d'expérience permettent de déterminer l'équation de la surface de réponse.

III.A.2.a.1 Modélisation mathématique.

La fonction mathématique reliant les facteurs et la réponse est choisie a priori. Cette fonction prend la forme du développement limité de la série de Taylor – Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme tel que,

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e \quad (\text{III-1})$$

y est la réponse ou la grandeur intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation (mesurée avec précision)

x_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour un essai. Cette valeur est parfaitement connue et supposée déterminée sans erreur.

a_0, a_i, a_{ij} sont les coefficients du modèle mathématiques adopté a priori. Ces coefficients sont inconnus mais seront déterminés à partir des résultats d'expériences.

e est l'écart entre les mesures des réponses sur le même point expérimental.

A la fin des plans d'expériences, après avoir effectué plusieurs essais sur chaque point expérimental, cette équation peut s'écrire sous la forme matricielle

$$y = Xa + e \quad (\text{III-2})$$

y : le vecteur de réponses

X : la matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle postulé.

a : le vecteur des coefficients

e : le vecteur des écarts

III.A.2.a.2 Modèle mathématique de surface de réponse d'un plan factoriel complet à deux niveaux

Le plan factoriel complet réalise les combinaisons des niveaux des facteurs d'un modèle. Pour un plan factoriel de 2 facteurs à deux niveaux, le nombre d'expériences à réaliser est 2^2 .

Le modèle mathématique d'un plan d'expérience de 2 facteurs à 2 niveaux est décrit comme suit :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + e \quad (\text{III-3})$$

Où y est la réponse.

x_i représente le niveau attribué au facteur i .

a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude.

a_1 est l'effet principal du facteur 1.

a_2 est l'effet principal du facteur 2.

a_{12} est l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

e est l'écart.

Les meilleurs emplacements des points d'expériences sont aux sommets du domaine d'étude pour un plan factoriel à deux niveaux si le modèle mathématique postulé est du premier degré (figure III-2). L'objectif est de couvrir au mieux le domaine expérimental.

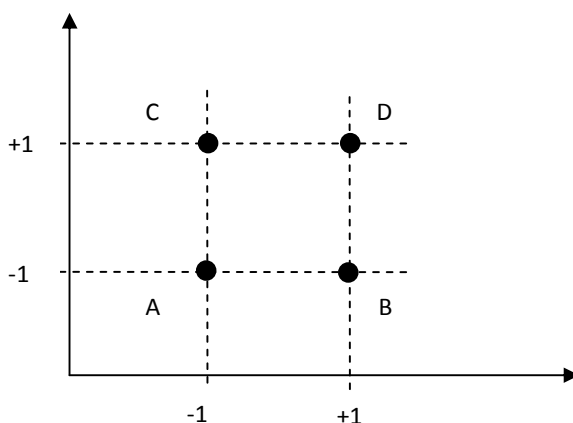


Figure III-2 : Meilleurs emplacements des points expérimentaux

Quand le nombre des facteurs est supérieur à 3, il est intéressant d'utiliser un tableau pour représenter les points expérimentaux. La figure III-2 est équivalente au tableau d'expérimentation (tab. III -1).

Tableau III-1 : Tableau de plan d'expérimentation de deux facteurs à deux niveaux

N° essai	Facteur 1 : X_1	Facteur 2 : X_2
1 (A)	-1	-1
2 (B)	+1	-1

3 (C)	-1	+1
4 (D)	+1	+1

III.A.3. Réalisation du plan d'expériences

En général, pour réaliser un plan d'expériences, il faut suivre quatre étapes. Ces étapes consistent à déterminer les facteurs influents, à modéliser, concevoir et optimiser la matrice d'expérience.

III.A.3.a. Détermination des facteurs influents.

Cette étape doit répondre aux questions suivantes :

- ✚ Parmi tous les facteurs susceptibles d'avoir une incidence sur le phénomène étudié, lesquels ont réellement une influence?
- ✚ Si l'influence existe, peut-on la quantifier, et est-elle en fonction des conditions expérimentales, significative?
- ✚ Y a-t-il des interactions entre facteurs influents, si oui comment jouent-elles?

III.A.3.b. Modélisation

Cette étape consiste à déterminer la fonction mathématique permettant de décrire le phénomène étudié avec les facteurs influents (cf III.A.3.a.1).

III.A.3.c. Conception et optimisation :

On détermine les valeurs de facteurs influents qui donnent le meilleur résultat. La recherche de l'optimum suppose préalablement une bonne connaissance du phénomène (recherche des facteurs influents et de leurs interactions) qui ne passe pas obligatoirement par la modélisation. Cette possibilité amène à distinguer deux démarches :

- ✚ L'optimisation avec modélisation : utilisation des tracés des iso-réponses ou de la méthode de la plus grande pente.
- ✚ L'optimisation sans modélisation : la recherche de l'optimum est réalisée par la méthode du Simplex.

Les ouvrages de Driesbeke (Driesbeke et al., 1997) et de Goupy, (Goupy, 2006), donnent de plus amples informations sur ces démarches.

III.B LE PLAN DE MÉLANGE

Le plan de mélange est une application du plan d'expérience. Dans le cas d'un plan de mélange, les facteurs d'étude sont les proportions des constituants du mélange (Goupy, 2000) qui sont liées entre elles, avec la contrainte fondamentale suivante : **la somme des proportions des constituants du mélange doit être égale à 100% ou la somme des teneurs des différents constituants doit être égale à l'unité ($\sum_i x_i = 1$)**. Les proportions peuvent prendre les valeurs supérieures ou égale à zéro ($x_i \geq 0$).

Compte tenu de ces contraintes sur les proportions x_i , les mélanges ne doivent pas être traités de la même façon que les plans d'expérience, et toute variation de la proportion d'un composant entraîne une variation de la proportion des autres composants. La figure III-3 présente en sommaire les démarches à suivre pour une définition de loi de mélange.

III.B.1. Caractéristiques du plan de mélange

Le plan de mélange est caractérisé par les points suivants :

- La somme de la proportion des constituants du mélange doit être égale à 100% (ou unité).
- Les niveaux des facteurs sont les proportions des différents constituants (et non les quantités absolues).
- Les réponses ne sont pas influencées par les quantités absolues des facteurs mais par les proportions relatives de ceux-ci.

III.B.2. Différentes contraintes sur les composants

III.B.2.a. Contraintes sur les bornes inférieures des proportions ($0 < a_i \leq x_i \leq 1$)

Les contraintes sur les proportions des mélanges, entraînent un changement du domaine expérimental (fig. III-1). Pour des proportions soumises à des bornes inférieures, c'est-à-dire à une valeur minimale $a_i (> 0)$, le domaine expérimental est une sous-région d'un Simplex original (Mathieu et Phan-Tan-Luu, 1995).

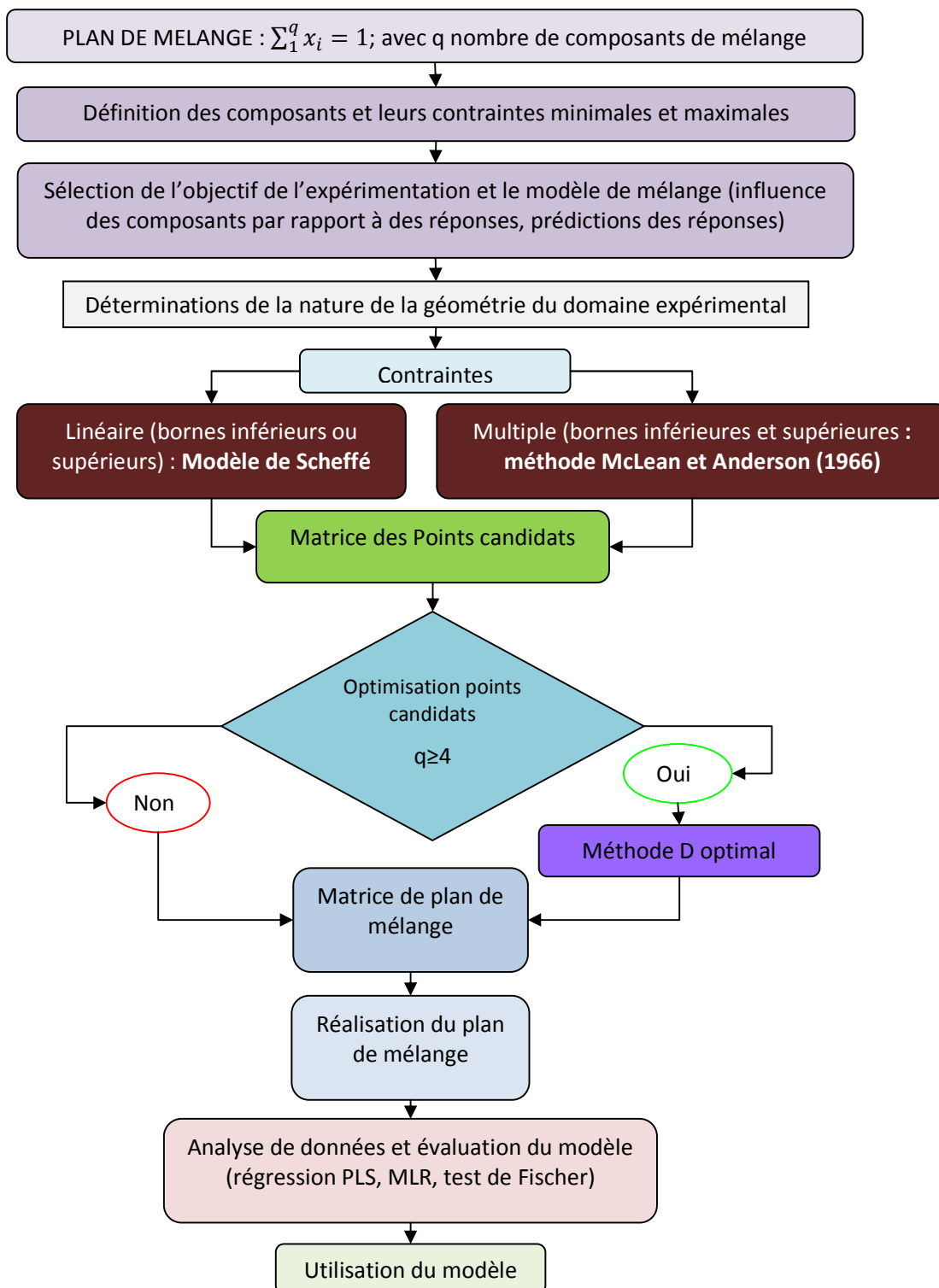


Figure III-3 : Démarches de calcul de la définition de loi de mélange par l'outil plan de mélange

Pour ce type de contrainte, la vérification de l'existence du domaine expérimental et la compatibilité des contraintes inférieures sont indispensables. La mesure de $R_a = 1 - \sum a_i$ (mesure linéaire du Simplex A) permet de vérifier l'existence du domaine expérimental. Trois cas peuvent se présenter :

- ✚ $R_a < 0$: le domaine expérimental n'existe pas et les contraintes inférieures sont incompatibles,
- ✚ $R_a = 0$: le domaine expérimental se réduit à un point,
- ✚ $R_a > 0$: le domaine expérimental existe et la valeur de R_a donne une mesure de la grandeur de ce domaine et nous le désignons par le terme Simplex A.

III.B.2.b. Contraintes sur les bornes supérieures des proportions ($0 \leq x_i \leq b_i < 1$)

On reprend les mêmes démarches effectuées précédemment, mais en calculant la mesure linéaire du Simplex B : $R_b = \sum b_i - 1$.

Trois cas peuvent se présenter :

- ✚ $R_b < 0$: le domaine expérimental n'existe pas et les contraintes supérieures sont incompatibles,
- ✚ $R_b = 0$: le domaine expérimental se réduit à un point,
- ✚ $R_b > 0$: le domaine expérimental existe et la valeur de R_b donne une mesure de la grandeur de ce domaine et nous le désignons par le terme Simplex B.

III.B.2.c. Contraintes multiples

Pour les mélanges soumis à des contraintes qui s'exercent à la fois sur leurs bornes inférieures et supérieures ($0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1$), il est obligatoire de vérifier la compatibilité des contraintes afin d'obtenir un domaine expérimental cohérent. Les vérifications se font par les calculs des mesures linéaires R_a , R_b ainsi que les étendues $R_i = b_i - a_i$.

Il y a compatibilité des contraintes

- supérieures si $R_i \leq R_a$ pour tout $i = 1, \dots, q$;
- inférieures si $R_i \leq R_b$ pour tout $i = 1, \dots, q$

Dans le cas où les contraintes inférieures ou supérieures sont incompatibles, il faut les remplacer par leurs contraintes implicites respectives.

$a_i^* = b_i - R_b$ (contraintes inférieures implicites); et $b_i^* = a_i - R_a$ (contraintes supérieures implicites).

III.B.3. Domaine expérimental

Le domaine expérimental est constitué par les domaines de variations de chaque facteur (les proportions des composants de mélange). Le domaine expérimental des q constituants se situe dans un espace de $q-1$ dimensions à cause de la contrainte fondamentale des constituants du mélange. La détermination des sommets du domaine expérimental permet de connaître la nature de sa géométrie. Pour un mélange à deux constituants le domaine expérimental est un segment de droite, dont les extrémités sont représentées par les composants purs. Ainsi pour un mélange à trois constituants, le domaine expérimental est un triangle équilatéral dont les sommets sont représentés par les composants purs. Généralement, le domaine expérimental de q facteurs est un hyperpolyèdre régulier dans un espace à $q-1$ dimensions (fig. III-4). Lorsque les mélanges sont soumis à des contraintes sur les proportions, le domaine expérimental est obtenu en faisant l'intersection du Simplex A et du Simplex B et du Simplex initial (défini par les contraintes de base).

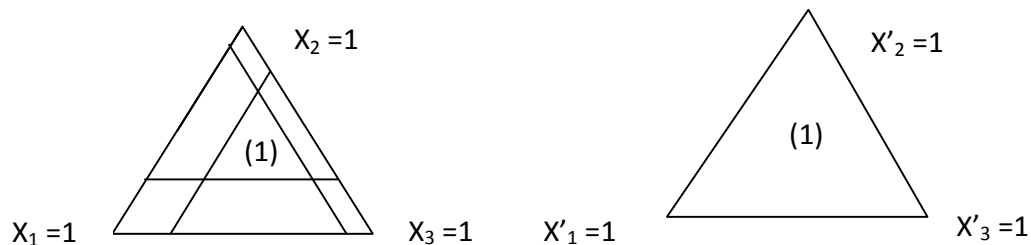


Figure III-4 : Domaine expérimental d'un mélange à trois composants avec contraintes : transformations en pseudo-composants.

III.B.3.a. Détermination du nombre de sommets : méthode empirique selon Croisier (Croisier, 1984)

La relation (Eq. III-4) permet de déterminer le nombre de sommets de l'hyperpolyèdre par la méthode empirique :

$$N = q + \sum_r (q - 2r)L(q, r) + \sum_r (1 - r)E(q, r) \quad (\text{III-4})$$

Avec $L(q, r)$: nombre de combinaisons d'étendues R_i prises r à r , dont la somme est inférieure à R_p ;

$E(q, r)$ nombre de combinaisons d'étendues R_i prises r à r , dont la somme est égale à R_p ;

III.B.4. Modèle de surface de réponses pour le plan de mélange

Dans le cas de plan de mélange, le modèle mathématique explicité dans le paragraphe B.I.5.1 n'est plus valide à cause de la contrainte fondamentale du mélange. Les premiers travaux portant sur la méthodologie de surface de réponse du plan de mélange datent 1958 (Scheffé, 1958).

III.B.4.a. Les réseaux Simplex de Scheffé

Pour un plan de mélange respectant les contraintes fondamentales ($x_i \geq 0$ et $\sum_i x_i = 1$; $i = 1, 2, 3, \dots, q$), dans un domaine expérimental défini par les q composants, la réponse expérimentale est représentée par un polynôme (Scheffé, 1958),

Considérons les modèles polynomiaux suivant :

$$\eta = \alpha_0 + \sum_i \alpha_i x_i + \sum_i \sum_j \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_i \sum_j \sum_n \alpha_{ijn} x_i x_j x_n + \dots \quad (\text{III-5})$$

qui se transforment en équation canonique compte tenu des contraintes fondamentales :

$$\eta = \sum_i \beta_i x_i + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \dots + \beta_{12\dots q} x_1 x_2 \dots x_q \quad (\text{III-6})$$

Le nombre d'essais à réaliser dans ce cas dépend du nombre (q) de composants du mélange ainsi que le degré (m) du modèle postulé (équation canonique choisie pour prédire la réponse expérimentale). Le nombre de points (N) d'un Réseau Simplex $\{q, m\}$ est donné par la formule :

$$N = \frac{(m+q-1)!}{(q-1)!m!} \quad (\text{III-7})$$

À titre d'exemple, pour un Réseau Simplex $\{3,2\}$, on obtient $N = 6$, le modèle postulé est explicité comme suit :

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (\text{III-8})$$

Le degré du modèle permet de déterminer l'influence de chaque proportion du composant de mélange (degré 1) et les interactions entre elles (degré > 1) sur les réponses expérimentales. Le tableau III-2 nous donne les positions de N points du domaine expérimental. Rappelons que pour $q = 3$ (nombre de composants), le domaine expérimental de mélange est un triangle équilatéral (figure III-4).

Tableau III-2 : Réseau Simplex de Scheffé {3,2}

N°	X1	X2	X3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0,5	0,5	0
5	0,5	0	0,5
6	0	0,5	0,5

III.B.4.b. Réseaux Simplex Centrés de Scheffé

Le modèle empirique de surface de réponse des réseaux Simplex centrés est réduit par rapport aux réseaux Simplex. Ce modèle est de degré maximal q et comprend au maximum 2^{q-1} termes.

Pour un Réseau Simplex Centré de q constituants, la matrice d'expérience comprend les points suivants :

- ✚ q points correspondant aux q permutations possibles du point : $\{1,0,...,0\}$;
- ✚ C_q^2 points correspondants aux C_q^2 permutations des points $\{1/2, 1/2, 0,...,0\}$;
- ✚ C_q^3 points correspondants aux C_q^3 permutations des points $\{1/3, 1/3, 1/3, 0,...,0\}$;
- ✚ $\vdots$
- ✚ 1 point correspondant à l'isobarycentre des sommets de l'hyperpolyèdre à $(q-1)$ dimensions qui constituent le domaine expérimental possible $\{1/q, 1/q,..., 1/q\}$.

Le degré du modèle de surface de réponse s'arrête très souvent au degré 3 afin de limiter les nombres d'expériences à réaliser. Pour un modèle Simplex centré pour de degré 3 ($q=3$), le modèle est désigné par le modèle cubique réduit :

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \text{ (III-9)}$$

pour un Simplex centré, il y a autant de termes de modèle que de nombre d'expériences. Pour $q = 3$, le nombre d'expériences est égal à 7.

Pour valider le modèle postulé, Scheffé propose d'ajouter des points tests. Ces points tests doivent se situer à l'intérieur du domaine expérimental correspondant, donc à des mélanges comprenant l'ensemble des composants (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Points tests conseillés pour des réseaux Simplex

N°	X_1	X_2	...	X_q
1	$(q+1)/2q$	$1/2q$	...	$1/2q$
2	$1/2q$	$(q+1)/2q$	...	$1/2q$
⋮	$1/2q$	$1/2q$	...	$1/2q$
⋮	⋮	⋮	...	⋮
q	$1/2q$	$1/2q$	...	$(q+1)/2q$

III.B.4.c. Limites d'applications du modèle de Scheffé

Les réseaux Simplex de Scheffé présentent de nombreuses qualités mais également des limites d'applications. Les réseaux Simplex sont faciles à établir et le nombre d'expériences est minimal car il doit être égal au nombre des termes du modèle postulé. L'adjonction de points tests permet de valider le modèle. Toutefois le nombre des points augmente avec le degré du modèle postulé et deviendra très prohibitif lorsque le degré du modèle est supérieur à 3.

Les réseaux Simplex de Scheffé sont limités aux types de mélanges utilisés, qui ne sont pas contraints par rapport à leurs proportions ($x_i \geq 0$). Il en résulte que pour les mélanges avec des proportions soumises à des contraintes multiples, le modèle de réseaux Simplex de Scheffé n'est plus adapté pour modéliser la surface de réponse.

III.B.4.d. Le modèle de Cox (Cox, 1971)

Dans le cas du modèle de Cox, le modèle polynomial est conservé mais en lui imposant de représenter les changements relatifs de la réponse mesurée en certains points par rapport à celle mesurée en un point standard S. On choisit un point standard S tel qu'en ce point :

$S : \{s_1, s_2, \dots, s_q\}$, dans la plupart des cas, le mélange pris comme standard contient les mêmes proportions $S = s_1 = s_2 = \dots = s_q = 1/q$.

III.B.5. Matrice d'expériences

Une matrice d'expérience est un tableau renfermant l'ensemble des expériences à réaliser. Les valeurs dans le tableau sont sous formes codées ou normées. Ce tableau contient N lignes (nombre d'expériences) et de q colonnes (nombre de variables/facteurs/composants). Le

choix d'une matrice d'expérience dépend beaucoup du type de modèle postulé ainsi que les objectifs de l'expérimentateur.

Il existe deux types de géométrie (domaine d'étude expérimental) pour une matrice d'expérience de surfaces de réponses : le domaine expérimental cubique et le domaine expérimental sphérique. Pour un plan de mélange dont les bornes sont soumises à des contraintes individuelles, il est préférable de s'intéresser au domaine expérimental cubique, dans d'autre cas, c'est-à-dire la zone d'intérêt se limite au voisinage d'un point, le domaine expérimental sphérique est à considérer.

III.B.5.a. **Qualité de la matrice d'expériences**

Trois critères de qualités sont imposés pour les matrices d'expériences, les propriétés des matrices d'expériences elles mêmes, la qualité des estimateurs des coefficients du modèle mathématique postulé ainsi que la qualité prévisionnelle du modèle. Une matrice d'expérience choisie n'est pas forcément la meilleure, elle doit être de qualité suffisante. On entend par qualité suffisante d'une matrice d'expérience, une matrice d'expérience permettant de respecter les contraintes liées à leur problème.

III.B.5.b. **Plan d'expérimentation**

Le plan d'expérimentation est la matrice d'expériences dont les valeurs du tableau à N lignes et q colonnes sont traduites en valeurs directement utilisables par l'expérimentateur. Avant de définir le domaine d'intérêt dû à des contraintes sur les bornes inférieures et supérieures du plan de mélange, il faut vérifier d'abord si le domaine expérimental existe (Mc Lean et Anderson 1966). L'existence de ce domaine expérimental est déterminée par les valeurs de mesures linéaires du Simplex A (R_a) et du Simplex B (R_b).

La figure III-5 illustre les démarches de calcul à réaliser pour déterminer la nature du domaine expérimental d'un mélange soumis à des contraintes multiples.

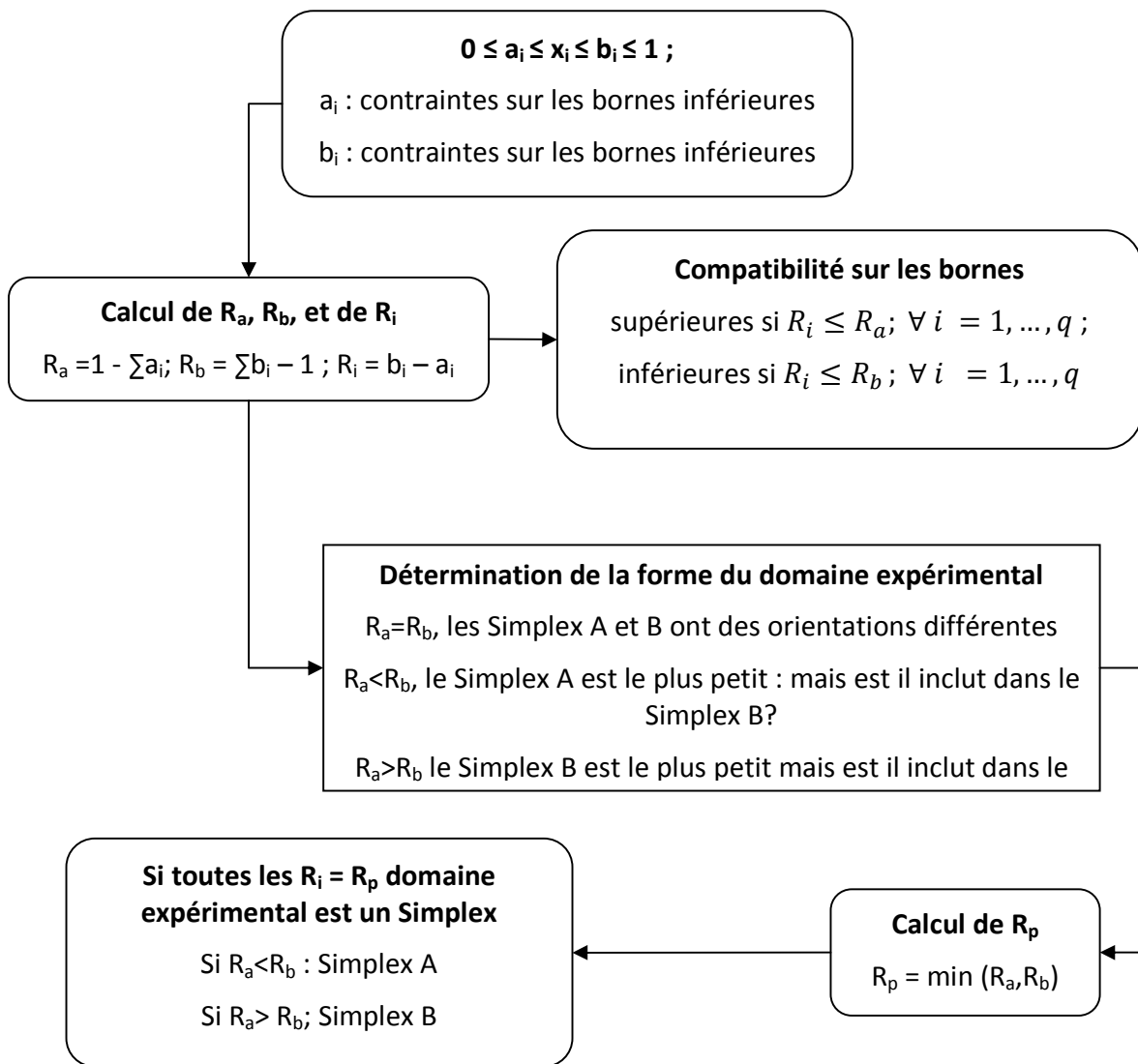


Figure III-5 : Détermination de la nature du domaine expérimental d'un mélange soumis à des contraintes multiples sur les bornes.

III.B.5.c. Propriétés des matrices d'expériences

Le nombre d'expériences, le nombre de niveau de chaque variable (proportion pour les mélanges), la complémentarité ainsi que la séquentialité, le partitionnement, et la robustesse renferment les propriétés des matrices d'expériences. Le nombre d'expériences définit le coût et le temps de l'expérimentation. Le but de l'utilisation du plan d'expérience est d'obtenir des informations de qualité suffisante. Le choix de l'attribution du niveau à chaque facteur dépend fortement de l'expérimentateur. Pour cela les matrices d'expériences peuvent être asymétriques. La séquentialité ou la complémentarité des matrices d'expériences demande parfois plus de nombre d'expériences à réaliser. Il est préférable de réaliser un grand nombre

d'expérimentations que de les recommencer (cas où des facteurs importants ont été négligés). Les matrices d'expériences peuvent être fractionnées en blocs homogènes de taille réduite. Toutefois, les matrices d'expériences ne possèdent pas toutes cette propriété. La robustesse des matrices d'expériences sont définies par la qualité de la mesure expérimentale (absence des mesures entachées d'erreur grossières ou erreur de construction/exécution du plan d'expérimentation).

III.B.5.d. Propriétés des estimateurs des coefficients du modèle postulé

La qualité des estimateurs des coefficients du modèle mathématique postulé dépend fortement du choix des matrices d'expériences. Dans ce cas, la matrice ne doit pas être forcément optimale. Elle doit répondre à la bonne précision sur le calcul des effets des facteurs sur les réponses. Dans le cas d'une matrice d'expérience optimale, la qualité de la matrice est caractérisée par l'indépendance des coefficients du modèle par l'intermédiaire des calculs du **facteur d'inflation** qui doit être égale à l'unité.

L'orthogonalité de la matrice d'expérience qualifie aussi sa bonne qualité. Une matrice d'expérience est orthogonale si est seulement si l'inverse de la matrice d'information (X^*X^*) est diagonale. Pour un modèle de premier degré, cette orthogonalité est facile à atteindre tandis que pour le degré supérieur, un changement de variable est nécessaire afin d'y parvenir (Mathieu, et Phan Than-Luu, 1997).

III.B.5.e. Qualité prévisionnelle du modèle postulé

La qualité évoquée ici dépend de la fonction de variance. Si le modèle postulé est validé, il sera utilisé pour prédire la valeur de la réponse étudiée de n'importe quel point appartenant au domaine expérimental. On rappelle que la qualité de la prévision est indépendante de la valeur des coefficients du modèle et donc du résultat des expériences.

III.C EVALUATION ET VALIDATION DU MODELE

III.C.1. La régression des moindres carrés partiels (partial least squares PLS)

On fait appel à la méthode de la régression PLS lorsqu'il n'existe pas de modèle mathématique pouvant expliquer la relation entre les variables indépendantes (X) et les variables dépendantes (Y). Cette méthode a été proposée par Wold (Wold et al., 1983). La méthode de régression PLS est aussi utilisée dans le cas des variables explicatives fortement corrélées. Étant données que les proportions de déchets (variables indépendantes) obtenues par le plan de mélange sont liées par la contrainte fondamentale ($\sum x_i = 1$).

Pour construire le modèle, la régression PLS combine la méthode de l'analyse des composantes principales et la régression linéaire multiple (Tenenhaus, 1998). Deux algorithmes

sont proposés selon les nombres de variables à expliquer. L'algorithme de PLS1 (Wold et al., 1983) est dédié dans le cas d'une seule variable expliquée, c'est-à-dire une seule sortie. Tandis que le PLS2 est utilisé si le nombre de réponses est supérieur ou égal à deux (figure III-6).

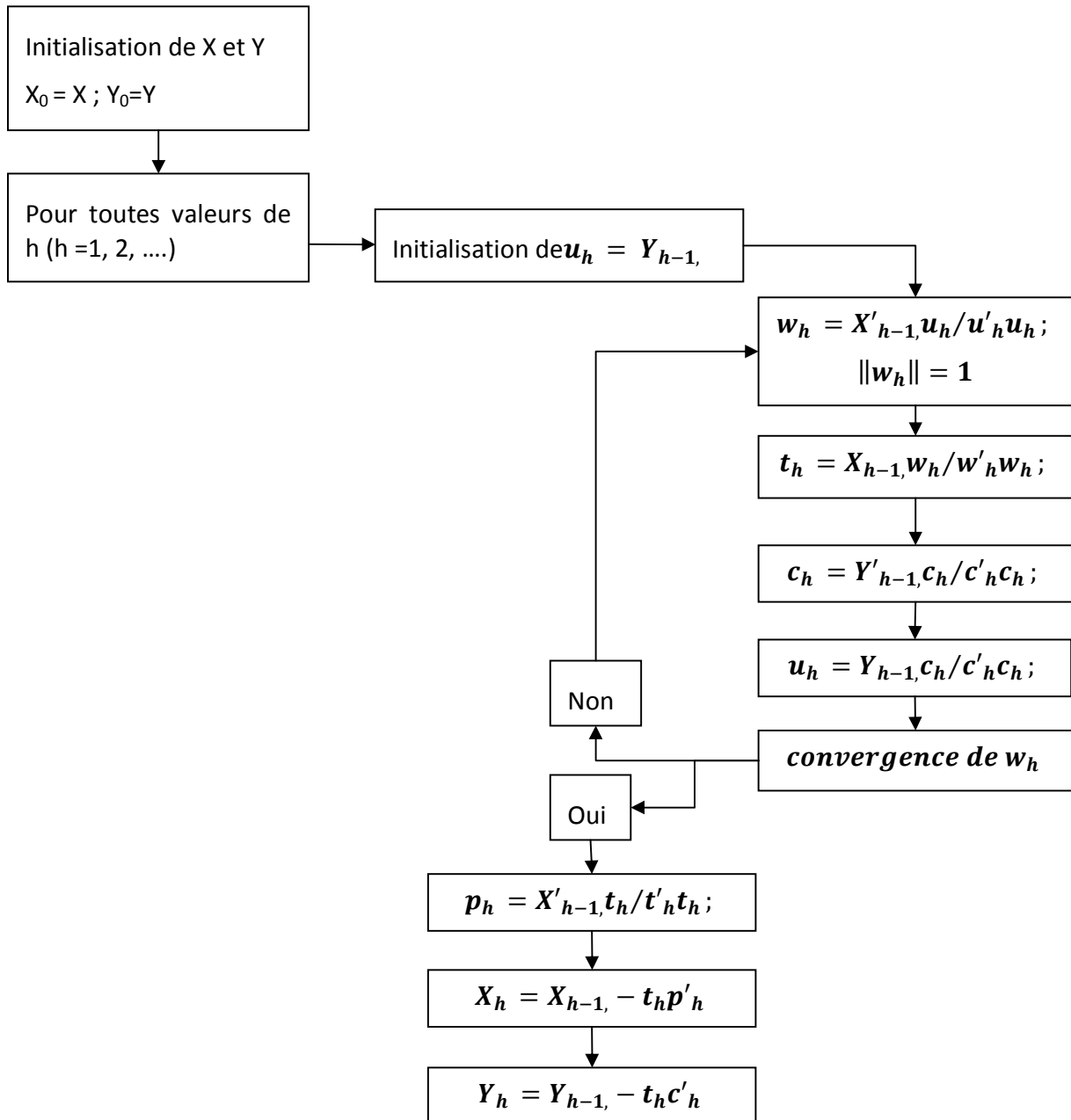


Figure III-6 : Algorithme de calcul de la méthode régression PLS2 (Tenenhaus, 1998)

III.C.1.a. Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est conçue par Karl Pearson en 1901 et intégrée à la statistique mathématique par Harold Hotelling en 1933. L'ACP peut se définir comme la recherche des axes principaux (axes étant estimés à partir d'un échantillon) de l'ellipsoïde indicateur d'une distribution normale multidimensionnelle (Hotelling, 1933). Cette méthode est adoptée par les statisticiens classiques. Pour le cas des factorialistes classiques, l'ACP est un cas particulier de la méthode d'analyse factorielle des psychométriciens (Horst, 1965, Harman, 1967). Quant aux analystes de données, l'ACP est une technique de représentation des données ayant un caractère optimal selon certains critères algébriques et géométriques. C'est cette troisième définition qui nous concerne, compte tenu de l'objectif du plan de mélange.

L'ACP peut se présenter sous différentes formes

Le nuage de points-individus peut être centré ou non

Le nuage de points-individus peut être réduit ou non

Le nuage de points-individus peut être normé (centré-réduit)

III.C.1.a.1 Domaine d'application

L'ACP est une méthode factorielle qui consiste à représenter géométriquement des données sous formes rectangulaires de dimension $(p \times n)$, p indique les variables quantitatives et n , désigne les individus. L'application de la méthode de l'ACP sur un tableau de valeurs données doit tenir compte des dimensions du tableau (l'une au moins est formée d'unités ayant un caractère répétitif, l'autre pouvant être éventuellement hétérogène) (Lebart, 2006).

III.C.1.b. La régression multilinéaire

Le principe de la méthode de régression linéaire est de chercher à approcher Y_i par une combinaison linéaire des variables explicatives. Les démarches essentielles de la méthode de la régression multilinéaire sont illustrées dans la figure III-6. La qualité de l'estimation des coefficients du modèle dépend beaucoup de la matrice d'informations (X^*X^*). Le modèle en question s'agit du modèle mathématique postulé pour la loi de mélange (paragraphe plan de mélange), donnée par l'expression en écriture matricielle qui suit :

$$Y = X^* \beta + \varepsilon \quad (\text{III-10})$$

Où ε est la matrice des résidus représentant l'écart entre le volume de biogaz (méthane) produit expérimentalement et le volume prédit par le modèle postulé. X^* représente la matrice d'expériences optimale représentant les quantités de fumier de vache, lisier de vache, lisier de

porc, et les restes de repas, Y représente l'ensemble des réponses expérimentales (production de biogaz, méthane, dégradation de la matière organique du mélange) et β la matrice regroupant les coefficients inconnus du modèle. L'estimation des coefficients du modèle est donnée par l'expression qui suit :

$$\beta = (X^*{}'X^*)^{-1} X^*{}' Y \quad (\text{III-11})$$

Les valeurs estimées de ces coefficients seront acceptées si l'ensemble des écarts e_i ($e_i = Y_i - Y_{\text{mod}}$) est minimum.

La précision sur l'estimation des coefficients (qualité de l'ajustement) dépend de la qualité de la matrice de dispersion $(X^*{}'X^*)^{-1}$, et non pas des expériences c'est-à-dire des réponses expérimentales. Cette précision se traduit par la qualité de l'ajustement. Il s'agit de tester la signification statistique des coefficients de régression (c'est-à-dire les coefficients du modèle postulé). Ces tests statistiques nécessitent des hypothèses sur les réponses expérimentales et sur les écarts. Ce sont les informations obtenues a priori et à postériori.

Il faudra supposer que les résidus ont une espérance nulle, et que leur variance est la même et sont deux à deux corrélées :

$$E(\varepsilon) = 0 \text{ et } \text{Var}(\varepsilon) = E(\varepsilon\varepsilon') = \sigma^2 I \quad (\text{III-12})$$

Ce qui implique les relations suivantes :

$$E(Y) = X\alpha \text{ et } \text{Var}(Y) = \text{Var}(\varepsilon) = \sigma^2 \quad (\text{III-13})$$

La signification des coefficients du modèle ainsi estimés doit être testée. Les tests dépendent des informations obtenues a priori (la qualité du vecteur $\hat{\beta}$ des estimateurs des coefficients, les coefficients de variance C^{ij} , et la qualité de la réponse prévisionnelle en un point i (d_i)) et à postériori (calcul de vecteur de coefficient et divers tests statistiques) :

$$\text{Var}(\hat{\beta}) = (X^*{}'X^*)^{-1} \sigma^2 \quad (\text{III-14})$$

Les démarches d'estimation des coefficients d'un modèle, pour la modélisation d'un plan de mélange sont récapitulées dans la figure III-7.

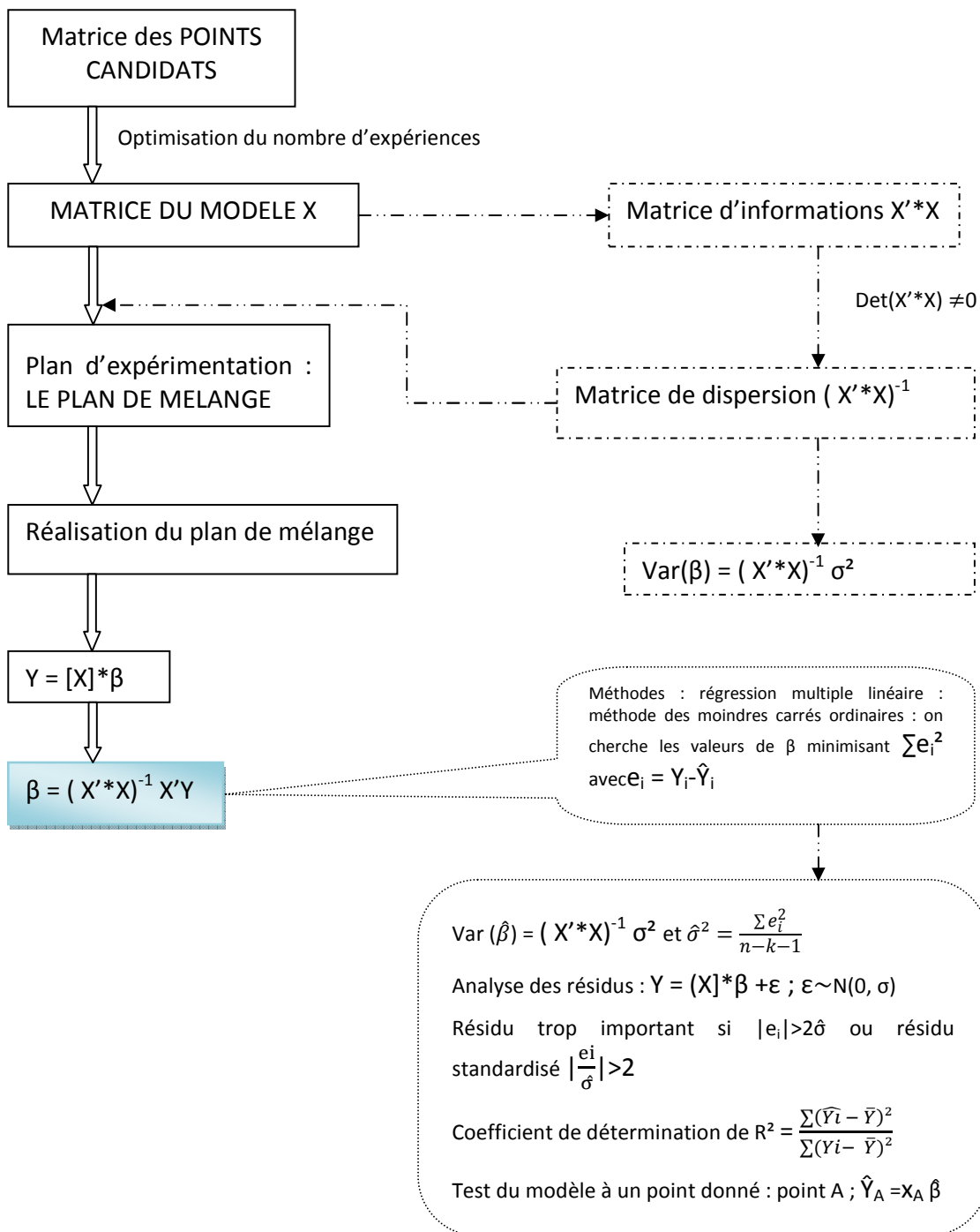


Figure III-7 : Algorithme de calcul de la méthode de la régression multilinéaire appliquée au plan de mélange.

III.C.1.c. **Modèle prédictif de plan de mélange**

La méthode de régression PLS est utilisée dans le cas des variables explicatives fortement corrélées. Étant données que les variables obtenues par le plan de mélange sont liées par la contrainte fondamentale ($\sum x_i = 1$), la méthode de la régression PLS est la mieux adaptée pour construire un modèle prédictif de production de biogaz (méthane). Pour construire le modèle, la régression PLS combine la méthode de l'analyse des composantes principales et la régression linéaire multiple (Tenenhaus, 1998).

III.C.2. **Interprétation des résultats de la régression : test sur les coefficients de régression**

Le test sur les coefficients de régression permet de vérifier si une variable explicative a une influence réelle sur la variable à expliquer. Pour ce faire, on procède à un test d'hypothèse sur le coefficient de régression β_k .

L'hypothèse nulle (H_0) correspond à égaliser le coefficient de régression β_k à zéro ($\beta_k = 0$, les autres coefficients sont quelconques).

III.C.2.a. **Test sur un sous ensemble de coefficients**

Le test qu'on vient d'énumérer précédemment concerne le test de nullité de chaque coefficient. Il est important de faire le test de nullité simultanée sur un sous ensemble des coefficients de régression. On considère les q premiers des p coefficients.

L'hypothèse nulle (H_0) consiste à égaliser les β q ($q = 1$ à q).

(H_0) : $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_q = 0$

(H_1) : un au moins des q premiers de β_k n'est pas nul.

En écriture matricielle, les hypothèses H_0 et H_1 se traduisent comme suit

(H_0) : modèle réduit

$$y_0 = X_{H_0} \beta_{H_0} + \varepsilon \quad (\text{III-15})$$

(H_1) : modèle complet

$$y = X\beta \quad (\text{III-16})$$

Le test de Fisher à q et $n-p$ degrés de liberté s'écrit :

$$F = \frac{(|y - \widehat{y}_0|^2 - ||y - \widehat{y}||^2)/q}{||y - \widehat{y}||^2/(n-p)} \quad (\text{III-17})$$

On note les sommes des carrés des écarts

$$S_0 = |y - \widehat{y}_0|^2 \text{ et } S_1 = ||y - \widehat{y}||^2 \quad (\text{III-18})$$

Si $S_0 - S_1 \gg 0$, c'est-à-dire F est grand, on peut conclure que l'effet des q premières variables est important, l'hypothèse nulle devra être rejetée. Les variables $(x_1, x_2, \dots, x_q)$ du modèle ont simultanément une influence sur la sortie (y).

III.C.3. Validation du modèle

La validation du modèle se fait en réalisant des tests du modèle sur les autres points internes proposés parmi les points candidats de la matrice des points candidats. Il s'agit de vérifier l'applicabilité du modèle défini sur les réponses obtenues en utilisant les points internes situées à l'intérieur de la surface de réponse du domaine expérimental d'intérêt.

III.D CONCLUSION

Nous avons développé dans ce chapitre, les outils statistiques qui nous seront utiles pour la détermination des informations nécessaires pour la construction du plan de mélange des déchets (Chapitre IV). Le plan de mélange est une application du plan d'expériences. En effet, des rappels sur les démarches fondamentales pour la construction du plan d'expériences ont été abordés au début de ce chapitre.

La construction du plan de mélange a fait intervenir la méthodologie de la surface de réponses, tels que le modèle de Scheffé et le modèle de Cox. Le choix de modèle dépend des contraintes appliquées sur les composants du mélange. Toutefois, l'application du modèle de Scheffé est limitée. Le modèle de Scheffé ne peut pas être appliqué à la modélisation des mélanges soumis à des contraintes multiples.

La qualité de la matrice d'expérience (essais à réaliser) dépend fortement du choix du modèle de surface de réponses ainsi que les objectifs fixés de l'expérimentation. La construction de la matrice d'expérience doit se faire avec beaucoup de rigueur, afin d'éviter les pertes au niveau de temps et de coût, si les expérimentations doivent être recommencées.

L'utilisation de la méthodologie de la surface de réponse implique la connaissance des techniques de régressions pour estimer les coefficients du modèle postulé. Les techniques de régression multilinéaire (MLR), et de moindres carrés partiels (PLS) ont été abordées. La validation du modèle ainsi défini a été faite par le test statistique de Fisher.

Chapitre IV :

CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES : EXPÉRIMENTATIONS

IV. CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES : EXPERIMENTATIONS

IV.A INTRODUCTION

Ce chapitre présente les différentes campagnes expérimentales sur la co-méthanisation des co-produits liquides et solides effectuées avec des dispositifs expérimentaux à l'échelle pilote et laboratoire. Le choix des déchets utilisés comme substrats initiaux dépend du gisement sur le site de l'EPLFPA de Saint Joseph. La première série de la campagne expérimentale concerne le suivi de l'évolution du milieu réactionnel de la co-méthanisation des effluents liquides (lisier de porc, boues, vinasse) et la co-méthanisation des effluents liquides (lisier de porc, lisier de vache) et des déchets solides (fumier de vache, fientes de poules, restes de repas). Ce suivi consiste à analyser les paramètres physico-chimiques (DCO, AGV, COT, formes d'azote, pH) du milieu réactionnel par des échantillons prélevés au cours de la digestion et de mesurer la production journalière de biogaz.

La typologie de chaque mono-substrat (effluents ou déchets à l'état brut) a fait l'objet des analyses biochimiques telles que la DCO, l'AGV, le pH, le COT ainsi que les formes d'azote. Cette typologie nous permet d'obtenir des informations a priori sur les critères de sélection du composant de mélange, pour la construction du plan de mélange des déchets.

La seconde campagne expérimentale concerne la co-méthanisation des mélanges de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas. Nous avons utilisé l'outil plan de mélange, développé dans le précédent chapitre pour définir le nombre optimum de mélanges à co-digérer. Cette campagne a pour but de faire les tests BMP des différents mélanges en fonction des proportions de chaque composant.

En effet, le test de BMP nous permettra de savoir a priori le pouvoir méthanogène des mélanges en fonction de la proportion de chaque déchet qui le compose. Pour les tests de BMP, les principales analyses à conduire concernent les MS et MV, ainsi que la production journalière et cumulée du biogaz et du méthane) au cours d'une durée de fermentation variant de 20 à 50 jours.

IV.B CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS LIQUIDES ET SOLIDES

Les effluents liquides et les déchets solides faisant l'objet de la co-méthanisation ont été choisis par un travail sur le gisement des déchets existant à La Réunion ainsi que leur pouvoir méthanogène. Les lisiers constituent une des plus grandes quantités des effluents liquides provenant des activités à la ferme. Pour le cas de l'EPLFPA de Saint Joseph, 1681m³ d'effluents

liquides sont enregistrés pour une année d'activité. Pour cela, les agriculteurs sont aussi confrontés à des problèmes de la gestion de ces effluents, les 17 ha sur 20 ha de surface agricole utilisée (SAU) seulement sont aptes à recevoir les effluents. Ainsi les agriculteurs se sont retrouvés en situation de fort excédent structurel sur la quantité en norme d'azote (593 kg d'N/ha) (source rapport EPLEFPA). La vinasse, effluent des distilleries de rhum constituant une part importante des déchets industriels à La Réunion, est chargée en importante matière organique notamment en DCO, son rejet dans les milieux naturels n'est pas autorisé. Ces contraintes incitent les chercheurs locaux à chercher d'autres sources d'exploitation. Les boues liquides présentent encore des teneurs en matières polluantes qui ne sont pas autorisées par les normes de rejet dans les milieux naturels, et compte tenu des nombreux travaux scientifiques sur leur valorisation, elles ont été choisies pour faire l'objet de co-méthanisation. Dans la plupart des réacteurs de digestion anaérobie ensemencés (alimentés), les boues acclimatées sont utilisées à titre d'inoculum.

IV.B.1.a. Dispositif expérimental

IV.B.1.a.1 Les réacteurs biologiques

Au début des campagnes expérimentales, nous avons travaillé avec un dispositif expérimental qui a été conçu pour la méthanisation des effluents liquides (figure VI-1). Trois modules constituent ce dispositif. Le premier module constitue le digesteur en question, de volume maximal 13,6 litres. Le digesteur est de type infiniment mélangé. Sa température intérieure est régulée entre 34 et 38 °C par l'intermédiaire d'un bain marie. Deux trop pleins sont installés sur le digesteur. Ils servent à introduire les effluents pendant la dilution et à récupérer les quantités d'échantillons nécessaires pour les analyses physico-chimiques.

Le second module est un calorimètre contenant une résistance chauffante qui permet de chauffer l'eau contenue dans ce module. C'est une cuve cylindrique en inox faisant un volume d'environ 10 litres. Ce module sert à chauffer le digesteur et à maintenir constant la température de l'effluent à l'intérieur. Les deux modules sont reliés entre eux par l'intermédiaire de deux conduits (l'un sert à véhiculer l'eau chaude dans le premier module, et l'autre permet de refouler l'eau contenue dans la zone annulaire du digesteur).

Le troisième module est constitué d'un appareil assurant la récupération de biogaz. Le choix de ce module se rapporte sur la méthode adoptée pour la mesure de la quantité de biogaz produit journalier. Nous avons adoptée la méthode de déplacement du liquide.

Après avoir rencontré des pannes techniques avec le précédent dispositif, nous avons adopté un autre type de réacteur qui est adapté aux mélanges de déchets que ce soit liquide ou visqueux.

L'ensemble du dispositif est illustré sur la figure IV-2. Une description du module bioréacteur et le module de récupération du biogaz ainsi que les outils de mesure sont décrits par les figures IV-3a et IV-3b.

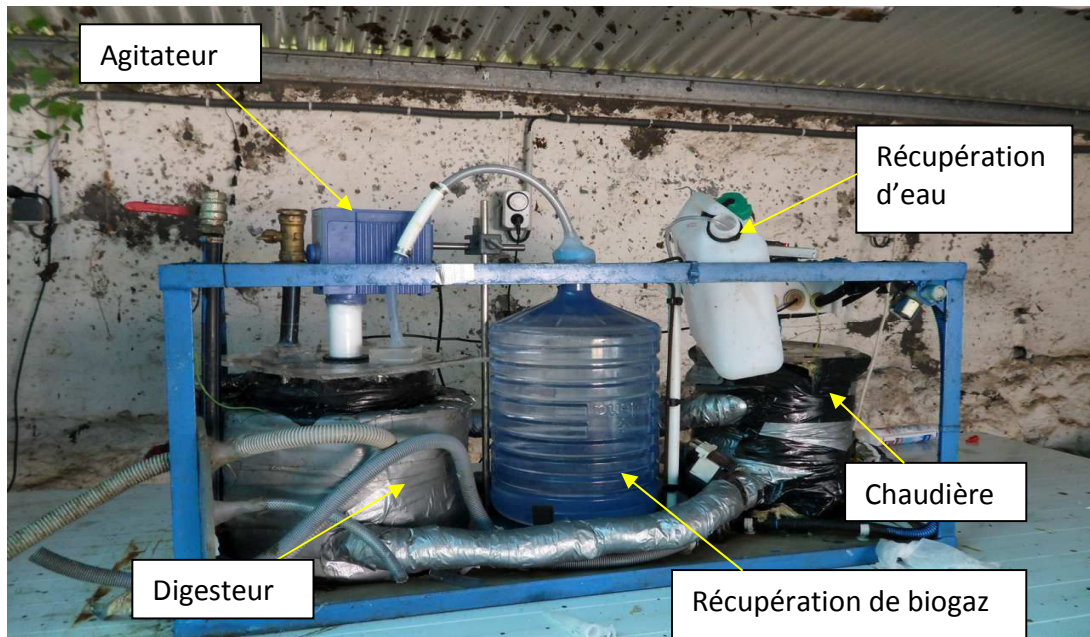


Figure IV-1 : Photo du dispositif expérimental pour la méthanisation des effluents liquides

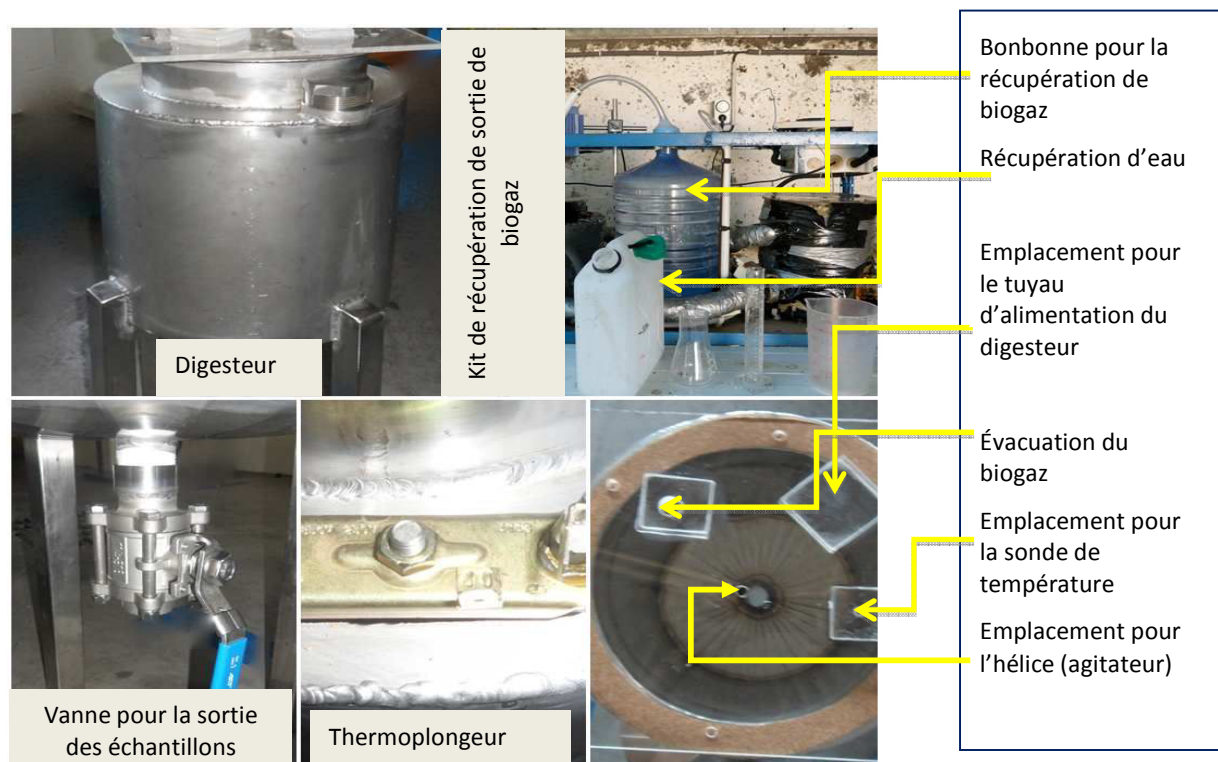


Figure IV-2 : Photo de l'ensemble du nouveau dispositif expérimental dédié aux déchets de texture liquide ou visqueuse. Les systèmes d'homogénéisation, du chauffage du digesteur, de l'évacuation des échantillons qui le différencient par rapport au premier dispositif.

Le bioréacteur est fabriqué en inox de forme cylindrique et en double paroi, de volume intérieur total variable de 6 à 13 litres. La double paroi est une enveloppe remplie d'eau, servant à réchauffer le réacteur. Un thermoplongeur incorporé à la paroi externe du digesteur permet de réchauffer l'eau contenue dans l'enveloppe selon les informations fixées au régulateur. L'alimentation en charge organique (dilution) du digesteur et l'évacuation de biogaz produit se fait au niveau du couvercle du réacteur. La récupération des échantillons pour les analyses physico-chimiques et l'évacuation du digestat/éluât à la fin de la fermentation anaérobie se font par la sortie située à la base inférieure du digesteur

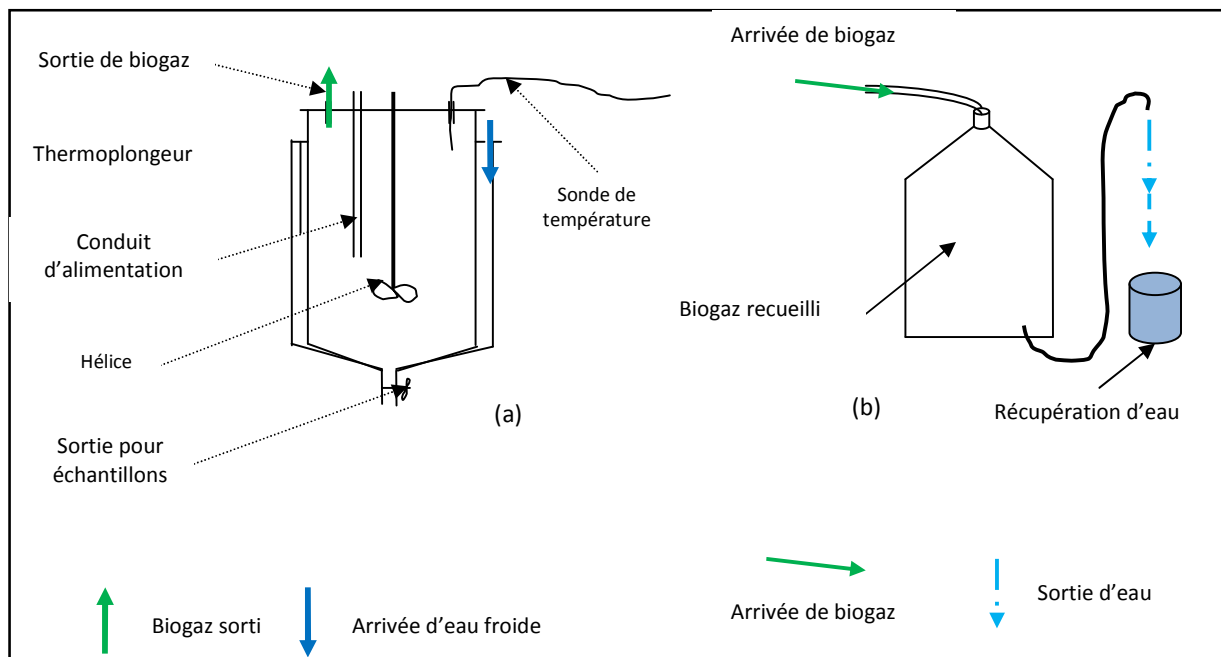


Figure IV-3 : Schéma descriptif du digesteur, coupe d'un réacteur biologique (a), module de récupération de biogaz : méthode de déplacement du liquide (b).

IV.B.1.b. Les capteurs de mesure et les dispositifs d'analyses physico-chimiques

Seule la mesure de la température du milieu réactionnel est disponible en ligne. Une sonde de température est incorporée au bioréacteur (figure VI-3). Pour les analyses physico-chimiques, la micro-méthode spectrophotométrie a été adoptée en utilisant le spectrophotomètre DR 5000 de Hach Lange. Le pH a été mesuré par le pHmètre de HQ40d de Hach Lange. Le Biogaz Check a été utilisé pour déterminer le composant de biogaz produit. On a utilisé une étuve et un four à moufle pour la détermination de la matière sèche et matière volatile des échantillons (figure IV-4).



Figure IV-4 : Photo des matériels utilisés pour les analyses physico-chimiques.

Le tableau IV-1 représente la précision de mesure pour chaque appareil utilisé.

Tableau IV-1 : Précision de mesure pour chaque appareil utilisé

Appareil utilisé	Précision sur les mesures
pHmètre HQ40d	$\pm 0,1$ unité pH
Spectrophotomètre DR 5000 de Hach Lange	Précision photométrique : 5 mAbs à 0,0 – 0,5 Abs 1% à 0,5 – 2,0 Abs
Analyseur Biogaz Check	$\pm 0,5$ %
Balance de précision	0,1 à 0,0001 g
Étuve	Stabilité : $\pm 0,25$ °C à 100°C Homogénéité : $\pm 0,25$ °C à 100°C
Four à moufle	± 1 °C pour la température sélectionnée

IV.B.1.c. Suivi du processus de la co-méthanisation

Le mode continu ou discontinu est appliqué selon la texture de substrat en entrée de la digestion anaérobie. Pour les mélanges des effluents liquides les prises des échantillons ne présentent pas de difficultés majeures par rapport au mélange de texture visqueuse voire pâteuse. Pour le cas du mélange à l'état solide ou visqueux, la dilution plus exactement la prise d'échantillon ne sera pas possible, donc il faut adopter le mode discontinu voire discontinu alimenté (on alimente le réacteur sans pouvoir prélever des échantillons en retour). Le suivi du processus c'est-à-dire, les analyses physico-chimiques se font à l'entrée et à la sortie.

IV.B.1.c.1 Homogénéisation du milieu réactionnel

L'homogénéisation du milieu réactionnel est assurée par la recirculation des effluents, qui a été assurée par une pompe pour le premier type de dispositif, pour une méthanisation des effluents liquides, et par un agitateur à hélice à faible rotation par minutes selon l'état physique du mélange (deuxième dispositif). Pour un milieu réactionnel à l'état visqueux ou liquide, le brassage se fait pendant 30 minutes et par fréquence d'une heure. Il n'est pas possible d'agiter le mélange à l'état solide (pâteux).

IV.B.1.c.2 Régime de température

Le régime mésophile est la température optimale pour les flores bactériennes de la digestion anaérobie. Cette température est comprise entre $37^{\circ}\text{C} \pm 1$. Le maintien en température constante du milieu réactionnel est assuré par le système bain marie.

IV.B.2. Co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse (mai 2009)

La première campagne expérimentale consiste à co-méthaniser des co-produits liquides. Le mélange de déchets liquides en entrée est composé de 70 % en volume total (12 L) du mélange en lisier de porc, 15% chacune en boues de STEP et en vinasse.

Cette campagne expérimentale a pour but de suivre l'évolution de la dégradation des matières organiques dans le mélange au cours du processus et éventuellement le suivi de la production journalière du biogaz durant le temps de rétention hydraulique. Elle a aussi fait l'objet de la caractérisation des effluents à co-méthaniser par l'intermédiaire des analyses des paramètres physico-chimiques.

Le processus de la co-méthanisation s'est déroulé en mode discontinu alimenté. Un volume égal à celui de l'échantillon prélevé est ajouté. Le volume du mélange reste toujours constant. Le principe adopté est le même pour un réacteur travaillant en mode continu à la seule différence sur les fréquences des prélèvements des échantillons.

Le lancement de la co-méthanisation de l'association du lisier de porc, de boues de STEP et de la vinasse s'est effectué le 18/05/09, la fermentation s'est déroulée pendant 15 jours. Les

déchets doivent tous subir une trempe (conservation à une température environ 5°C), avant de les introduire dans le digesteur afin d'interrompre le développement des bactéries contenues dans chaque type de déchets pendant leur stockage. Cette étape s'avère indispensable pour les déchets à fermenter à l'absence de l'air afin d'interrompre la dégradation de la matière organique par le microorganisme en température ambiante. L'effluent nécessaire pour la dilution doit être conservé à une température maximum de 4°C. Le réacteur est alimenté en charges organiques tous les jours pendant le temps de rétention hydraulique (TRH) : c'est le principe de la dilution. L'inoculation journalière s'est déroulée en même heure, et après chaque mesure de biogaz, si une sortie a déjà eu lieu. Un taux de dilution est adopté pour la quantité de l'inoculum à rajouter. Pour cette campagne, le taux de dilution a été fixé à 8% du volume total.

L'homogénéisation du milieu réactionnel est l'un des facteurs qui contribue au bon fonctionnement de la fermentation anaérobie. Elle est assurée par une pompe installée avec le dispositif. Le brassage s'est effectué par l'aspiration et le refoulement de l'effluent pendant environ une quinzaine de minutes et toutes les heures.

IV.B.2.a. Paramètres de suivi du processus

Le suivi du processus de co-méthanisation consiste à prélever des échantillons pour les analyses physico-chimiques, vérifier la température de travail du milieu réactionnel, et à mesurer la sortie journalière du biogaz (s'il y a déjà lieu). La méthode de déplacement liquide est adoptée pour mesurer la sortie journalière de biogaz. L'analyse du composant de biogaz a été faite lorsqu'on change de bonbonne de récupération de biogaz, en utilisant le kit nécessaire (Biogaz Check). Les composants du biogaz sont exprimés en fonction de chaque gaz qui le constitue (% en CH₄ et en CO₂, et H₂S en ppm). La fréquence d'analyse du composant de biogaz est moyenne entre une semaine et dix jours. Nous avons utilisé le biogaz Check, un appareil permettant de connaître la proportion en méthane CH₄ (en %), en dioxyde de carbone CO₂ (en %), et en H₂S (en ppm).

IV.B.2.a.1 Les analyses physico-chimiques

Des échantillons sont prélevés pendant la période de la fermentation pour être analysés en laboratoire. La fréquence de récupération de l'échantillon, se fait tous les jours pendant la première semaine de la fermentation. Pour les deux dernières semaines de fermentation, le prélèvement de l'échantillon se fait une fois par semaine. Au total, pour chaque expérimentation lancée, neuf analyses ont été prévues.

Le fait que de ne pas disposer des capteurs en ligne pour les analyses physico-chimiques, les échantillons sont stockés dans un congélateur avant d'être analysés. Les analyses en laboratoires ont été effectuées une fois par semaine. Ces analyses (fig. IV-5) nous ont permis de suivre l'évolution des paramètres biologiques, physico-chimiques de la co-digestion tels que la Demande Chimique en Oxygène (DCO, LCK 914), la Demande Biochimique en Oxygène en cinq jours (DBO₅, LCK 555), la concentration en Acide Gras Volatil (AGV, LCK 365), le Carbone Organique Total (COT, LCK 387), l'azote total (NT, LCK 338), les formes oxydées de l'azote

(nitrite, LCK 342, nitrate, LCK 340), l'ammonium (LCK 303). Le ratio C/N fait parti des paramètres importants de la digestion anaérobie, il contribue à la stabilisation du processus. Pour que le processus de la co-méthanisation soit stable, sa valeur doit se situer entre 20 et 30 (Zhang et al., 2008).



Figure IV-5 : Photos des analyses physico-chimiques : réactifs et échantillons.

Le suivi de l'évolution de ces paramètres a pour but d'assurer le bon fonctionnement du processus et permet d'éviter les risques d'inhibitions. L'ammonium fait parti des inhibiteurs potentiels de la digestion anaérobie, sa concentration ne doit pas dépasser de 4 g/L^{-1} (Hansen, 1998).

Ces paramètres sont déterminés par la micro-méthode spectrophotométrie (Hach Lange) en utilisant le spectrophotomètre DR 5000. Les détails sur les protocoles d'analyses sont donnés en **Annexe 1**.

Le potentiel hydrogène (pH) fait parti des suivis journaliers, sa valeur peut varier selon la phase de méthanisation. Par exemple pendant la phase d'acidogénèse, le pH peut descendre jusqu'à 4 ou encore moins. Une baisse de la valeur de pH est la conséquence de l'accumulation de l'AGV, pendant la phase acidogénèse. L'optimum pour le pH se situe entre 6,8 et 7,4.

IV.B.2.a.2 La Demande Chimique en Oxygène DCO

La DCO est un paramètre caractérisant les charges organiques contenues dans le digesteur. Elle permet aussi d'évaluer le rendement global du processus, c'est-à-dire le rendement de production du méthane pour la digestion des co-produits liquides. Dans le cas

général sa valeur doit diminuer au fil du temps, car le processus de la fermentation anaérobie consiste à réduire les polluants contenus sous la forme de DCO dans les déchets en le transformant en biogaz. La valeur initiale de la DCO doit être supérieure à celle qui est obtenue en sortie ($DCO_e > DCO_s$). Pour cette campagne expérimentale, on constate que la valeur de la DCO du mélange de lisier de porc, boues de STEP, et de vinasse, ainsi co-digérés a augmenté (37,042 à 84,856 g/L), pendant les 12 premiers jours de fermentations (figure IV-6). Vu que la production de biogaz s'est arrêtée à cette date, on peut déduire que la phase de la méthanogenèse a été inhibée par les surcharges organiques du milieu réactionnel (augmentation de la DCO et diminution en pH) ce qui explique l'évolution de la DCO. De plus un temps de digestion assez court ne nous permet pas de tirer une conclusion sur la dégradation de la DCO.

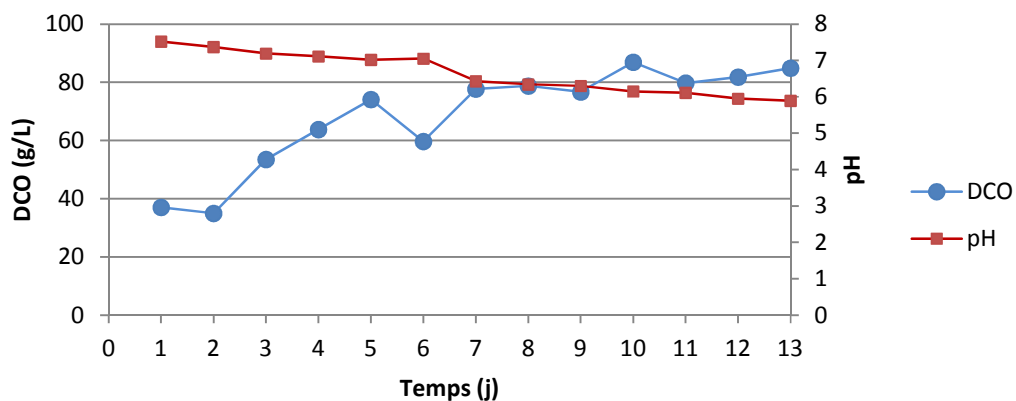


Figure IV-6 : Évolution de la DCO ainsi que le pH du milieu réactionnel de la co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse pendant 12 jours de fermentation.

IV.B.2.a.3 Les formes d'azote

L'augmentation brusque en ammonium (304 mg/L) pour le 7^{ième} jour et la chute de la valeur de l'azote total (7^{ième} jour) (382 mg/L) pour le 8^{ième} jour de fermentation (figure IV-7) sont dues au panne du réacteur (fuite au niveau de digesteur) entraînant une aération du milieu.

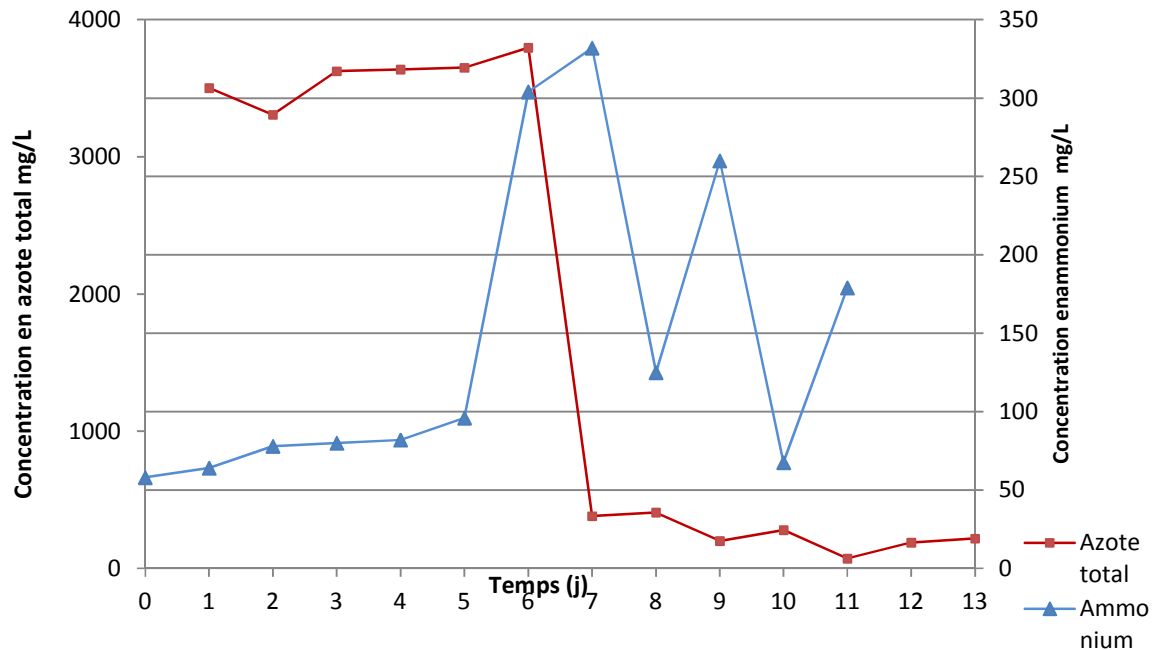


Figure IV-7 : Évolution de l'azote total et de l'ammonium du milieu réactionnel de la co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse pendant 12 jours de fermentation.

IV.B.2.a.4 Le biogaz

La première sortie du biogaz est enregistrée après environ trois jours de fermentation. Le volume d'eau récupérée a été de 102 ml. La meilleure sortie de biogaz obtenue a été enregistrée au 12^{ième} jour de fermentation (figure IV-8). La sortie maximale du biogaz est enregistrée avant l'arrêt du processus. Le volume recueilli a atteint environ 10 litres. L'arrêt de la production de biogaz traduit la mise à terme du processus de la co-méthanisation. L'arrêt précoce de la production de biogaz est un signe de dysfonctionnement du processus, ce que l'on a constaté pour le cas de cette campagne expérimentale.

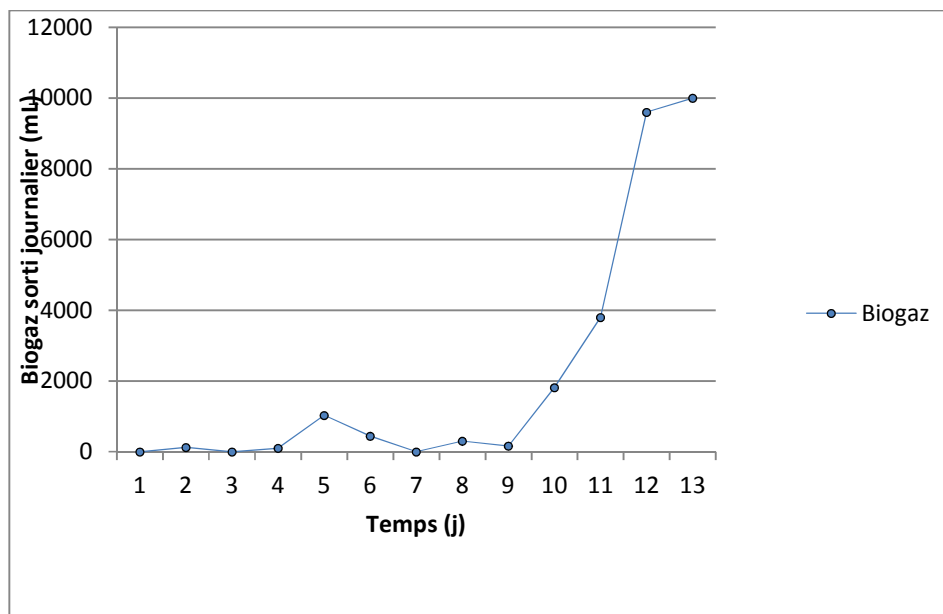


Figure IV-8 : Production journalière de biogaz pendant 12 jours de co-méthanisation du lisier de porc/boues de STEP/vinasse.

IV.B.3. Co-méthanisation de fumier de vache/lisier de porc/lisier de porc+vache/fumier de poule/restes de repas (avril –juin 2010)

IV.B.3.a. Préparation des co-produits solides

La deuxième expérimentation (lancée le 04 avril 2010) a concerné la co-méthanisation des déchets de fermes associés aux restes de repas. Ainsi, le mélange est composé de fumier de vache, fumier de poule, lisier de porc, lisier de porc+vache et reste de repas (figure IV-9). Leur proportion respective est de 37,5 ; 12,5 ; 18,75 ; 25, et 8,25% pour un volume total de 8 dm³ de co-produits.



Figure IV-9 : Photo des substrats initiaux utilisés pour la co-méthanisation des déjections animales associées aux restes de repas

Les déchets solides tels que le fumier de vache, le fumier de poule, et les restes de repas doivent subir des prétraitements avant d'être co-méthanisés. Le prétraitement de ces déchets consiste à réduire leur taille afin d'obtenir le maximum d'homogénéisation du mélange au cours du processus. Le mélange ainsi obtenu par l'association de ces quatre co-produits a une texture visqueuse voire pâteuse, ce qui a rendue l'agitation par recirculation de digestat par pompage du mélange de co-produits impossible. La fermentation s'est déroulée sous régime mésophile ($35 \pm 2^\circ\text{C}$), sous contrôle de température, et en mode discontinu.

IV.B.3.b. Suivi du processus de la co-méthanisation de fumier de vache/lisier de porc/lisier de porc+vache/ fumier de poule/restes de repas

IV.B.3.c. Les paramètres physico-chimiques

Pour cette campagne expérimentale, les principaux objectifs ont été de suivre la production de biogaz en fonction de l'évolution de l'AGV, de la DCO ainsi que les formes d'azote du milieu réactionnel, la caractérisation physico-chimique des mono-substrats, et la détermination du potentiel méthanogène du mélange.

La détermination de la DCO des échantillons solides (visqueux, pâteux) par la micro-méthode spectrophotométrie est assez délicate compte tenu de la valeur limite de l'absorbance du spectrophotomètre. Les échantillons ont été dilués de 10 à 100 fois selon leur origine. Ensuite l'échantillon dilué va subir une séparation de phase par centrifugation afin de résoudre le problème de l'absorbance du spectrophotomètre. La mesure de la DCO sera effectuée sur le surnageant obtenu à la fin de la séparation de phases des échantillons. Seule la fraction soluble

de la DCO pourra être mesurée par la méthode de spectrophotométrie, d'autant plus que les protocoles d'analyses qui ont été proposés par cette méthode ont été conçus pour l'analyse des eaux usées.

Les valeurs des paramètres physico-chimiques d'un échantillon de mélange en entrée c'est-à-dire après la phase aérobie, et en sortie de la co-méthanisation sont regroupées dans le tableau IV-2. La concentration en sortie (arrêt de production du méthane), en AGV est plus grande que celle enregistrée en entrée. Ces valeurs peuvent traduire une accumulation importante d'AGVs au cours de la phase d'acidogenèse et pourrait être la cause de l'arrêt de la production de biogaz.

Tableau IV-2 : Analyses physico-chimiques des échantillons en entrée et en sortie de la co-méthanisation de fumier de bovin/lisier de porc/ lisier de porc+ vache/ fumier de poules/restes de repas.

Élément mesuré	Mesure : entrée	Mesure : sortie
AGV	7920 mg/kg de mélange	12275 mg/kg de mélange
COT	21300 mg/kg de mélange	Pas de valeurs disponibles
Nitrite	11,94 mg/kg de mélange	30,15 mg/kg de mélange
Nitrate		620 mg/kg de mélange
Azote total	3120 mg/kg de mélange	760 mg/kg de mélange
DCO	85200 mg/kg de mélange	63500 mg/kg de mélange

La valeur du rapport C/N du mélange en entrée enregistrée a été de 15%. Le mélange a connu sept jours de phase aérobie avant d'être mis en condition anaérobie, ce qui a permis la diminution de l'azote compris dans le mélange, mais qui a également entraîné une première décomposition du carbone.

IV.B.3.d. Production de biogaz

Malgré l'utilisation du nouveau système d'homogénéisation du mélange (agitateur à hélice) dans le digesteur, le processus a été interrompu pendant 7 jours à cause d'une panne au niveau de l'agitateur. Pourtant on a pu enregistrer 56 litres de biogaz pendant la durée de la fermentation. La première sortie de biogaz a été enregistrée pour le 03 mai (figure IV-10). Toutefois, la faible teneur en méthane, 14% seulement du volume total du biogaz recueilli est peut être expliquée par la phase aérobie que le milieu réactionnel a subi. La production de méthane est concentrée dans les trois premières semaines. Ensuite, le biogaz produit dispose d'une concentration de plus en plus élevée en H₂S. En outre, le rendement de 14% est relativement faible par rapport à ce qui est attendu dans la littérature.

Certains aspects de l'expérimentation peuvent expliquer ce résultat : les lisiers utilisés ont connu un temps de rétention conséquent dans la cuve aérobie.

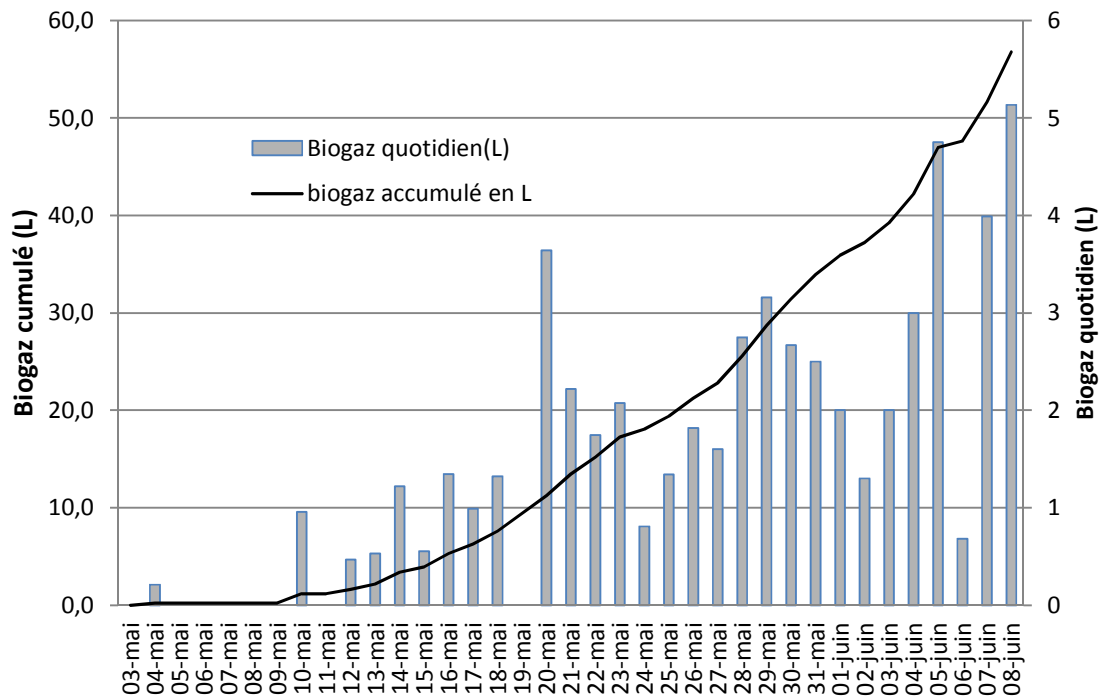


Figure IV-10 : Évolution de la production de biogaz cumulé et biogaz quotidien en fonction du temps de séjour.

IV.B.4. Co-méthanisation de fumier de vache, lisier de porc et lisier de vache (20-01 au 02-04-2011).

IV.B.4.a. Collecte et préparations des déchets

Le mode de collecte des déchets utilisés pour cette série d'expérimentation diffère des deux précédentes expérimentations. Le fumier de vache est considéré comme étant frais. Il en est de même pour le lisier de porc et le lisier de vache (effluent non congelé). L'éventuelle méthode de trempe, appliquée pour le lancement d'un processus de la digestion anaérobie n'a pas été appliquée. Les déchets ont été collectés le même jour du lancement de l'expérimentation.

Le mélange utilisé en entrée (20-01-2011) de cette campagne expérimentale est composé de fumier de vache (4 kg) et du lisier de porc (4 L). Le mélange en entrée est de texture pâteuse, un ajout de 3,5 litres de lisier de vache a été nécessaire, trois jours plus tard du lancement du processus. Le but est de pouvoir liquéfier le mélange pour favoriser les conditions de travail des microorganismes.

IV.B.4.b. **Environnement de travail du processus : suivi de température**

Le digesteur a fonctionné à température ambiante pendant 15 jours (20-01 au 03-02). Aucune sortie de biogaz n'a été enregistrée pendant les 15 premiers jours de digestion. À partir du 04 février, un régime thermophile (autour de 52°C) a été adopté pour accélérer le temps de digestion, sauf pour le cas de quelques jours où l'on a rencontré des problèmes de chauffage du digesteur. Le suivi de l'évolution de la température a été effectué entre 8h du matin et 19h du soir. La température du milieu réactionnel a été prélevée toute les heures (tableau IV-3).

Tableau IV-3 : Suivi de la température de fonctionnement du digesteur

Période	Mode de fonctionnement
20-01 au 03-02	Température ambiante
04-02	52,8 °C (13h30 à 19h)
05-02 à 08-02	Température ambiante (24°C en moyenne)
09-02	Varie entre 51,7 et 61,1 °C (8h à 19h)
10-02	Surchauffe du digesteur : arrêt du chauffage
11-02 à 14-02	Température ambiante
du 15-02 au 23-02	Régime thermophile (autour de 52°C)

IV.B.4.c. **Évolution des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel**

Le prélèvement des échantillons pour les analyses n'a pas été possible pendant la période de démarrage (20-01 au 24-02) de la co-digestion anaérobie, à cause de l'état physique du mélange (texture pâteuse). Après environ un mois de digestion, le pH du milieu réactionnel est autour de la neutralité (7,6) (tableau IV-4), ce qui est l'avantage de l'utilisation du lisier de porc et du lisier de vache (pH basique).

Tableau IV-4 : Évolution des valeurs des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel

Paramètres analysés	Échantillons du 24-02	Échantillons du 02-04	Unité
DCO	10200	114000	mg/kg
AGV	1736	8380	mg/kg

NT	Pas de valeur disponible	Pas de valeur disponible	
NH ₄ -N	286	60	mg/kg
NO ₃ -N	26,8	294	mg/kg
COT	1250	14780	mg/kg
pH	7,6	8,04	

Les valeurs de la DCO en sortie est supérieure à celle de l'entrée, il en est de même pour les AGVs. Ces remarques ont été déjà observées pour le cas des deux précédentes séries de co-digestion. On peut en déduire que, afin d'obtenir un abattement de la DCO, un temps de digestion assez conséquent doit être considéré. La faible proportion en méthane dans le biogaz sorti peut être expliquée par un début de la phase de la méthanogenèse compte tenu de l'évolution de la concentration en AGVs durant la fermentation.

IV.B.4.d. Suivi de la production de biogaz

Aucune production de biogaz n'a été enregistrée à partir du 20 janvier (jour du lancement du processus) jusqu'au 24 février. Cette période pourrait être assimilée à la phase d'hydrolyse (la phase la plus lente, pour le cas de la co-digestion anaérobie des mélanges composés de fumier de vache). La première sortie de biogaz a été enregistrée le 28 février, avec une proportion en méthane de l'ordre de 24% (fig. IV-11). Cette faible proportion en méthane pourrait traduire le début de la phase de la méthanogenèse.

La proportion de 68,3% de méthane a été enregistrée entre le 18 et le 26 mars (fig. IV-11). Les caractéristiques des substrats entrants (*cf* IV.B.5.a), ainsi que le mode de température adopté durant le premier mois de la fermentation, pourraient être l'explication de l'amélioration de la qualité du biogaz accueilli. Le régime thermophile adopté pour la phase d'hydrolyse évoqué dans la littérature améliore le rendement du digesteur (Veeken et Mamelers, 1999; El-Mashad et al., 2004). Une baisse de la proportion (46,6%) en méthane composant le biogaz cumulé est constatée pour la période de 27 mars au 02 avril (fig. IV-11). Cette baisse de la qualité de biogaz accumulé pourrait être expliquée par un début d'épuisement des biomasses dans le digesteur, étant donné que le mode de digestion adopté est le mode discontinu. En moyenne, la proportion en méthane cumulé pendant la période de digestion atteint 46,3%. Le facteur temps nous a obligé à arrêter le processus de la co-digestion malgré la production de biogaz.

Notons que la composition du biogaz (proportions en CH₄, en CO₂ et en H₂S) a été analysée sur des sorties cumulées de biogaz, dans la bonbonne de récupération de biogaz. Les analyses de biogaz ont été effectuées après changement de la bonbonne de récupération de biogaz. Le biogaz cumulé dans la première bonbonne a été composé de 24 % de CH₄, 23% de CO₂, 52% d'autres gaz qui ne sont pas identifiables par l'appareil (BAL) et de 183ppm en H₂S. Pour le cas de la deuxième et la troisième bonbonne, le biogaz cumulé est composé

respectivement de 63,8%, et 46,6% en CH_4 , 25% et 23% en CO_2 , de 10% et 25,3% de BAL et de proportion non détectable en H_2S .

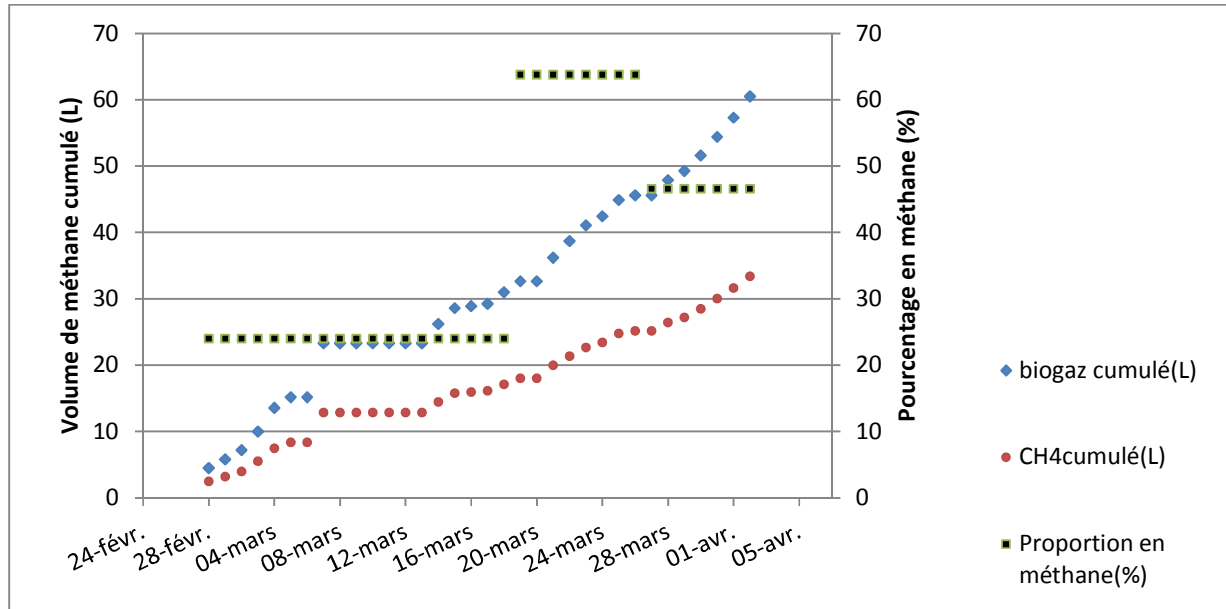


Figure IV-11 : Production du biogaz et du méthane cumulé de la co-méthanisation de fumier de vache, du lisier de porc et du lisier de vache.

IV.C SYNTHÈSE SUR LES TROIS SÉRIES D'EXPERIMENTATIONS

Des pannes techniques du dispositif expérimental ont été observées pendant les deux séries de la campagne d'expérimentations. Le dispositif expérimental a été conçu initialement pour traiter des effluents liquides, ce qui a rendu l'homogénéisation par la pompe de recirculation des effluents liquides du mélange impossible. Le milieu réactionnel a connu une phase aérobie, le temps qu'une solution soit apportée (3 jours pour la première expérimentation et 7 jours pour la deuxième).

Toutefois, le volume total de biogaz cumulé par la co-méthanisation par le mélange de fumier de vache, fumier de poules, lisier de porc, lisier de porc+vache, et restes de repas est assez intéressant. Malgré les 56 litres de biogaz recueillis, le biogaz est très pauvre en proportion en méthane (14% seulement) ce qui est très faible par rapport à ce qui est proposé dans la littérature et d'autant plus inintéressant sur le plan industriel.

Pour le cas de la 3^{ème} série de co-méthanisation, le milieu réactionnel a travaillé sous deux régimes de température différents (température ambiante et régime thermophile)

pendant le démarrage du réacteur. Le choix de travailler à température ambiante n'a pas été volontaire. Nous avons rencontré des problèmes de chauffage du digesteur tout au début du processus. Pour accélérer la phase d'hydrolyse, nous avons adopté le mode thermophile. Ce choix a été bénéfique pour la production de méthane. Une proportion en méthane de l'ordre de 68,3% a été enregistrée entre la période de 18 au 26 mars. Une amélioration de proportion en méthane a été observée par rapport aux deux précédentes séries d'expérimentations.

Afin d'améliorer le rendement en méthane de la co-méthanisation de mélange des co-produits on fait appel à un outil statistique. Le paragraphe suivant décrira toutes les démarches effectuées.

IV.D DEFINITION DE LA LOI DE MELANGE DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES

On a vu dans les trois premières séries d'expérimentations précédentes que les quantités de chaque composant du mélange ont été choisies en fonction de la texture du mélange (état visqueux) ainsi que le gisement des déchets à l'EPLFPA de Saint Joseph, La Réunion. Les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants vis à vis du rendement de méthane (en moyenne 14% du biogaz produit). Une proportion en méthane de l'ordre de 46% en moyenne a été obtenue par la co-méthanisation de fumier et des lisiers. Ce résultat est obtenu pour un temps de digestion d'environ 3 mois. Afin d'améliorer le rendement de méthane, et d'accélérer le temps de la digestion, on a fait appel à la méthode de plan d'expérience, plus exactement le plan de mélange pour définir les proportions optimales pour chaque composant du mélange. Le plan de mélange nous a permis de définir la loi de mélange de co-produits solides et liquides. La loi de mélange ainsi définie sera utilisée pour les tests de potentiel méthanogène de mélange de co-produits. L'utilisation du plan de mélange fait appel à 10 étapes de calculs exposées précédemment dans le chapitre III : définition des facteurs et les contraintes sur les bornes, sélection de l'objectif de l'expérimentation ainsi que le modèle mathématique utilisé, sélection des points candidats, définition du domaine expérimental, réalisation du plan d'expérience, analyses des données et évaluations du modèle, et l'utilisation du modèle.

IV.D.1. Co-méthanisation du fumier de vache, lisier de porc et restes de repas

IV.D.1.a. Choix des facteurs et du domaine expérimental du mélange

D'après des études bibliographiques (Moletta, 2008 ; Ashekuzamman et Poulsen, 2011) en amont des tests de BMP, et les résultats de la typologie des déchets obtenus par les précédents paragraphes, ainsi que les paramètres inhibiteurs de chaque composant de mélange, les proportions de chaque composant du mélange devrait être limitées. Le fumier de vache est riche en cellulose, sa dégradation est difficilement assimilée par les microorganismes. Le lisier de porc est connu par sa basicité, son utilisation comme co-substrat, permet d'ajuster le pH du milieu réactionnel autour de la neutralité. Les restes de repas a été choisi par son pouvoir

méthanogène, afin d'améliorer le rendement en méthane de la co-méthanisation de mélange de fumier vache et du lisier de porc. Sachant que pour un mélange, la somme des proportions des déchets qui le compose doit être égale à 1 ou 100%. De plus, le but de cette campagne expérimentale étant de co-méthaniser des mélanges de déchets composés par le fumier de vache, lisier de porc, et restes de repas, en fonction de leurs textures (liquide, visqueuse, pâteuse, voire solide).

IV.D.1.a.1 Domaine de variation de chaque composant du mélange

Les valeurs limites minimales et maximales sur les proportions (tableau IV-4), pour chaque mélange sont définies comme suit :

- Le fumier de vache est considéré comme le composant principal du mélange, car le but de l'expérimentation est de méthaniser les déjections animales avec la proportion de fumier de vache majoritaire : $0,10 \leq x_1 \leq 0,70$;
- Dans le cas du lisier de porc, le choix s'est fait en fonction de son pouvoir alcalin (pH basique), et de la quantité disponible sur le site : $0,10 \leq x_2 \leq 0,70$;
- L'apport de nourriture est faible, d'où la raison pour laquelle, la proportion x_3 est inférieure aux autres proportions : $0,02 \leq x_3 \leq 0,10$.

Ce dernier composant ne concerne pas des déjections animales, mais des biodéchets. L'association de ce type de déchet avec les déjections animales a pour but d'améliorer la qualité de la production de biogaz sorti via le rendement en méthane. Les déchets riches en matières grasses donnent des bonnes qualités en méthane d'où le choix des déchets organiques (restes des repas). Sa proportion doit être très minime par rapport à la quantité du mélange total afin d'éviter le risque d'inhibition du processus par accumulation des substrats facilement biodégradables tels que les AGVs.

IV.D.1.b. Domaine expérimental

Compte tenu des contraintes sur les bornes de composant du mélange, il faut vérifier si le domaine expérimental défini par ces contraintes existe et quelle est sa nature? En effet, nous calculons les valeurs de R_a , R_b , R_i et R_p , qui correspondent aux mesures linéaires permettant de savoir si le domaine expérimental est un Simplex ou non.

IV.D.1.b.1 Calcul des mesures linéaires R_a , R_b , R_i et R_p

En effet,

$$R_a = 1 - \sum a_i = 0,78$$

$$R_b = \sum b_i - 1 = 0,5$$

$$R_i = b_i - a_i;$$

$R_1 = 0,60$; $R_2 = 0,60$; $R_3 = 0,08$.

$R_p = \min (R_a, R_b) = 0,5$; et toutes les mesures de R_i ne sont pas égales à R_p , d'où le domaine expérimental n'est pas un Simplex.

D'après ces calculs, on peut conclure que le domaine expérimental existe mais ce n'est pas du Simplex, donc le modèle de Scheffé ne peut pas s'appliquer. Pour définir les points candidats (théoriquement), le calcul de nombre de sommets N permet de définir la nature géométrique du domaine expérimental (Matthieu et Phan-Tan-Luu, 1986).

Les contraintes appliquées sur chaque borne inférieure et supérieure de fumier de vache, de lisier de porc, et des restes de repas délimitent le domaine expérimental des 13 mélanges proposés par la matrice d'expériences (figure IV-12) (Minitab 15). Le domaine expérimental est délimité par le trait vert.

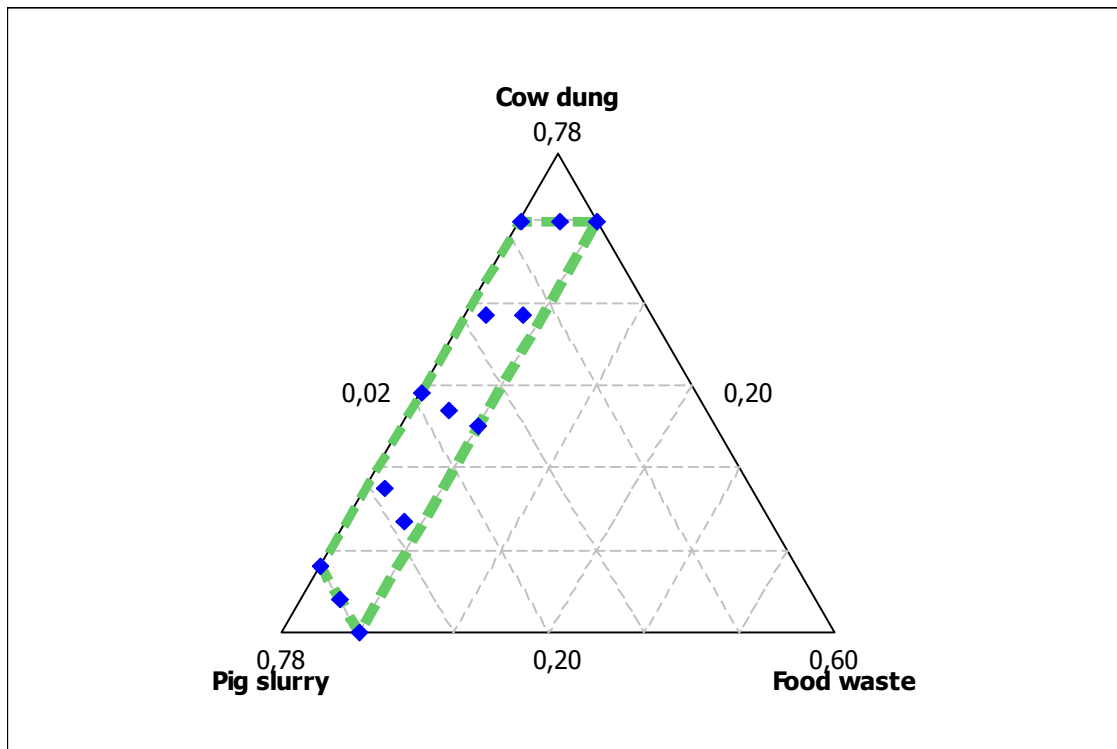


Figure IV-12 : Domaine expérimental des 13 mélanges délimité par les bornes inférieures et supérieures de chaque composant. Le trait en interrompu délimite le domaine expérimental, les carrés sont les 13 points expérimentaux obtenus par le logiciel Minitab 15.

x_1 = fumier de vache (cow dung) ; x_2 = lisier de porc (pig slurry) ; x_3 = restes de repas (food waste).

IV.D.1.c. **Les points candidats**

Dans la suite des calculs, on a fait appel à un logiciel de statistique de plan d'expériences Minitab (Minitab 15) pour la détermination des matrices d'expériences.

Le nombre des points candidats dépend du nombre de composant de mélange et le degré du modèle de surface de réponse. Pour un mélange à trois composants avec un modèle quadratique, le nombre minimal d'expériences à tester doit être égal au nombre de termes du modèle postulé qui est égal à six (6), et sept (7) pour un modèle cubique (spécial cubique). Ce nombre est optimisé par le critère de D-optimal. Le choix de nombre d'essais à réaliser dépend fortement des matériels et du temps que nous avons disposé pour la campagne expérimentale. Pour le cas de mélange à 3 composants, le nombre d'essais est encore réalisable. Ainsi la collaboration avec des équipes de recherches de Danemark nous a permis de réaliser tous les 13 mélanges proposés par la matrice d'expériences dans le but de tester les pouvoirs méthanogènes des 13 mélanges.

Les 13 points candidats obtenus par l'outil Minitab sont dressés dans tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Points candidats et matrice d'expérimentations du plan de mélange pour 3 composants

	Matrice d'expériences Proportion (%)			Matrices d'expérimentations (Quantité (g) pour 50 g de mélange)		
Désignation	CD	PM	FW	CD	PM	FW
1	0,7000	0,2800	0,02	35	14	1
2	0,2000	0,7000	0,1	10	35	5
3	0,4500	0,4500	0,1	22,5	22,5	5
4	0,3350	0,5850	0,08	16,75	29,25	4
5	0,5850	0,3750	0,04	29,25	18,75	2
6	0,7000	0,2000	0,1	35	10	5
7	0,2800	0,7000	0,02	14	35	1
8	0,4900	0,4900	0,02	24,5	24,5	1
9	0,3750	0,5850	0,04	18,75	29,25	2
10	0,2400	0,7000	0,06	12	35	3
11	0,7000	0,2400	0,06	35	12	3
12	0,5850	0,3350	0,08	29,25	16,75	4
13	0,4700	0,4700	0,06	23,5	23,5	3

Les valeurs dans le tableau de la matrice d'expériences représentent les proportions en % du volume total de co-produits à co-méthaniser. Le plan d'expérimentations est obtenu en remplaçant les proportions des composants par des quantités en masse ou en volume des co-produits selon leur état physique.

IV.D.1.d. Choix des réponses expérimentales :

Plusieurs réponses individuelles peuvent être associées aux réponses expérimentales. Il s'agit des suivis des paramètres présentant des risques d'inhibitions tels que les concentrations en acides gras volatils, en ammonium ainsi que la valeur du pH du milieu réactionnel.

Dans notre cas, les réponses expérimentales sont les volumes de biogaz produits durant le temps de la co-méthanisation ainsi que la dégradation des matières organiques (sous forme de matière sèche, matière volatile). Cette dégradation peut aussi s'exprimer sous forme de potentiel méthanogène c'est-à-dire le volume de biogaz (méthane) produit en fonction du taux de dégradation de MV des co-produits.

IV.D.1.d.1 Test de potentiel méthanogène

Le test BMP est équivalent à la détermination de la biodégradabilité des différents déchets en milieu anaérobie, sur un même inoculum. Le principe du test BMP consiste à déterminer la production maximale de méthane d'une (co) – méthanisation des déchets, pendant un temps de digestion compris entre 15 et 50 jours.

Dans notre cas d'étude, nous avons opté à faire des tests BMP sur un mélange de déchets composés de fumier de vache, lisier de porc, et restes de repas.

IV.D.2. Réalisation du plan de mélange de l'association du fumier de vache, du lisier de porc, et de restes de repas

IV.D.2.a. Caractéristiques de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas

Les caractéristiques du fumier et du lisier dépendent tous premièrement de l'alimentation des bétails, ainsi que de leur collecte (déjections fraîches ou stockées). Il en est de même pour les restes de repas ; la composition dépend du mode d'alimentation des habitants du lieu définit. Les restes de repas sont composés environ de 30% en pain, 30% en riz et pâtes, 30% en légumes, et 10% en viande et ou poisson (tableau. IV-6) pour les tests effectués.

Tableau IV-6 : Caractéristiques du fumier de vache, du lisier de porc, et de restes de repas

Paramètres	Fumier de vache	Lisier de porc	Restes de repas
MS (%)	25,5	0,86	34,7

MV (%)	60,3	57,1	91,6
pH	7,3	7,95	4,6
DCO (mg/g)	58,6	0,096	287
NH ₃ /NH ₄ ⁺ -N (mg/g)	22,3	0,024	0,00922
AGVs (mg/g)	1,72	1,86	8,87
COT (mg/g)	850	1,79	35,7
Azote total (mg/g)	28	3,3	15
C/N	28	3,3	15

IV.D.2.b. Méthanisation des mono-substrats (fumier de vache, lisier de porc et restes de repas)

Le premier résultat du plan de mélange est constitué par le potentiel méthanogène de chaque composant de mélange c'est-à-dire le volume de biogaz issu de la méthanisation en fonction de la dégradation des matières sèches et matières volatiles de chaque substrat.

La figure IV-13 démontre bien que parmi les 3 composants de mélange, les restes de repas ont le meilleur potentiel méthanogène.

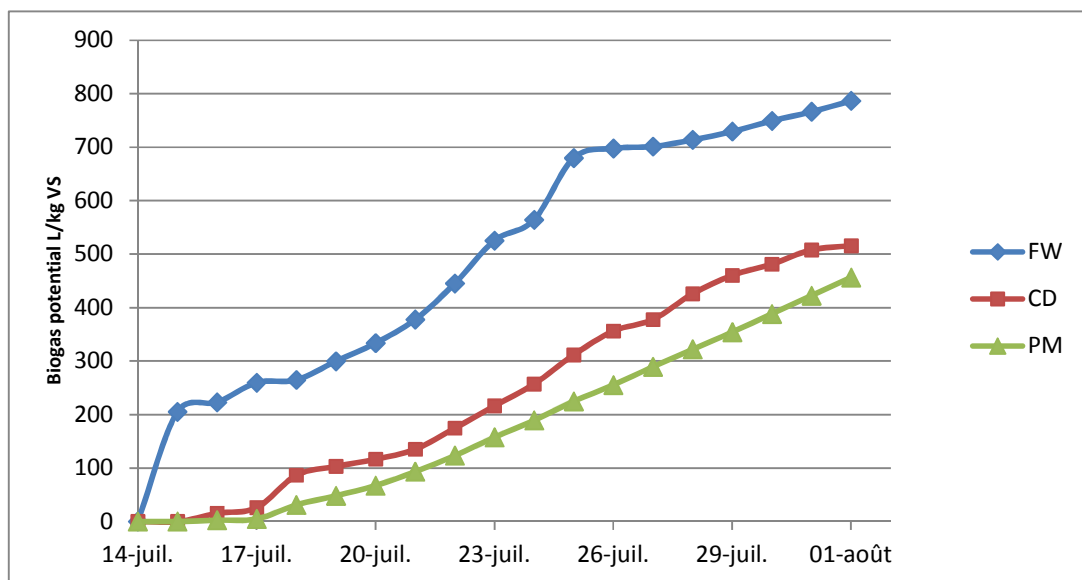


Figure IV-13 : Biogaz cumulé de la méthanisation de chaque mono-substrat (fumier de vache (CD), lisier de porc (PM), et restes de repas (FW))

IV.D.2.c. Co-méthanisation des 13 mélanges

La réalisation des expérimentations des 13 mélanges obtenus par le plan de mélange nous a permis de mesurer leurs potentiels méthane et leurs potentiels biogaz en fonction de la MV de chaque mélange pendant 31 jours de fermentation (tableau IV-7). Les résultats ont toutefois été considérés comme valables sur 21 jours, après soustraction du potentiel méthane et biogaz de l'inoculum utilisé (boues de station d'épuration). Ce tableau nous démontre que les potentiels méthanogènes et les potentiels biogaz des 13 mélanges dépendent directement de la quantité en MV ainsi que le ratio MV/MS de chaque mélange.

Les meilleurs potentiels méthane et biogaz ont été enregistrés pour le mélange n°2 disposant une valeur de MV/MS de l'ordre de 74% parmi les 13 mélanges proposés. Par contre, les mélanges qui présentent une forte proportion en fumier de vache 70%, ont de faible potentiel biogaz et méthane (le cas des mélanges n°1, n°6, et n°11). Ces trois mélanges présentent une forte quantité en MV, un ratio MV/MS autour de 65%. Une quantité de MV comprise entre 0,50 et 0,70 g s'avère optimale pour la méthanisation des mélanges de co-produits solides et liquides.

Tableau IV-7 : Potentiel méthane et potentiel biogaz des 13 mélanges en fonction de MV et le taux de dégradation de MV par rapport au MS

Design n°	Potentiel méthane (L_{CH_4}/kg_{MV})	Potentiel biogaz (L_{biogaz}/kg_{MV})	MV (g)	MS (%)	MV/MS (%)
1	215,723964	342,367196	1,185853	18,75	62,89
2	319,760656	532,349427	0,690978	9,16	74,86
3	240,816903	422,851468	1,092798	15,31	71,76
4	258,289502	428,612449	0,836948	11,81	72,64
5	209,369925	334,751903	1,093098	16,60	65,24
6	203,839012	358,863731	1,422857	21,46	66,31
7	276,717066	422,307159	0,540549	8,43	63,08
8	234,553479	366,698866	0,88399	13,41	63,40
9	242,194078	395,841446	0,769938	11,44	70,09
10	268,197321	451,721919	0,600852	8,80	68,08
11	212,11458	364,565268	1,312611	20,11	66,87
12	219,661699	375,965327	1,191275	17,91	66,38
13	240,989817	398,858291	0,988013	14,45	65,42

IV.D.2.d. Lois définissant les potentiels méthane et biogaz des mélanges sélectionnés

IV.D.2.d.1 Modèles prédictifs de potentiel méthane et potentiel biogaz non linéaire (PLS non linéaire)

A partir des potentiels méthane et biogaz des 13 mélanges obtenus par les expérimentations (co-méthanisation des 13 mélanges de fumier de vache, lisier de porc et restes de repas), nous voulons proposer une loi (selon les démarches de la méthodologie de plan de mélange) définissant ces potentiels méthanogènes et biogaz. Un modèle canonique de degré 2 a été proposé a priori pour déterminer les nombres de mélanges optimaux à réaliser. Sachant que pour un plan de mélange, les composants du mélange sont reliés par la contrainte fondamentale ($\sum x_i = 1$).

Nous avons fait appel à la méthode de régression PLS pour définir cette loi de mélange.

$$B_k = \beta_0 + \beta_1(CD) + \beta_2(PM) + \beta_3(FW) + \beta_4(MV) + \beta_{12}(CD*PM) + \beta_{13}(CD*FW) + \beta_{23}(PM*FW) \quad (IV-1)$$

β_k désigne le potentiel méthane ($k=m$) ou biogaz ($k=b$) des mélanges,

β_i et β_{ij} sont les coefficients du modèle obtenus par la régression PLS et qui sont groupés dans le tableau IV-8 pour la loi définissant les potentiels biogaz et méthane.

Tableau IV-8 : Valeurs des coefficients des modèles prédictifs des potentiels méthane et biogaz des mélanges.

Paramètres	Loi de prédiction de potentiel méthane k=m, pour le méthane	Loi de prédiction de potentiel biogaz k=b, pour le biogaz
β_0	210,51	350,31
β_1	-289,31	-517,71
β_2	13,13	-8,84
β_3	-98,78	-154,19
β_4	271,97	462,03
B_{12}	-29,11	-50,74
B_{13}	-44,19	-47,90
B_{23}	-42,67	-43,03

Les valeurs de R^2 nous démontrent une meilleure qualité de prédiction de potentiel méthane et biogaz. Cette qualité de prédiction est confirmée par les figures (figure IV-14a et IV-14b) illustrant les potentiels biogaz/méthane des mélanges obtenus par la régression PLS et leurs valeurs mesurées expérimentalement. Les potentiels méthane/biogaz sont expliqués par la quantité en matière volatile de chaque mélange.

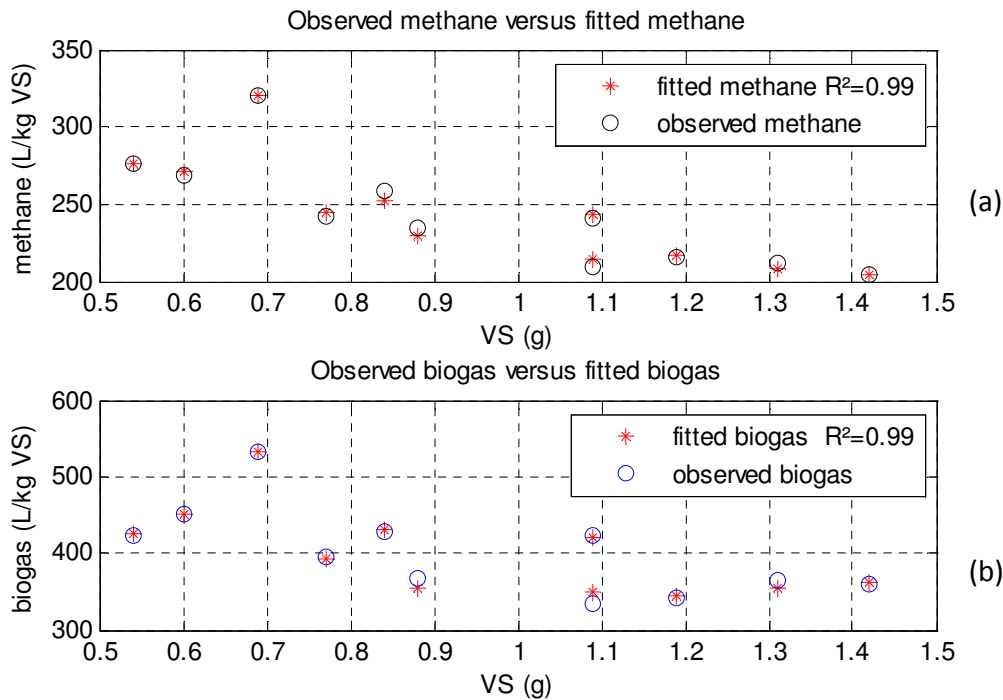


Figure IV-14 : Comparaison des potentiels méthanes (a) et potentiels biogaz des mélanges (b) obtenus par les modèles prédictifs des deux potentiels, ainsi que les valeurs mesurées en fonction de leurs matières volatiles.

IV.D.2.d.2 Validation des modèles de prédiction de potentiels méthane et biogaz (modèle non linéaire)

✓ Test sur un sous ensemble de coefficients

Le test sur un sous ensemble des coefficients des modèles prédictifs de potentiel méthane et potentiel biogaz des 11 premiers mélanges permet de déterminer la réduction ou non du nombre de termes de ces modèles. Ce test fait appel au test de Fisher (tableau IV-9).

Tableau IV-9 : Test statistique de Fisher

Méthane	$R^2 = 0,9876$	$F = -0,5714$	$S0-S1 = -32,6712$	S0-S1 = faible
Biogaz	$R^2 = 0,9851$	$F = -0,5714$	$S0-S1 = -125,6932$	S0-S1 = faible

✓ Pourcentage de la variance de potentiel méthane et biogaz en fonction du nombre de composant de la régression PLS

Les figures IV-15 et IV-16 illustrent les variances de potentiel méthane et biogaz en fonction des nombres de coefficients PLS considérés. On observe que pour un seul composant (c-à-d un seul pur substrat), la variance des deux potentiels ne peut pas être expliquée par un seul composant du mélange (un seul coefficient du modèle postulé), ce cas étant impossible compte tenu de la contrainte fondamentale posée entre les 3 substrats. La variance des deux potentiels est moins importante à partir de certain nombre de coefficients de PLS pris en compte. Pour les deux cas de figures, à partir de 3 composants (3 coefficients des modèles prédictifs postulés), la variance de potentiel méthane et biogaz est faible.

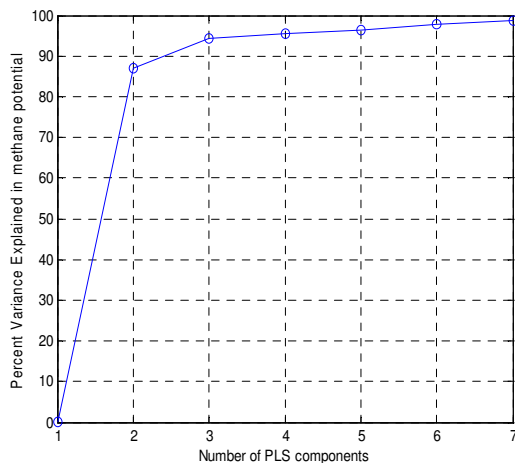


Figure IV-15 : Pourcentage de la variance de potentiel méthane (modèle non linéaire)

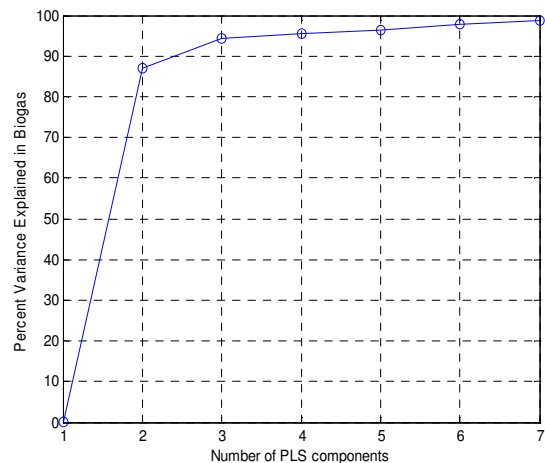


Figure IV-16 : Pourcentage de variance de potentiel biogaz (modèle non linéaire)

Le test de Fisher nous a permis de conclure que, les modèles prédictifs postulés pourraient être encore réduits malgré la qualité des modèles. Ceci nous amène à ne prendre en compte que les 3 purs composants du mélange c'est-à-dire le fumier de vache, le lisier de porc et les restes de repas avec la teneur en MV.

IV.D.2.d.3 Modèles prédictifs de potentiel méthane et potentiel biogaz linéaire (PLS linéaire)

Dans tout problème de modélisation, il est toujours nécessaire de travailler avec un modèle linéaire si les conditions le permettent. Vu dans le précédent paragraphe (selon le test de Fisher) qu'il est encore possible de réduire le nombre de composants de PLS ce qui nous a motivé à trouver une relation linéaire entre les composants. Les nouveaux modèles prédictifs des potentiels méthane et biogaz sont des modèles linéaires (modèle exempte des termes interactions entre composants. La loi définissant les deux potentiels est exprimée comme suit :

$$\beta_k = \beta_0 + \beta_1(CD) + \beta_2(PM) + \beta_3(FW) + \beta_4(MV) \quad (IV-2)$$

Les valeurs des coefficients β_i de ces modèles sont dressées dans le tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Valeurs des coefficients des modèles prédictifs des potentiels méthane et biogaz de mélange

Paramètres	Loi de prédiction de potentiel méthane k=1, pour le méthane	Loi de prédiction de potentiel biogaz k=2, pour le biogaz
β_0	239,51	396,12
β_1	1,95	16,65
β_2	-20,35	-27,52
β_3	12,51	41,03
β_4	-49,48	-85,26

La qualité des deux modèles prédictifs de potentiel méthane et biogaz a diminué (R^2 méthane : 0,9640 et R^2 biogaz : 0,9595 par rapport aux deux modèles non linéaires. 96% de potentiel méthane et de potentiel biogaz sont reproduits par ces deux nouvelles lois de mélange. (figures IV-17a et IV-17b).

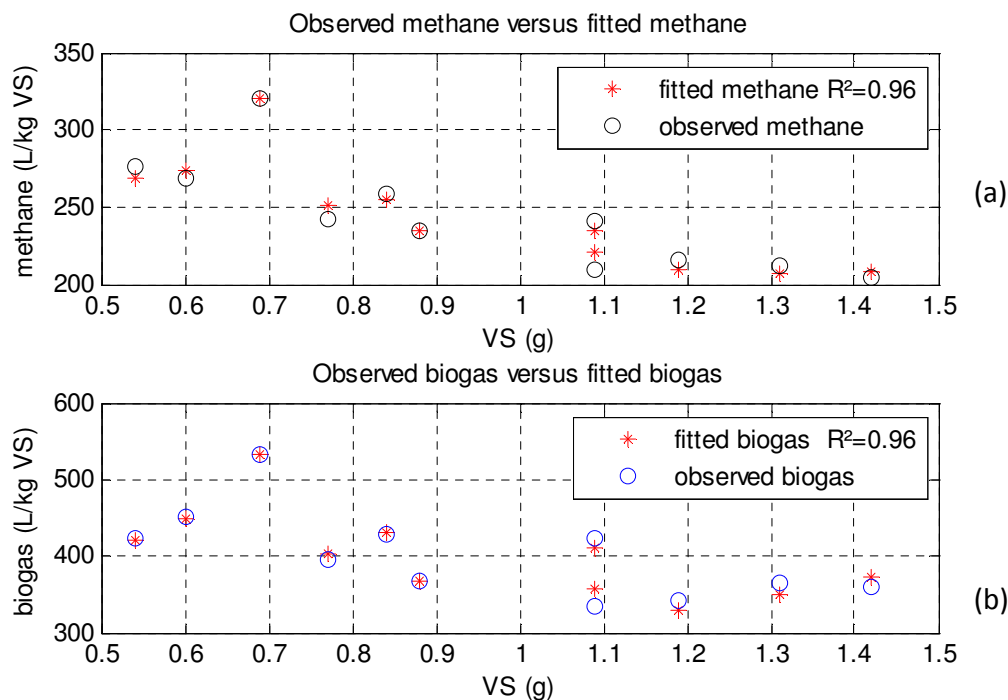


Figure IV-17 : Comparaison des potentiels méthanes (a) et potentiels biogaz des mélanges (b) obtenus par les modèles prédictifs des deux potentiels, ainsi que les valeurs mesurées en fonction de leurs taux de matières volatiles.

IV.D.2.d.4 Validation des modèles de prédiction de potentiels méthane et biogaz (modèle linéaire)

✓ Test sur un sous ensemble de coefficients

Le test sur un sous ensemble des coefficients des modèles prédictifs de potentiel méthane et potentiel biogaz des 11 premiers mélanges permet de déterminer la réduction ou non du nombre de coefficients de ces modèles. Ce test fait appel au test de Fisher (tableau IV-11). L'hypothèse nulle de Fisher dit qu'il existe au moins un coefficient du modèle qui pourrait être annulé. Le test de Fisher consiste à calculer la valeur de F et à comparer l'écart entre S_0 et S_1 . Si la valeur entre S_0 et S_1 est largement grande, l'hypothèse nulle est à rejeter. Ce qui conduit à la validation du modèle postulé.

Tableau IV-11 : Test statistique de Fisher

Méthane	$R^2 = 0,9640$	$F = 82,2569$	$S0-S1 = 1,0680e+004$	$S0-S1 = \text{très grand}$
---------	----------------	---------------	-----------------------	-----------------------------

Biogaz	$R^2 = 0,9595$	$F = 40,9390$	$S0-S1 = 1,7445e+004$	S0-S1 = très grand
---------------	----------------	---------------	-----------------------	---------------------------

✓ Pourcentage de la variance de potentiel méthane et biogaz en fonction du nombre de composant de la régression PLS

Les figures IV-18 et IV-19 illustrent les variances des potentiels méthane et biogaz en fonction des nombres de coefficients PLS considérés. On observe qu'un seul composant (c-à-d un seul substrat pur), ne peut pas expliquer la variance des potentiels méthane et biogaz des mélanges. 94% de la variance des deux potentiels est expliquée par deux mono-substrats considérés. Ainsi pour mieux prédire les potentiels méthane et biogaz des mélange de déchets à trois composants, les modèles prédictifs doivent considérer au moins deux composantes (deux mono-substrats). La variance des potentiels méthane et biogaz des mélanges est mieux expliquée si le modèle prédictif prend en compte les 3 composants de mélange de déchets (de l'ordre de 100%). La variance du potentiel méthane prédit par le modèle avec les 4 composants est totalement expliquée par 3 composants, tandis que pour le potentiel biogaz, 95% de sa variance est expliquée par les 3 et 4 composants. Toutefois, nous tenons à garder le quatrième composant qui est la teneur en MV des mélanges afin de pouvoir mieux expliquer la variation des deux potentiels en fonction des caractéristiques physiques des mélanges.

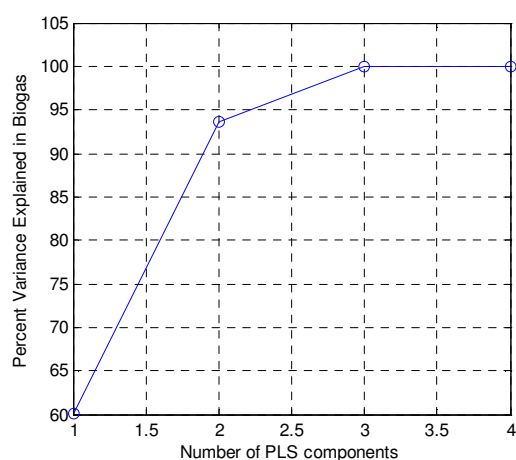


Figure IV-18 : Pourcentage de la variance de potentiel méthane (modèle linéaire)

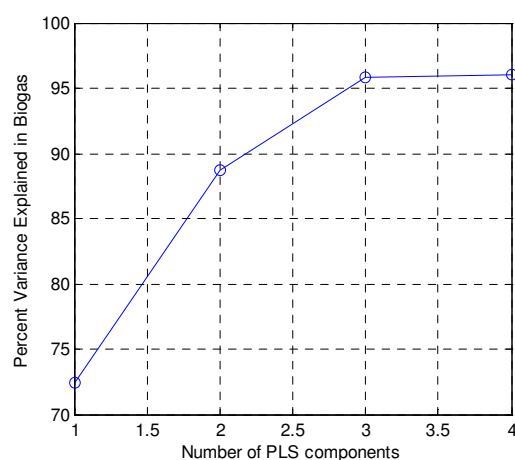


Figure IV-19 : Pourcentage de la variance de potentiel biogaz modèle (linéaire)

IV.D.2.e. Application du modèle linéaire sur l'estimation des potentiels de méthane et biogaz des mélanges n°12 et 13

En utilisant le modèle PLS linéaire, pour calculer les potentiels méthane et biogaz des mélanges n°12 et 13, nous avons obtenus les valeurs suivantes (tableau IV-12).

Tableau IV-12 : Test du modèle linéaire validé par le test de Fisher sur les 2 autres mélanges (n°12 et 13)

N° du mélange	Potentiel méthane (L_{CH_4}/kg_{MV})		Résidu (L_{CH_4}/kg_{MV})	Incertitude (%)	Potentiel biogaz (L_{biogaz}/kg_{MV})		Résidu (L_{biogaz}/kg_{MV})	Incertitude (%)
	Mesuré	Calculé			Mesuré	Calculé		
12	219,66	220,25	-0,58	-0,27	375,97	372,91	3,06	0,81
13	240,99	234,60	6,39	2,65	398,86	388,98	9,87	2,48

Les incertitudes entre les valeurs calculées et mesurées de potentiel méthane et biogaz sont toutes les deux inférieures à 5 %. Le modèle linéaire pourrait être utilisé pour estimer les potentiels méthane et biogaz des autres mélanges qui se situent à l'intérieur du domaine expérimental, qui n'ont pas été utilisés pour la définition de la loi de mélange. Toutefois, les figures (fig.IV-20 et fig.IV-21) de contour de potentiel méthane des 13 mélanges obtenues par le logiciel Minitab 15 démontrent les effets d'interactions entre les proportions des composants des mélanges.

IV.D.2.f. Effets des interactions du composant de mélange du fumier de vache, du lisier de porc, et des restes de repas sur la production de méthane et du biogaz

La figure de contour de potentiel méthane de 13 mélanges nous permet d'observer la variation de potentiel méthane de chaque mélange en fonction des proportions de deux substrats pris deux à deux (figures IV-20 et IV-21). La figure IV-20 démontre que plus la proportion des restes de repas est maximale, plus le potentiel méthane est l'également. Par contre pour le fumier de vache, une proportion minimale est demandée pour atteindre à un potentiel méthane compris entre 280 et 300 L_{CH_4}/kg_{MV} . Les mélanges contenant des fortes proportions en fumier de vache (mélanges n°1 et 6) ont un faible potentiel méthane. Cette baisse du potentiel méthane dépend fortement de la teneur en MV de chaque mélange ainsi que le taux de dégradation des matières volatiles par rapport aux matières sèches. L'association des restes de repas et du lisier de porc agit inversement par rapport à ce que l'on a observé pour le cas de restes de repas et de fumier de vache (figure IV-21). Plus la proportion en restes de repas et en lisier de porc est importante, plus le potentiel méthane des mélanges est meilleur (mélanges n°2, 4, 10).

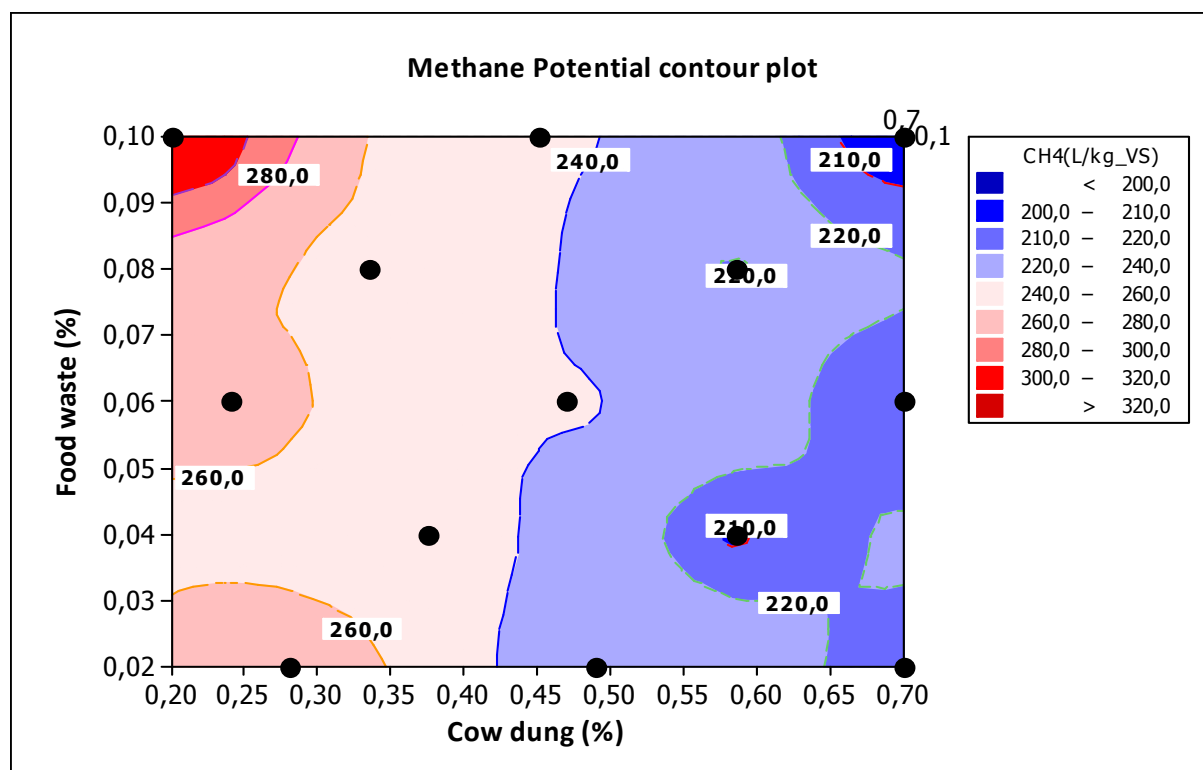


Figure IV-20 : Surface de contour de potentiel méthane (CH₄/kgMV) des 13 mélanges en fonction des proportions en restes de repas et fumier de vache. Les points noirs illustrent les 13 mélanges expérimentaux.

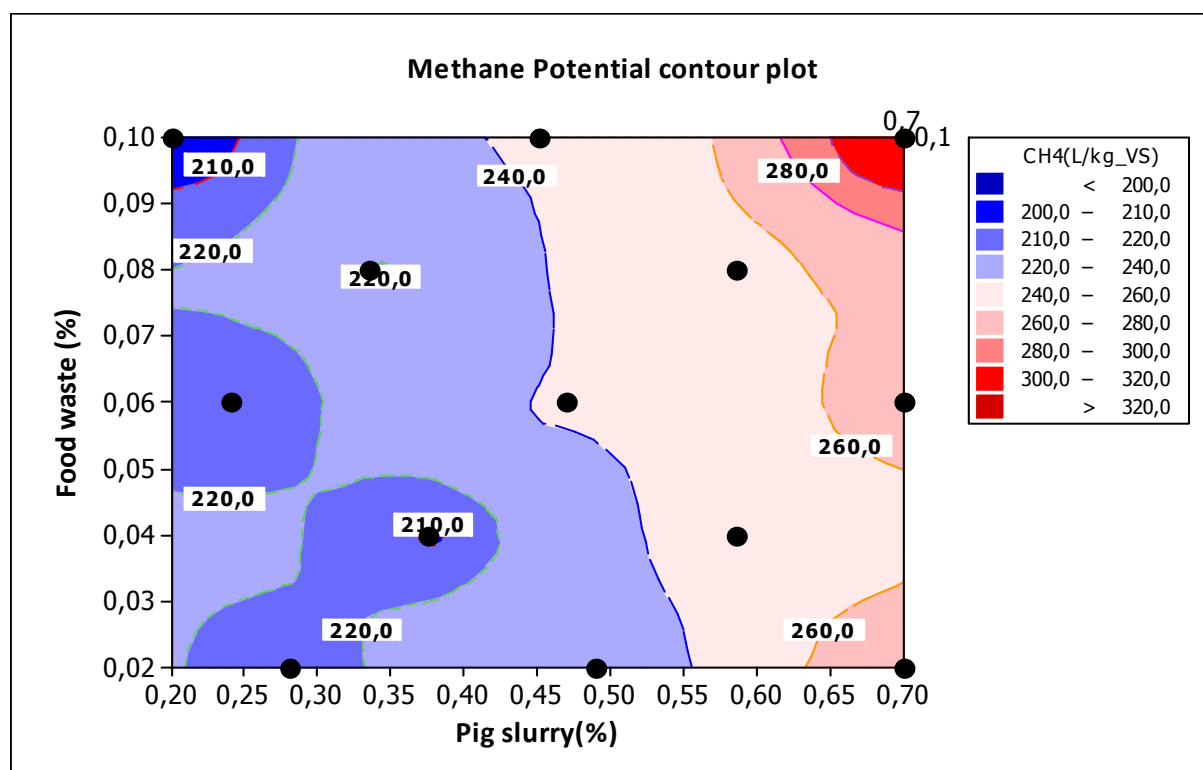


Figure IV-21 : Surface de contour de potentiel méthane (LCH₄/kgMV) des 13 mélanges en fonction des proportions en restes de repas et lisier de porc. Les points noirs illustrent les 13 mélanges expérimentaux.

Pour mettre en évidence les effets d'interactions entre les composants des mélanges des déchets, nous allons proposer un modèle de prédiction de potentiel méthane.

IV.D.2.g. **Modèle de prédiction de potentiel méthane en fonction des interactions des composants de mélange**

La production de méthane par le processus de la digestion anaérobie de déchets organique dépend de plusieurs facteurs. Le facteur principal est la nature du substrat à digérer. Parmi les 3 types de déchets étudiés (fumier de vache, lisier de porc, restes de repas), composants du mélange, les résultats sur leur test de BMP démontrent que les restes de repas possèdent un meilleur potentiel méthane. La nature du substrat est caractérisée par sa texture, et ses caractéristiques physico-chimiques (MS, MV, DCO, pH, ...). Ainsi, les potentiels méthane et biogaz des mélanges dépendent aussi de l'interaction entre les composants du mélange (fig. IV-18 et IV-19). En tenant compte de tous ces paramètres, nous avons défini une relation pour estimer la production du méthane cumulé par la co-méthanisation de mélange de fumier de vache, du lisier de porc et des restes de repas pendant 21 jours. Cette relation est en fonction de la production du méthane la méthanisation de chaque substrat (fumier de vache, lisier de porc, restes de repas), de leur quantité, de leur MS, et de leur MV respectives,

$$B_{CH_4} = \sum_{i=1}^n (B_{CH_4 i} F_i DM_i VS_i) \quad (IV-3)$$

B_{CH_4} est la production de méthane cumulée d'un mélange (L kg VS⁻¹),

$B_{CH_4 i}$ est la production de méthane cumulée de chaque composant i du mélange ($i = 1$ à $n = 3$) (L kg VS⁻¹),

F_i est la fraction en masse de chaque substrat i par rapport à la masse totale du mélange en entrée,

DM_i est la matière sèche de chaque substrat i (gDM g substrat⁻¹),

VS_i est la matière volatile de chaque substrat i (gVS gMS⁻¹).

Les valeurs mesurées du potentiel méthane des 13 mélanges (tableau IV-5), sont relativement supérieures à celles des valeurs estimées par l'équation (IV-3). Ceci permet de mettre en évidence l'effet synergétique de la co-méthanisation. Pour proposer de représenter ces effets synergétiques, nous avons modifié l'équation (IV-3) en introduisant un facteur de correction f :

$$B_{CH_4} = \sum_{i=1}^n (B_{CH_4 i} F_i DM_i VS_i) f \quad (IV-4)$$

Le facteur de correction f dépend des fractions en masse des mono-substrats qui constituent le mélange. La valeur de f est maximum pour un mélange composé en proportion optimale

en fumier de vache, lisier de porc et restes de repas. Par contre pour le cas de la production cumulée en méthane, la valeur de f diminue, lorsque la composition du mélange est différente de l'optimum. Le facteur f pourrait être défini comme suit :

$$f = f_1 f_2 f_3 \dots f_n \quad (\text{IV-5})$$

f_i est exprimé par l'expression suivante :

$$f_i = 1 + \alpha_i \left(\frac{\beta_i}{\gamma_i} \left(\frac{F_i}{\gamma_i} \right) \right)^{\beta_i - 1} \times \exp \left(- \left(\frac{F_i}{\gamma_i} \right)^{\beta_i} \right) \quad (\text{IV-6})$$

α_i , β_i , et γ_i sont des paramètres empiriques spécifiés à chaque type de substrat. Ces paramètres dépendent du nombre de substrats composant le mélange.

L'équation (IV-6) est équivalente à la densité de probabilité de la distribution de Weibull (Weibull, 1951). Les valeurs des paramètres α_i , β_i , et γ_i , sont estimées en minimisant l'erreur quadratique moyenne entre les valeurs mesurées de B_{CH_4} , et celles estimées (eq. (IV-4)), de fumier de vache, de lisier de porc, des restes de repas ainsi que les 8 mélanges pris au hasard parmi les 13 proposés.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(B_{CH_4 \text{ measured}} - B_{CH_4 \text{ fitted}} \right)^2} \quad (\text{IV-7})$$

N représente le nombre des données utilisées pour l'ajustement. Les valeurs de ces 3 paramètres ($\alpha_{\text{lisier de porc}}$, $\beta_{\text{lisier de porc}}$, et $\gamma_{\text{lisier de porc}}$) sont présentées dans le tableau IV-13. La valeur de $f_i \approx 1$, pour le fumier de vache et les restes de repas peut traduire une faible influence de leur proportion en masse sur le rendement en méthane du mélange. Le facteur de correction f peut être calculé seulement en fonction de la proportion en lisier de porc.

Tableau IV-13 : Valeurs estimées des paramètres empiriques de Weibull f , α , β , et γ

Paramètres	Fumier de vache	Lisier de porc	Restes de repas
f_i	≈ 1		≈ 1
α_i		0,081	
β_i		5,1	
γ_i		0,73	

Le potentiel méthanogène des mélanges estimé par l'équation (IV-2), illustré par la figure IV-15a, a été amélioré par les équations (IV-4) – (IV-6). La figure IV-22, illustre la comparaison des valeurs de potentiel méthanogène estimées par les nouvelles équations (IV-4) – (IV-6) des mono-substrats et ceux des 8 mélanges pris au hasard parmi les 13 mélanges. En utilisant les valeurs de α_i , β_i , et γ_i obtenues dans le tableau IV-5, pour le lisier de porc, la figure IV-22a illustre la comparaison de potentiel méthane B_{CH_4} estimé par les équations (IV-4) – (IV-6) des 11 points (3 pour les mono-substrats, et 8 mélanges). La figure IV-22b illustre la comparaison des valeurs estimées et mesurées du potentiel méthane des 8 mélanges. D'après ces deux cas de figure, on peut déduire que les équations (IV-4) – (IV-6) peuvent être utilisées à prédire le potentiel méthane des mélanges vue la qualité de l'ajustement du modèle.

Toutefois les lois développées dans le cadre de la co-méthanisation des déjections animales et les restes de repas ne seront seulement applicables pour prédire le potentiel méthane de mélange à base de fumier de vache, de lisier de porc c'est-à-dire qu'aux types de substrats utilisés dans le cadre d'élaboration de ces lois.

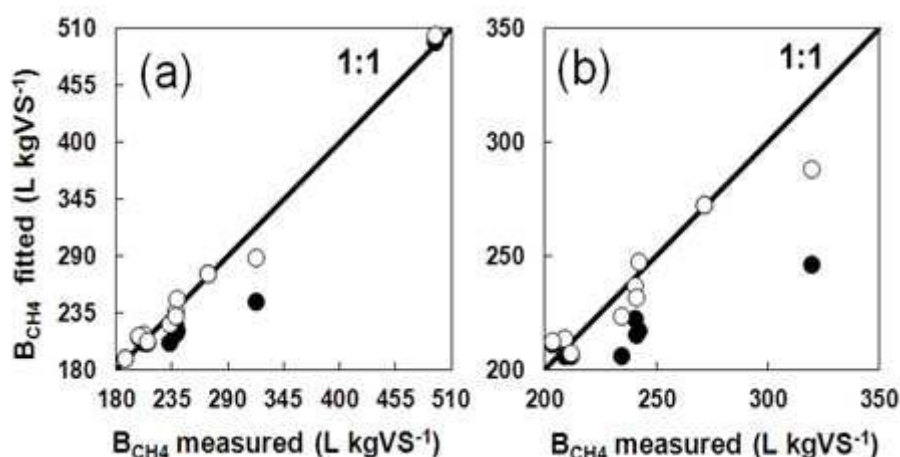


Figure IV-22 : Comparaison de potentiel méthane mesuré expérimentalement et calculé par les équations (IV-3) – (IV-6)). (a) illustre les valeurs de potentiel méthane mesurées et calculées B_{CH_4} des 3 mono-substrats (fumier de vache, lisier de porc, restes de repas) et ceux des 8 mélanges pris au hasard parmi les 13 mélanges. (b) illustre les valeurs de potentiel méthane mesurées et calculées B_{CH_4} des 8 mélanges seulement. Les points noirs indiquent les valeurs de B_{CH_4} calculées par l'équation (IV-3) et les points blancs sont celles qui sont calculées par les équations (IV-4) – (IV-6), avec $f_{\text{fumier de vache}}=1$; $f_{\text{restes de repas}}=1$; $\alpha_{\text{lisier de porc}}=0,081$; $\beta_{\text{lisier de porc}}=5,1$; $\gamma_{\text{lisier de porc}}=0,73$.

IV.D.3. Discussion sur la définition de la loi de mélange de la co-méthanisation de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas

Les proportions de chaque composant (substrat) du mélange influent beaucoup sur la production de biogaz ainsi que sa composition en méthane. Une quantité minime en fumier de vache (20%) et une majeure quantité de lisier de porc (70%) et restes de repas (10%) en composition du mélange produit le maximum de biogaz et de méthane (figures IV-12, et IV-13). D'après les résultats de la méthanisation de chaque substrat (fumier de vache, lisier de

porc, restes de repas), les restes de repas ont un fort potentiel méthanogène (631,541 L/kg_{VS}) par rapport au fumier de vache (336,614 L/kg_{VS}) et de lisier de porc (234,727 L/kg_{VS}). Les résultats expérimentaux de test de potentiel de biogaz de fumier de vache de cette présente étude ne sont pas loin de ceux obtenus par Ashekuzzaman (Ashekuzzaman et Poulsen, 2011), 302 L/kg_{VS}. Pour le cas du potentiel biogaz des déchets de nourriture, Ashekuzzaman a obtenu 406 L/kg_{VS}. Les valeurs de potentiel en méthane en fumier de vache (148 L/kg_{VS}) et de lisier de porc (275 L/kg_{VS}) obtenues par Møller (Møller et al., 2004)) diffèrent largement des valeurs obtenues dans cette étude. Buendía et ces collègues (Buendía et al., 2009) ont testé le potentiel méthanogène de fumier de bovin (84 L/kg_{VS}). L'écart important constaté entre les valeurs comparées ci-dessus peut se justifier par le type d'alimentation des bétails ainsi que le mode de collecte des déchets.

Les tests de potentiel méthanogène des mélanges obtenus par l'outil plan de mélange ont montré que le meilleur potentiel biogaz et méthane est obtenu pour le mélange contenant une proportion maximale en effluent liquide (lisier de porc). Le même mélange n°2 présente 0,69 g de MV et de meilleur ratio MV/MS de l'ordre de 74% qui peut traduire une meilleure conversion de matière organique dégradable en biogaz. On peut conclure que la texture du mélange a été favorable au développement des microorganismes. De plus le lisier de porc a un pouvoir tampon important (pH basique) lorsqu'il est associé à des substrats présentant une forte concentration en matière soluble rapidement dégradable comme les restes de repas.

Le test de l'applicabilité du modèle sur la prédiction du potentiel méthane et biogaz du mélange n°12 et n°13 en calculant les résidus entre les valeurs mesurées et calculées nous a permis de conclure que le modèle polynomial (modèle linéaire) développé pour les démarches de calculs de plan de mélange est valide. Toutefois, les figures de contour de potentiel méthane nous ont permis d'observer que le potentiel méthane des mélanges varie en fonction des proportions de chaque composant du mélange. En tenant compte des agissements du composant de mélange pris deux à deux, nous avons défini une loi empirique (eq. IV-3) entre les quantités de mono-substrats, et leurs MS et MV pour prédire le potentiel méthane des mélanges. Les valeurs calculées de potentiel méthane par cette loi est relativement faible aux valeurs mesurées de potentiel méthane. Une amélioration de cette loi empirique en introduisant un facteur de correction f , nous a permis de prédire le potentiel méthane des mono-substrats (fumier de vache, lisier de porc et restes de repas) et les 8 mélanges pris au hasard parmi les 13 proposés par la matrice d'expériences avec une qualité de prédiction meilleure.

IV.E SYNTHESSES

Nous avons constaté des problèmes d'ordre technique pour les deux premières séries de co-méthanisation de l'association des co-produits liquides (lisier de porc, boues de STEP, vinasse) et de mélange de co-produits liquides (lisier de porc, lisier de porc+vache) et des co-produits solides (fumier de vache, fumier de poule, restes de repas). La texture des mélanges co-méthanisés n'est pas adaptée au dispositif expérimental utilisé.

Les analyses des paramètres physico-chimiques des mélanges dépendent de l'état physique des échantillons prélevés ainsi que les objectifs de l'expérimentation. Lorsque la texture de l'échantillon du mélange est plus liquide, les mesures de la DCO, AGV, les formes d'azotes, et le COT ne présentent aucune difficulté majeure.

Quant aux échantillons de texture visqueuse ou pâteuse, une séparation de phase par la méthode de centrifugation d'échantillons pré-dilués a été nécessaire avant de procéder à des analyses biochimiques. Dans ce cas, la DCO doit être caractérisée en fonction de la phase soluble (surnageant) et de la phase particulaire (DCO particulaire). La caractérisation des mélanges initiaux ainsi que le suivi des paramètres supposés inhibiteurs pour le processus ont été les objectifs de ces deux expérimentations.

Malgré les pannes techniques rencontrées pendant les 3 séries d'expérimentations (problème d'agitation, problème de chauffage), des productions de biogaz ont été enregistrées. Parmi les trois processus de co-méthanisation ainsi réalisées, la meilleure production de méthane a été enregistrée pour la co-méthanisation du fumier de vache, du lisier de porc, et du lisier de vache.

La seconde série de campagne expérimentale a eu pour objectif des tests de potentiels méthane et biogaz des mélanges obtenus par l'outil plan de mélange. Le temps de rétention de substrat nécessaire pour un test de BMP est compris entre 15 et 50 jours, les résultats ont été exploités pour un temps de digestion de 21 jours.

En suivant les démarches de calcul pour la réalisation du plan de mélange, on a pu définir une loi empirique entre les proportions des composants de mélange, le fumier de vache, le lisier de porc, et les restes de repas, ainsi que la quantité de MV du mélange et le potentiel biogaz/méthanogène de chaque mélange. Cette loi empirique, de type linéaire a permis d'estimer le potentiel biogaz/méthane des autres mélanges situant à l'intérieur du domaine expérimental ainsi défini. Les incertitudes de prédiction pour le modèle linéaire pour le potentiel méthane et biogaz sont relativement faibles, variant de -0,27 à 2,65 %.

Malgré la qualité du modèle linéaire développé par l'élaboration du plan de mélange, compte tenu du taux de MS, MV et le ratio MV/MS ainsi que les interactions du composant du mélange pris deux à deux, une loi permettant de prédire le potentiel biogaz d'un mélange doit considérer ces facteurs (MS, MV, MV/MS). Cette loi doit tenir compte de l'effet positif (synergisme) et l'effet négatif (antagonisme) entre les composants du mélange. Cette loi a été définie dans le but de prédire le potentiel méthane des mélanges constitués de fumier de vache, lisier de porc et restes de repas et se situant à l'intérieur du domaine expérimental défini par les limites sur les proportions minimale et maximale de chaque composant du mélange. Toutefois, cette loi définie n'est applicable qu'aux mélanges d'association de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas. Pour suivre l'évolution du métabolisme d'un milieu réactionnel de la co-digestion de l'association des déchets, un modèle de type physico-chimique doit être utilisé. Le chapitre qui suit développera la modélisation de la co-digestion anaérobie des déchets fermiers associés aux déchets alimentaires.

Chapitre V

MODÉLISATION

DE LA CO-MÉTHANISATION

DES CO-PRODUITS SOLIDES ET

LIQUIDES

V. MODELISATION DE LA CO-METHANISATION DES CO-PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES

V.A INTRODUCTION

Le choix d'un modèle dynamique à adopter parmi ceux qui ont été proposés dans le chapitre 2 dépend fortement de la disponibilité des variables d'entrée par voie expérimentale. La simplicité du modèle ainsi que les qualités d'informations font partie des critères de sélection du modèle.

Afin de mieux prédire les productions de biogaz pendant la co-méthanisation, nous avons pris en compte l'état physique du milieu réactionnel. Le choix du modèle permettant de modéliser notre système dépend de la nature de substrat à co-méthaniser. Le modèle tri-phasique de Simeonov qui a été développé pour modéliser la digestion anaérobie de fumier de bovin se rapproche de notre cas. Nous avons adapté le modèle par rapport à l'état physique de notre milieu réactionnel. Cette modification consistait à intégrer les cinétiques d'hydrolyses des polymères avec le modèle tri-phasique. Étant donné que la phase d'hydrolyse est considérée comme une phase limitante pour les substrats particuliers (fumier, restes de repas), le modèle de cinétique de Contois (1959), a été utilisé à la place de la cinétique du premier ordre décrivant la désintégration des polymères en monomères. Le choix du modèle est également défini en fonction des différentes variables d'état qui doivent être accessibles en phase expérimentale.

V.B CINETIQUES D'HYDROLYSES DES SUBSTRATS PARTICULAIRES (POLYMERES)

D'une manière générale, la cinétique d'hydrolyse des substrats particuliers est décrite par une équation limitée par la surface réactionnelle (Eq. V-1), d'après le travail de Henze (Henze et al., 1987), rapporté dans l'ouvrage de Boursier (Boursier, 2003).

$$\frac{dX_S}{dt} = k_H \frac{X_S/X_{BH}}{K_X + X_S/X_{BH}} \quad (V-1)$$

k_H : constante d'hydrolyse ($k_{hyd,ch}$, $k_{hyd,pr}$, $k_{hyd,li}$),

K_X : constante de demi saturation pour l'hydrolyse (dénommée aussi constante de Contois, dans notre cas),

X_S : concentration en matière organique lentement biodégradable (polymères sous formes particulières, X_{ch} , X_{pr} , X_{li})

X_{BH} : concentration en biomasse hétérotrophe active

Toutefois, le type de la cinétique d'hydrolyse des polymères dépend de la concentration en biomasse active, et en concentration en matière organique, deux cas peuvent se présenter :

- $X_S \gg X_{BH}$: la cinétique est fonction seulement de la concentration en biomasse active, dans le cas contraire,
- $X_S \ll X_{BH}$: la cinétique d'hydrolyse est d'ordre 1 par rapport au substrat X_S , (X_{ch} , X_{pr} , X_{li}).

V.B.1. Cinétiques de premier ordre

Les déchets comme les fumiers ou les déchets organiques d'origine industrielle contiennent des substrats complexes non dissous comme les polymères tels que les carbohydrates, les protéines, et les lipides (Angelidaki et al., 1999). D'une manière générale, la cinétique d'hydrolyse de ces polymères est explicitée par des cinétiques du premier ordre (Angelidaki et al., 1999; ADM1, IWA task, 2002). Un récent travail (Xu Y. S. et al., 2012, in press) démontre que ce type de cinétique a été utilisé pour modéliser l'hydrolyse des polymères des substrats présentant des fortes concentrations en biomasse (boues de station d'épuration). Les réactions d'hydrolyses transforment les carbohydrates, les protéines, et les lipides en monosaccharides, acides aminés, acides gras respectivement. Les équations de désintégration des polymères en monomères sont explicitées par les équations (V-2) à (V-4).

V.B.1.a. Désintégration des carbohydrates en monosaccharides

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = -k_{hyd,ch}X_{ch} \quad (V-2)$$

V.B.1.b. Désintégration de protéines en acides aminés

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = -k_{hyd,pr}X_{pr} \quad (V-3)$$

V.B.1.c. Désintégration de lipides en acides gras et monosaccharides

$$\frac{dX_{li}}{dt} = -k_{hyd,li}X_{li} \quad (V-4)$$

La dégradation des polymères (carbohydrates, protéines, et lipides) est accompagnée des croissances de monomères (sucre, acides aminés, acides gras) (ADM1, IWA task, 2002).

V.B.2. Cinétique du premier ordre des croissances des monomères

L'hydrolyse des polymères est accompagnée de la croissance des monomères. Les carbohydrates, les protéines et les lipides s'hydrolysent et donnent naissance aux monomères tels que le sucre, les acides aminés, les acides gras de longues chaînes et du sucre respectivement. Les croissances de monomères sont exprimées par les équations (V-5) – (V-8).

V.B.2.a. Croissance du sucre obtenu par hydrolyse des carbohydrates

$$\frac{dS_{su1}}{dt} = (1 - Y_{ch})X_{ch} \quad (V-5)$$

V.B.2.b. Croissance d'acides aminés obtenus par hydrolyse des protéines

$$\frac{dS_{aa}}{dt} = (1 - Y_{pr})X_{pr} \quad (V-6)$$

V.B.2.c. Croissance d'acides gras obtenus par hydrolyse des lipides

$$\frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{(1-Y_{li})}{f_{fa_{li}}}X_{li} \quad (V-7)$$

V.B.2.d. Croissance du sucre obtenu par hydrolyse des lipides

$$\frac{dS_{su2}}{dt} = \frac{(1-Y_{li})}{1-f_{fa_{li}}}X_{li} \quad (V-8)$$

V.B.3. Les équations de désintégrations des polymères : cinétique de Contois (1959)

Pour des substrats particuliers complexes tels que les déchets fermiers (fumier de bovin) ou les restes repas, la cinétique d'hydrolyse du premier ordre doit être modifiée afin de tenir compte de la difficulté de dégradation de ces types de substrats. Compte tenu de la durée de la phase d'hydrolyse des substrats particuliers (déchets agricoles, déchets municipaux) assez longue, Vavilin et ses collaborateurs (Vavilin et al., 1996; 2008) ont démontré que pour ces types de substrats, les réactions d'hydrolyse des polymères se font en deux étapes. La première étape de ce modèle réside dans la colonisation des surfaces des particules par les bactéries hydrolytiques. Les bactéries à proximité ou sur la surface de la particule libèrent des enzymes et produisent des monomères pouvant être utilisés par les bactéries hydrolytiques ainsi que d'autres bactéries (ce qui explique le temps assez long pour cette phase). Lorsque les surfaces des particules sont recouvertes de bactéries, les surfaces seront dégradées (deuxième étape) par une réaction enzymatique, décrite par la cinétique de Contois. La cinétique de Contois est considérée comme une réaction en surface lorsque les surfaces des substrats particuliers et les microorganismes sont en larges contacts (Xu Y. S. et al., 2012, in press).

Considérant que les cinétiques d'hydrolyses des substrats particuliers sont explicitées par la cinétique de Contois, les réactions d'hydrolyse des polymères sont décrites dans les paragraphes suivants.

V.B.3.a. Désintégration des carbohydrates en monosaccharides par la cinétique de Contois

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = -X_1 \frac{k_{hyd,ch} X_{ch}/X_1}{K_X + X_{ch}/X_1} \quad (V-9)$$

V.B.3.b. Désintégration de protéines en acides aminés par la cinétique de Contois

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = -X_1 \frac{k_{hyd,pr} X_{pr}/X_1}{K_X + X_{pr}/X_1} \quad (V-10)$$

V.B.3.c. Désintégration de lipides en acides gras et monosaccharides par la cinétique de Contois

$$\frac{dX_{lip}}{dt} = -X_1 \frac{k_{hyd, lip} X_{lip} / X_1}{K_X + X_{lip} / X_1} \quad (V-11)$$

V.C MODELE DE COUPLAGE

Le modèle de Couplage est basé sur le modèle tri-phasique de (Simeonov et al., 1996) (figure V-1). En tenant compte des caractéristiques physiques du mélange en entrée du processus de la co-méthanisation, une adaptation du modèle de Simeonov au niveau de la phase d'hydrolyse a été nécessaire.

Rappelons que dans le modèle tri-phasique de Simeonov, la phase d'hydrolyse ne concerne que les polymères des substrats solubles qui sont disponibles à l'état initial. Faire intervenir les cinétiques d'hydrolyse des polymères des substrats particuliers, revient à démontrer que les polymères contenus dans le substrat sont à la fois sous forme solubles et particuliers (insolubles).

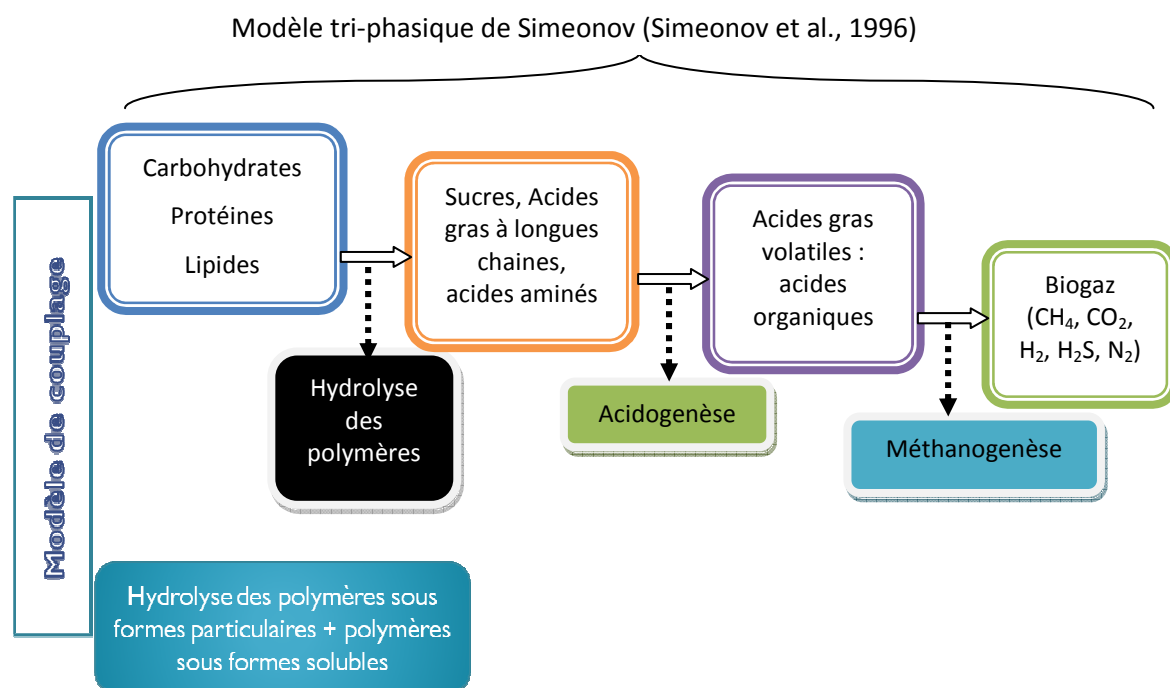


Figure V-1 : Processus de la méthanisation selon le modèle tri-phasique (modèle de Couplage)

Les formes solubles sont facilement dégradées par les microorganismes, tandis que les formes particulières ne le sont pas. La cinétique de Contois est la mieux adaptée pour modéliser l'hydrolyse de ce type de polymères. Les démarches de construction du modèle de Couplage sont illustrées sur la figure V-2.

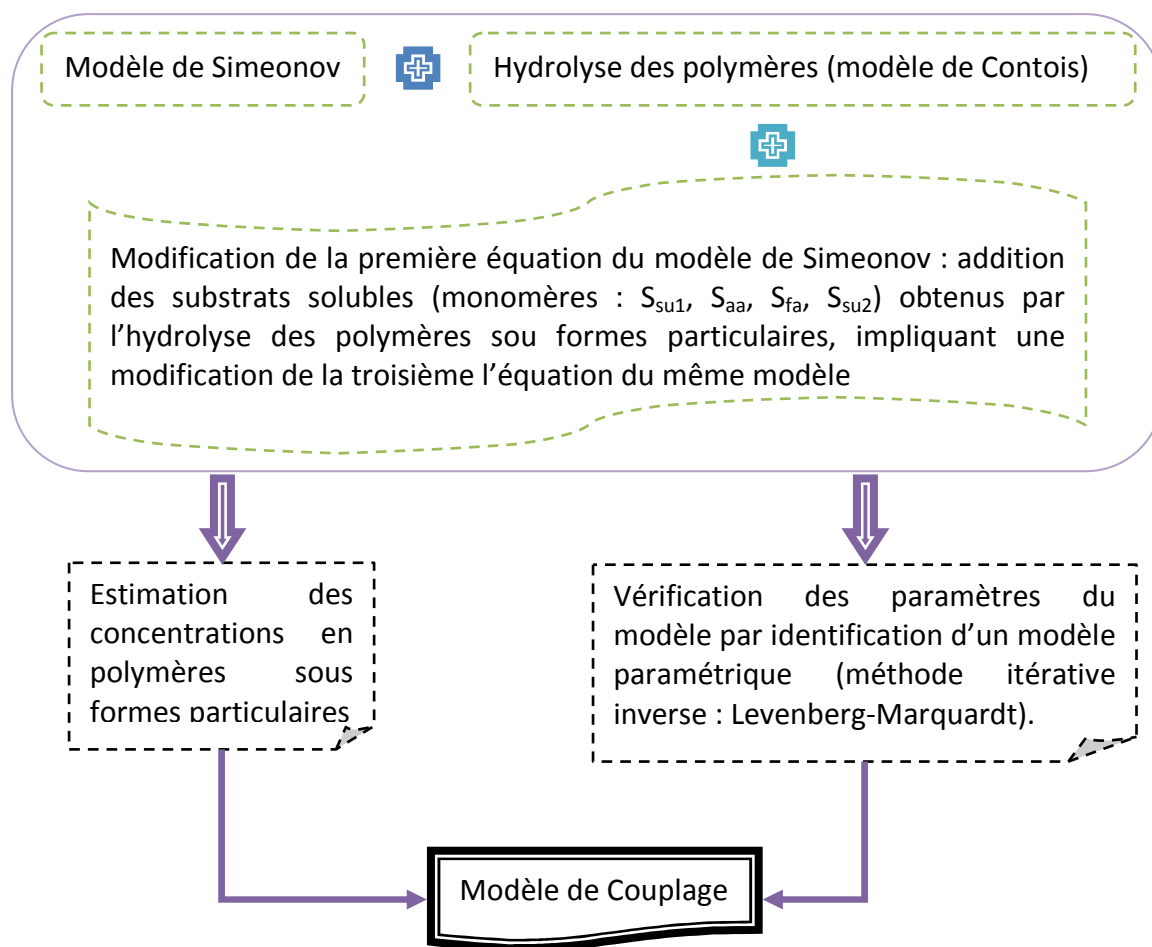


Figure V-2 : Démarches de la construction du modèle de Couplage

V.C.1. Modification du modèle tri-phasique de Simeonov

La modification intervient sur l'étape d'hydrolyse (solubilisation) et la phase d'acidogénèse du modèle de Simeonov. En faisant intervenir les équations de désintégration des polymères, et les réactions de croissances des monomères (ADM1, Batstone et al., 2002), sept équations supplémentaires viennent se rajouter au modèle de Simeonov. Il s'agit des équations de désintégration des polymères tels que les carbohydrates, les protéines et les lipides et les équations traduisant les croissances des monomères. Sachant que pendant la désintégration des polymères, des matières solubles sont produites (S_{su1} , S_{aa} , S_{fa} , et S_{su2}), on peut écrire :

$$S_0 = S_{su1} + S_{aa} + S_{fa} + S_{su2} \quad (V-12)$$

L'équation qui décrit la solubilisation des matières organiques devient alors :

$$\frac{dS_0}{dt} = -D(S_{su1} + S_{aa} + S_{fa} + S_{su2}) - \beta X_1(S_{su1} + S_{aa} + S_{fa} + S_{su2}) + DY_p S_{0i} \quad (V-13)$$

Compte tenu des risques d'inhibition de la phase méthanogène par accumulation de l'acétate, nous avons choisi le modèle de Haldane pour modéliser le taux de croissance de la biomasse méthanogène.

$$\mu_2 = \mu_{2max} \frac{S_2}{K_{S_2} + S_2 + \frac{S_2^2}{K_{I_2}}} \quad (V-14)$$

En regroupant les équations des hydrolyses des polymères avec le modèle de Simeonov modifié, on a le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{ch}}{dt} = -X_1 \frac{k_{hyd,ch} X_{ch} / X_1}{K_X + X_{ch} / X_1} \\ \frac{dX_{pr}}{dt} = -X_1 \frac{k_{hyd,pr} X_{pr} / X_1}{K_X + X_{pr} / X_1} \\ \frac{dX_{lip}}{dt} = -X_1 \frac{k_{hyd,li} X_{lip} / X_1}{K_X + X_{lip} / X_1} \\ \frac{dS_{su1}}{dt} = (1 - Y_{ch}) X_{ch} \\ \frac{dS_{aa}}{dt} = (1 - Y_{pr}) X_{pr} \\ \frac{dS_{fa}}{dt} = \frac{(1 - Y_{li})}{f_{fa li}} X_{li} \\ \frac{dS_{su2}}{dt} = \frac{(1 - Y_{li})}{1 - f_{fa li}} X_{li} \\ \frac{dS_0}{dt} = -D(S_{su1} + S_{aa} + S_{fa} + S_{su2}) - \beta X_1(S_{su1} + S_{aa} + S_{fa} + S_{su2}) + DY_p S_{0i} \\ \frac{dX_1}{dt} = (\mu_1 - k_1 - D) X_1 \\ \frac{dS_1}{dt} = -DS_1 + \beta X_1(S_{su1} + S_{aa} + S_{fa} + S_{su2}) - \mu_1 \frac{X_1}{Y_1} \\ \frac{dX_2}{dt} = (\mu_2 - k_2 - D) X_2 \\ \frac{dS_2}{dt} = -DS_2 + Y_b \mu_2 X_1 - \mu_2 \frac{X_2}{Y_2} \\ Q = Y_g \mu_2 X_2 \end{array} \right. \quad (V-15)$$

Le taux de croissance spécifique des biomasses acidogènes est décrit par le modèle de Monod

$$\mu_1 = \mu_{1max} \frac{S_1}{K_{S_1} + S_1} \quad (V-16)$$

Et le taux de croissance spécifique des biomasses méthanogènes est décrit par le modèle d'Haldane :

$$\mu_2 = \mu_{2max} \frac{S_2}{K_{S_2} + S_2 + \frac{S_2^2}{K_{I_2}}} \quad (V-17)$$

V.C.2. Caractéristiques des co-produits solides utilisés pour la simulation du modèle de couplage

V.C.2.a. Les matières sèches et matières volatiles

Les matières sèche et volatile de chaque mono-substrat et leur mélange ont été déterminées par la méthode de la norme NF T 90 105. La matière sèche est la masse d'un échantillon après l'avoir séché dans une étuve préalablement chauffée à 105°C, pendant un temps bien défini (24 heures pour les boues). La matière volatile est déterminée en faisant la différence entre la matière sèche et la masse de l'échantillon après l'avoir calcinée dans un four préalablement chauffée à 550°C pendant 2 heures. Le tableau V-1, présente la teneur en matière sèche et matière volatile des 13 mélanges obtenus par le plan de mélange.

Tableau V-1 : Teneur en matière sèche et matière volatile des 13 mélanges obtenus par le plan de mélange

N° des mélanges	MS (%)	MV (g)
1	18,75	1,185853
2	9,16	0,690978
3	15,31	1,092798
4	11,81	0,836948
5	16,60	1,093098
6	21,46	1,422857
7	8,43	0,540549
8	13,41	0,88399
9	11,44	0,769938
10	8,80	0,600852
11	20,11	1,312611
12	17,91	1,191275
13	14,45	0,988013

V.C.2.b. Dosages des polymères**V.C.2.b.1 Dosage des polysaccharides**

Le dosage des polysaccharides par la méthode à l'Anthrone permet de mesurer les sucres totaux réducteurs possédant des fonctions carbonyles ($C=O$) (Dreywood, 1946). Le dosage est basé sur la déshydratation intramoléculaire des oses en milieu acide (H_2SO_4) et à chaud (bain marie à $100^{\circ}C$ pendant 5 à 10 minutes). La réaction entre le réactif anthrone et les sucres donne un produit de couleur verte, le protocole de dosage est décrit comme suit :

- dans des tubes à essais plongés dans un bain d'eau-glace, mélanger 1ml de l'échantillon avec 2ml du réactif anthrone,
- mettre le mélange dans un bain marie $100^{\circ}C$ pendant 5 à 10 minutes
- pour arrêter la réaction, les échantillons sont plongés à nouveau dans un bain d'eau-glace.

L'absorbance des échantillons est déterminée par la méthode spectrophotométrie (intensité entre 620 et 625 nm). La concentration en sucre est ensuite déterminée en utilisant des solutions étalons de glucoses à des concentrations comprises entre 20 et 100 mg/L.

V.C.2.b.2 Dosage des protéines

La méthode de Lowry (Lowry et al., 1951) a été utilisée pour doser les protéines. Le dosage des protéines est effectué à partir d'un mélange d'échantillon (1mL) avec d'une solution de travail préparée avec un mélange de bicarbonate de sodium, de sulfate de cuivre ($CuSO_4$), de tartrate double de sodium et de potassium ($C_4H_4KNaO_6$), et de soude ($NaOH$). Une petite quantité de réactif de Folin (0,3 mL) est ensuite ajoutée au mélange. L'étape de dosage est décrite comme suit :

- introduire 1 mL d'échantillon dans un tube à hémolyse et de 3 mL de solution de travail,
- incuber le mélange obtenu pendant 10 minutes à température ambiante,
- ajouter 3 mL de réactif de Folin,
- incuber le mélange ainsi obtenu pendant 30 minutes à l'obscurité,
- mesurer l'absorbance des échantillons (intensité 750 nm).

La concentration en protéines est déterminée à l'aide d'une gamme étalon, réalisée par une solution de sérum albumine bovine (BSA) comprise entre 20 et 100 mg/L.

V.C.2.b.3 Dosage des lipides

Le dosage des lipides dans les échantillons solides se fait par extraction par solvant (éther de pétrole, point d'ébullition entre 40 et 60°C) à chaud à l'appareil de Soxhlet. Le principe du dosage est décrit comme suit :

- chauffer le solvant à sa température d'ébullition, le laisser s'évaporer jusqu'à la colonne de refroidissement. En passant par un tube extracteur, le solvant se condense et tombe dans la cartouche (fabriquée en matière poreuse) tarée, au préalable contenant une quantité d'échantillon bien déterminée, les lipides sont extraits par le solvant,
- continuer l'évaporation jusqu'au remplissage du tube extracteur de l'appareil de Soxhelt (volume 200mL), le solvant est reflué dans le ballon de chauffage à l'aide d'un siphon,
- porter de nouveau à l'ébullition le solvant contenu dans le ballon, pour atteindre la colonne de refroidissement et entrer en contact avec l'échantillon.

8 cycles sont nécessaires pour extraire la quantité des lipides d'un échantillon, il est possible d'ajuster la fréquence des cycles, selon la puissance de chauffe. La quantité de lipides extraits est mesurée en quantifiant la masse de lipides récupérés dans le solvant.

Le manque de matériels adéquats pour la détermination des proportions en polymères de chaque type de substrat (fumier de vache, lisier de porc, restes de repas) par les précédents dosages énumérés, nous a amené à baser sur des valeurs dans des littératures (tableaux V-2 et V-3). Les concentrations en polymères du fumier de bovin et du lisier de porc sont exprimées en fonction de leur matière volatile.

Tableau V-2 : Caractéristiques des déjections animales (Møller et al. 2004)

	Fumier de bovin	Lisier de porc
MS (g/L)	122,53	311,00
MV(g/kg TS)	895,23	791,63
Protéines (g/kg MV)	150,09	202,10
Lipides (g/kg MV)	68,59	163,24
Carbohydrates dégradables (g/kg MV)	433,88	389,10
Carbohydrates non dégradables (g/kg MV)	190,72	148,06

Les composants biochimiques des restes de repas, sont exprimés en fonction des proportions en MV

Tableau V-3 : Caractéristiques biochimiques des restes de repas (Yan et al. 2011)

Paramètres	Restes de repas
MS (%)	20,45 ± 1,32
MV (%)	18,47 ± 1,12
Sucre total (% MV)	63,87 ± 2,03
Cellulose (%MV)	1,98 ± 0,36
Protéines (% MV)	21,34 ± 1,88
Lipides (% MV)	12,42 ± 1,03

V.C.3. Hypothèses de simulation

V.C.3.a. Variables d'entrées

Pour modéliser la sortie en méthane de la co-méthanisation de fumier de vache, lisier de porc et restes de repas avec le modèle de Couplage, nous avons besoin des conditions initiales pour les variables d'état. D'une façon générale, ces conditions initiales sont mesurées expérimentalement.

Les matières organiques en entrée du modèle sont définies par les concentrations en MV, DCO, et AGV du mélange. Les substrats particuliers comme les carbohydrates, les protéines et les lipides sont exprimés en fonction du taux de matière volatile, leurs valeurs sont obtenues en tenant compte des valeurs bibliographiques du fractionnement de polymères contenus dans la matière organique (MV) d'un type de déchets à un autre (tableaux IV-1 et IV-2). Pour les matières organiques solubles, elles doivent être exprimées en fonction de la DCO et de l'AGV du mélange. Les valeurs de ces deux variables ont été déterminées par voie expérimentale au début et à la fin du processus de co-méthanisation.

V.C.3.a.1 Estimations des concentrations initiales en carbohydrates, en protéines, et en lipides de mélange

D'après les études bibliographiques sur le fractionnement des polymères en fonction de la matière volatile, les proportions en carbohydrates, en protéines et en lipides varient d'un type de substrat à un autre. Le tableau V-4 nous donne quelques valeurs bibliographiques obtenues à partir des analyses sur le fumier de vache, le lisier de porc et les restes de repas. Nos calculs sont partiellement basés sur ces valeurs.

En tenant compte les proportions de chaque composant du mélange, nous avons développé 3 relations pour estimer les concentrations en carbohydrates, protéines et lipides de chaque mélange.

$$X_{ch,mélange} = \sum_i \alpha_i \times MV_i \quad \text{où } MV_i = \%_{idumélange} \times MV_{mélange} \text{ (g)} \quad (V-18)$$

$$X_{pr,mélange} = \sum_i \beta_i \times MV_i \quad \text{où } MV_i = \%_{idumélange} \times MV_{mélange} \text{ (g)} \quad (V-19)$$

$$X_{ch,mélange} = \sum_i \gamma_i \times MV_i \quad \text{où } MV_i = \%_{idumélange} \times MV_{mélange} \text{ (g)} \quad (V-20)$$

$i = 1$ fumier de bovin, $i=2$ lisier de porc, $i=3$ restes de repas

α_i , β_i , et γ_i , sont respectivement les proportions en carbohydrates, protéines et lipides par rapport à la teneur en matières volatiles du fumier de vache, du lisier de porc, et des restes de repas.

À titre d'exemple, on estime la concentration en carbohydrates du mélange n°4 du plan de mélange

$$X_{ch,mélange n^{\circ}4} = \alpha_1 \times (33,5\%_{FB} \times 0,084) + \alpha_2 \times (58,5\%_{LP} \times 0,084) + \alpha_3 \times (0,08\%_{RR} \times 0,084)$$

$\alpha_1 = 48,5\%$; $\alpha_2 = 49,15\%$; $\alpha_3 = 59\%$ sont respectivement les teneurs en carbohydrates contenues dans le fumier de bovin, lisier porc et restes de repas.

Tableau V-4 : Proportions en carbohydrates, protéines, et lipides de fumier de bovin, lisier de porc, et restes de repas en fonction de leurs MV initiales

		Fumier bovin ^a %	Lisier de porc ^a %	Restes de repas ^b %
Carbohydrates	α_i	48,5	49,2	59
Protéines	β_i	16,8	25,6	33
Lipides	γ_i	7,7	20,6	8

^a Møller et al., 2004 ; ^b Zaher et al., 2009

Le tableau V-5 (page 122), regroupe quelques valeurs bibliographiques sur les caractéristiques physico-chimiques, et biologiques de fumier de bovin (vache), du lisier de porc et des restes de repas.

V.C.3.a. Les paramètres du modèle de couplage

Pour tester le modèle de couplage, nous avons repris les valeurs des paramètres cinétiques utilisés pour une modélisation de la digestion anaérobies des différents types de déchets dans la littérature (tableau V-6 et V-7, page 123).

Les valeurs des constantes d'hydrolyse des polymères (carbohydrates, protéines et lipides), utilisées sont celles obtenues par Zaher (Zaher et al., 2009), pour la co-méthanisation de fumier de bovin associé aux déchets de cuisine.

Tableau V-5 : Caractéristiques des substrats (fumier de bovin, lisier de porc et restes de repas). Valeurs références

	DCO _t	DCO _s	AGV	MS	MV	Carbohydrates/sucre	Protéines	Lipides	Références
Fumier bovin	n.d.	n.d.	35,85 (g/kg VS)	122,53 (g/L)	895,23 (g/kg MS)	433,88 (g/kg VS)	150,09 (g/kg VS)	68,59 (g/kg VS)	Møller et al., 2004
	39±8 (g/L)	n.d.	n.d.	28±5 (g/L)	21±4 (g/L)	n.d.	n.d.	n.d.	Neves et al., 2009
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	98% de VS	1% de VS	1% de VS	Angelidaki, 1993
Lisier de porc			29,49 (g/kg VS)	311,00 (g/L)	791,63 (g/kg MS)	389,10 (g/kg VS)	202,10 (g/kg VS)	163,24 (g/kg VS)	Møller et al., 2004
	12,2 (2,6) (g/L)	2,9 (0,5) (g/L)	n.d.	12,5(0,0) (g/L)	8 (0,0) (g/L)	n.d.	n.d.	n.d.	Molinuevo-Salces et al., 2011
	25,3 (0,1) (g/L)	11,4 (0,1) (g/L)	n.d.	26,9 (0,2) (g/L)	18,1 (0,2) (g/L)	n.d.	n.d.	n.d.	Riano et al., 2011
	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	49% de VS	49% de VS	1% de VS	(Hill et Barth, 1977)
Restes de repas	327±73 (g/L)	n.d.	n.d.	266±1 (g/L)	254±7 (g/L)	n.d.	n.d.	n.d.	Neves et al., 2009
	380647 gCOD m ⁻³	12247 gCOD m ⁻³	8747 gCOD m ⁻³	291000 gCOD m ⁻³	260000 gCOD m ⁻³	153400±11180 g. m ⁻³	85800±8320 g. m ⁻³	20800±2860 g. m ⁻³	Zaher et al., 2009

n.d. : non disponible

Tableau V-6 : Valeurs des paramètres cinétiques de la digestion anaérobie mono-substrat (fumier de bovin, lisier de porc, restes de repas)

	$K_{H,ch}$	$K_{H,pr}$	$K_{H,lip}$	μ_{1max}	$\mu_{2max}(j^{-1})$	$K_{s1}(mg.L^{-1})$	$K_{s2}(mg.L^{-1})$	$K_{I2}(g.L^{-1})$	Références
Fumier de bovin	0,019 ^a	0,025 ^a	0,022 ^a	1,8 - 1,6 ^b	0,21-0,37 ^b	500 ^c	120 ^c	5 ^c	^a Zaher et al., 2009 ^b Angelidaki et al., 1993 ^c Angelidaki et al., 1999
				0,4	0,4	160	0,82		Simeonov et al., 1996
				0,313	0,313	n.d.	3000	9	Husain, 1998
Lisier de porc				5,0 - 4,5	0,56 - 1,0	150	25	0,3	Hill et Barth, 1977
				0,3	0,6	150	120	0,015	Kiely et al., 1997
Restes de repas	5,22 ^a	1,86 ^a	1,24 ^a	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	^a Zaher et al., 2009

n.d. : non disponible

Tableau V-7 : Valeur des paramètres cinétiques et les coefficients de rendement pour le modèle de ^a Simeonov (Simeonov et al., 1996) et ^b Noykova (Noykova et al., 2002) pour une digestion anaérobie de fumier de bovin en mode discontinu (D=0)

$\mu_{1max}(j^{-1})$	$\mu_{2max}(j^{-1})$	$\beta(L/mg.j)$	$k_1(j^{-1})$	$k_2(j^{-1})$	$K_{s1}(mg L^{-1})$	$K_{s2}(mg L^{-1})$	$Y_1()$	$Y_2()$	$Y_b()$	$Y_g(L/mg^{-1})$
0,4 ^a 0,8313 ^b	0,4	0,5	2,5e-3	4e-3	160	0,82	2,64e-2	2,64e-2	45,51	74,54

La valeur de la constante de Contois utilisée est celle obtenue par Xu (Xu Y. S. et al., 2012, in press), pour la co-digestion anaérobie du lisier de porc, et des restes de repas. Les valeurs des paramètres des cinétiques de croissances des monomères et leurs coefficients de rendement associés, sont celles du modèle ADM1 (Batstone et al., 2002).

Les valeurs des paramètres cinétiques restant sont celles qui ont été utilisées pour la modélisation de la digestion anaérobie de fumier de bovin en mode discontinu et sous régime mésophile (Simeonov et al., 1996 ; Noykova et al., 2002).

V.C.4. Procédure de modélisation la co-méthanisation de mélange de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas

La confrontation de la production de méthane mesurée expérimentalement et prédite par le modèle de Couplage (avant vérification des paramètres) démontre des écarts importants entre les valeurs mesurées et prédites (résultats non explicités). On constate que les valeurs des paramètres du modèle doivent être vérifiées pour améliorer la qualité de simulation du modèle. La vérification des valeurs des paramètres du modèle permet de valider ou non le modèle de Couplage, selon la valeur des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs simulées de production de méthane (incertitudes sur la sortie de méthane prédite par le modèle).

Le modèle peut être validé par simple estimation des paramètres, si le critère de validation est rempli. Le critère de validation consiste à minimiser la valeur de la fonction de coût $J(\theta)$ (équation V-21) autrement dit la minimisation de l'erreur quadratique moyenne entre les valeurs de méthane mesurées expérimentalement et celles prédites par le modèle de Couplage. Dans le cas contraire, la procédure de la modélisation par analyse de sensibilité doit être effectuée (figure V-3, page 125).

V.C.4.a. Identification du modèle de Couplage : ESTIMATION PARAMETRIQUE

L'**identification** d'un système peut se définir comme la démarche qui consiste à rechercher des modèles mathématiques permettant de mettre en relation les sorties du système avec ses entrées.

L'identification d'un système dynamique à état continu consiste à trouver une structure de modèle, et d'estimer ses paramètres. Dans le cadre du système de modèles de bioprocédés (modèle non linéaire), l'identification du modèle est parfois complexe à cause de la non linéarité du modèle ainsi que la forte corrélation entre les paramètres du modèle.

V.C.4.a.1 Identifiabilité des paramètres

Différentes définitions d'identifiabilité sont avancées dans la littérature. Ces définitions parlent de l'unicité de solution dans un cadre idéalisé dépendant seulement de la structure du modèle (Glover et Willems, 1974), de la discernabilité des variables de sortie (Grewal et Glover, 1975 ; 1976), du choix de l'estimateur, qui se définit par l'existence d'un optimum global ou local (Bellman et Aström, 1970 ; Manterson, 1973), et de la convergence de l'estimateur (Tse et Anton, 1972 ; Ljung, 1976).

C'est la définition avancée par Bellman et Aström (1970), et Manterson (1973) qui est utilisée dans notre cas. On peut retrouver plusieurs variantes de terminologie de l'identifiabilité des paramètres dans la littérature (identifiabilité structurelle a priori, identifiabilité a posteriori, identifiabilité pratique, et identifiabilité en probabilité (orientée convergence)) (Thomassin, 2005). Pour identifier les paramètres du **modèle de Couplage**, nous nous intéressons sur l'identifiabilité structurelle et pratique.

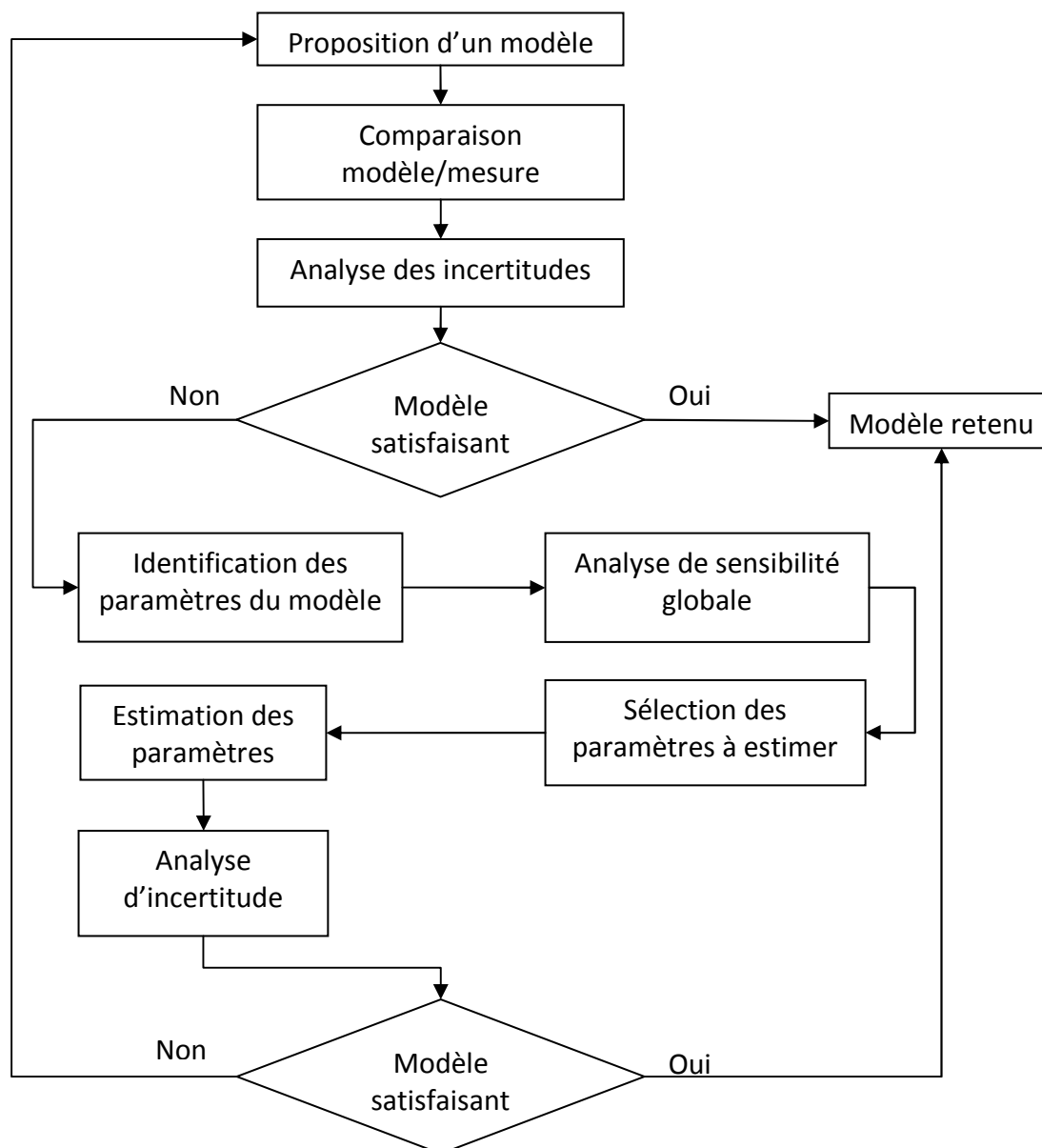


Figure V-3 : Procédure de modélisation : choix et validation du modèle.

V.C.4.a.2 Identifiabilité structurelle

Le but est de vérifier si tous les paramètres du modèle sont tous identifiables c'est-à-dire peuvent être tous estimés sinon au moins leur combinaison. L'identifiabilité structurelle

s'applique dans le cas où les mesures sont idéales, c'est-à-dire des mesures continues non bruitées qui s'ajustent parfaitement au modèle.

Pour les modèles de type non linéaire comme les cinétiques de MONOD, il faut procéder à la linéarisation du modèle (Dochain et Vanrolleghem, 2001) par la méthode de :

- développement en série de Taylor (**Annexe2**), appliqué dans le domaine temporel ou
- en séries génératrices (**Annexe 3**), appliquées dans le domaine des entrées

L'existence d'une solution unique pour θ au système d'équations obtenu par la linéarisation du modèle, semblable à celui du développement en série de Taylor est une condition suffisante d'identifiabilité structurelle.

V.C.4.a.3 Identifiabilité pratique

L'identifiabilité pratique est complémentaire à l'identifiabilité structurelle. Dans le cadre théorique, l'identifiabilité pratique concerne l'estimation des paramètres du modèle. Son but est de déterminer les valeurs des paramètres θ en minimisant le critère quadratique de l'erreur de sortie $J(\theta)$.

L'estimateur des moindres carrés des paramètres θ repose sur le critère de minimisation de la fonction de coût quadratique $J(\theta)$ qui se traduit par la relation suivante :

$$\hat{\theta} = \arg \min_{\theta} J(\theta) \quad (V-21)$$

$$\text{Avec } J(\theta) = \sum_{i=1}^N \left(y_i(\hat{\theta}) - y_{mes}(t_i) \right)^T Q_i \left(y_i(\hat{\theta}) - y_{mes}(t_i) \right) \quad (V-22)$$

$y_{mes}(t_i)$ et $y_i(\hat{\theta})$ sont respectivement les vecteurs de N valeurs mesurées et des valeurs prédites aux instants $t_i (i = 1, \dots, N)$, et Q_i est la matrice de pondération qui est souvent choisie comme l'inverse de la matrice de covariance des erreurs de mesures.

V.C.4.a.4 Estimation paramétrique : méthode itérative :

La méthode itérative est une méthode de descente qui nécessite une initialisation du vecteur des inconnues ainsi qu'un algorithme permettant de générer une succession des vecteurs solutions afin d'atteindre le minimum.

Pour estimer les paramètres du modèle de couplage, nous avons adopté la méthode inverse de Levenberg-Marquardt, qui est une variante de la méthode de Gauss-Newton (Eq.V-22) :

$$\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} + \lambda^{(k)} \left[S^T(\theta^{(k)}) \right]^{-1} S^T(\theta^{(k)}) \left(y - y_{mo}(\theta^{(k)}) \right) ; k = 0, 1, \dots \quad (V-23)$$

À chaque itération, les sensibilités S et le modèle y_{mo} sont calculés et la constante $\lambda^{(k)}$ est ajustée.

La méthode de Levenberg-Marquardt consiste à introduire une matrice définie positive $\Omega^{(k)}$ pondérée par un réel $\mu^{(k)}$ à la matrice initiale à inverser :

$$\theta^{(k+1)} = \theta^{(k)} + \lambda^{(k)} [S^T(\theta^{(k)}) + \mu^{(k)} \Omega^{(k)}]^{-1} S^T(\theta^{(k)}) (y - y_{mo}(\theta^{(k)})) ; k = 0, 1, \dots \quad (V-24)$$

$$\Omega^{(k)} = \text{diag} (S^T(\theta^{(k)}) S(\theta^{(k)})) \quad (V-25)$$

L'algorithme de Levenberg-Marquadt consiste à attribuer à une valeur suffisamment petite de l'ordre de 10^{-3} par exemple (Petit et Maillet) et à initialiser $\theta^{(k)}$, et ensuite de procéder à la résolution du problème direct pour obtenir y_{mo} , ensuite de calculer la matrice des sensibilités $S(\theta^{(k)})$ (**Annexe 4**) et la matrice $\Omega^{(k)}$, de calculer le vecteur paramètre $\theta^{(k+1)}$ en résolvant le problème direct avec $x^{(k+1)}$. Le calcul s'arrête en fonction de critère fixé sur $J(\theta^{(k+1)})$, c'est-à-dire $J(\theta^{(k+1)})$ est inférieur à un nombre petit positif choisi par l'estimateur. L'algorithme de calcul de Levenberg-Marquardt est décrit par la figure V-4.

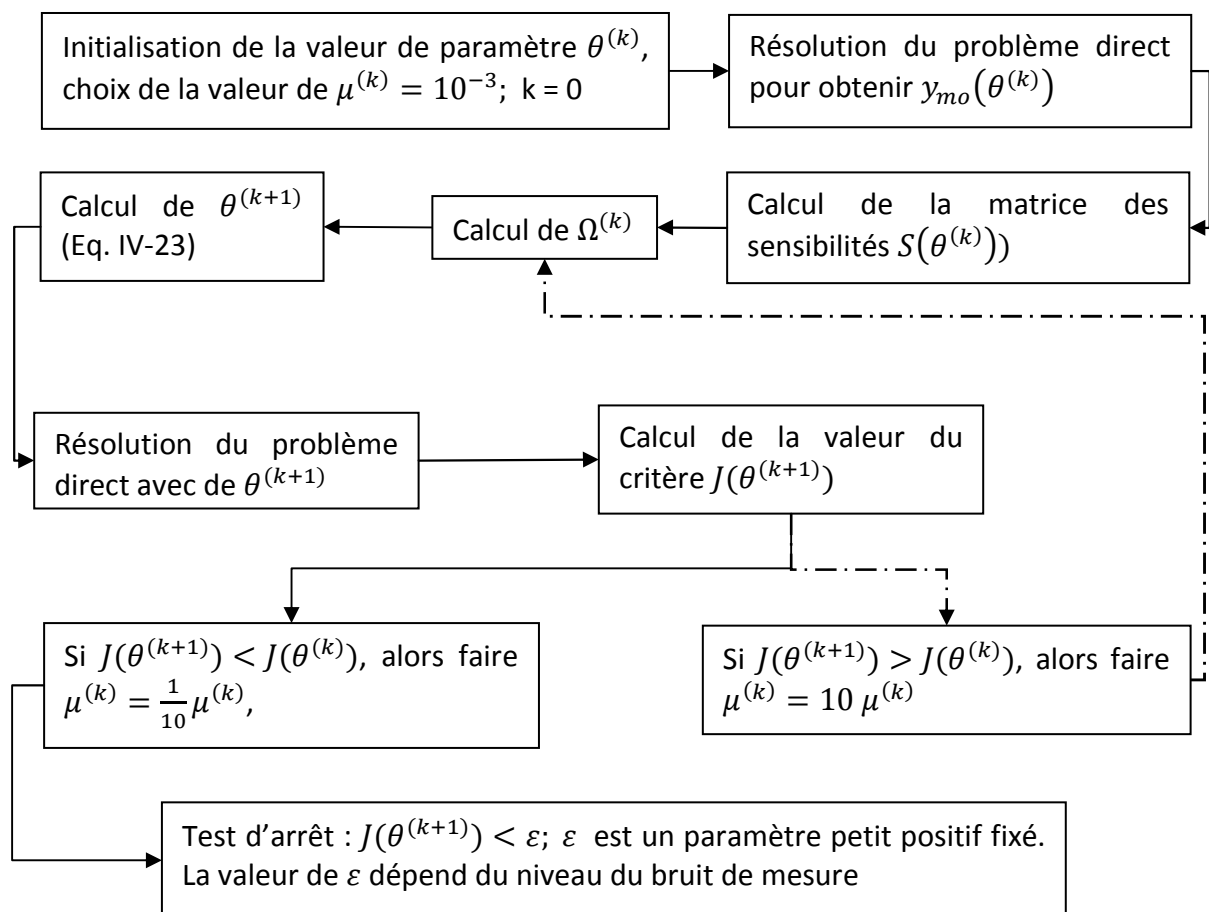


Figure V-4 : Mise en œuvre de la méthode de Levenberg-Marquardt (Petit et Maillet).

Pour notre modèle de couplage, tout l'ensemble des paramètres a été identifié. Le modèle de Couplage est représenté par 12 variables d'état, 21 paramètres, et une sortie supplémentaire qui est le débit journalier du méthane (la seule sortie disponible par voie expérimentale pour notre cas). Parmi les 21 paramètres du modèle, seul le taux de dilution qui n'a pas été identifié. La co-méthanisation s'est effectuée en mode discontinu ($D=0$). L'intervalle de variation des paramètres a été fixé en fonction des valeurs des paramètres utilisées pour modéliser la digestion anaérobie du fumier de vache et du lisier de porc (Noykova et al., 2002 ; Zaher et al., 2009) (tableau V-7).

Tableau V-8 : Intervalle de variation de valeurs des paramètres du modèle de Couplage à identifier utilisé pour la digestion anaérobie des déchets fermiers (Noykova et al., 2002 ; Zaher et al., 2009).

Paramètres	Signification	Intervalle de variation	Unité
$k_{hyd,ch}$	Constante d'hydrolyse associée aux carbohydrates	[0,001 10]	d^{-1}
$k_{hyd,pr}$	Constante d'hydrolyse associée aux protéines	[0,001 10]	d^{-1}
$k_{hyd,li}$	Constante d'hydrolyse associée aux lipides	[0,001 10]	d^{-1}
μ_{1max}	Taux spécifique de croissance maximale en biomasse acidogène	[0, 1 30]	d^{-1}
μ_{2max}	Taux spécifique de croissance maximale en biomasse méthanogène	[0, 1 1]	d^{-1}
K_{s1}	Constante de demi-saturation associée au substrat S_1	[10 1000]	$g\ L^{-1}$
K_{s2}	Constante de demi-saturation associée au substrat S_2	[0, 1 120]	$g\ L^{-1}$
K_{I2}	Constante d'inhibition associée au substrat S_2	[0, 1 50]	$g\ L^{-1}$
K_X	Constante de Contois	[0, 1 50]	$gCOD_S.gCOD_B.d^{-1}$
k_1	Coefficient de dégradation bactéries acidogène	[0,001 1]	d^{-1}
k_2	Coefficient de dégradation bactéries méthanogène	[0,001 1]	d^{-1}
Y_1	Coefficient de rendement de biomasse acidogène	[0,01 0,3]	$mg(X_1)/mg(VS)$
Y_2	Coefficient de rendement de biomasse méthanogène	[0,01 0,1]	$mg(X_1)/mg(VS)$
Y_g	Coefficient de rendement de par rapport à la sortie de méthane	[10 100]	$l^2.mg^{-1}$

β	Taux de solubilisation des matières solubles par unité de biomasse acidogène	[0,01 1]	$l.mg^{-1}.d^{-1}$
Y_b	Coefficient de rendement de la consommation des AGVs par les biomasses	[0,1 50]	$mg.mg^{-1}$
$f_{fa_{li}}$	Coefficient stœchiométrique du lipide	[0,001 1]	$mg.mg^{-1}$
Y_{ch}	Rendement de la biomasse par rapport au substrat (carbohydrates)	[0,001 1]	$g(X_1)/g(X_{ch})$
Y_{pr}	Rendement de la biomasse par rapport au substrat (protéines)	[0,001 1]	$g(X_1)/g(X_{pr})$
Y_{li}	Rendement de la biomasse par rapport au substrat (lipides)	[0,001 1]	$g(X_1)/g(X_{li})$

V.C.5. Comparaison modèle/mesure

V.C.5.a. Production journalière et cumulée de méthane de la co-méthanisation de fumier de vache, lisier de porc, et restes de repas (Modèle de Simeonov)

Nos premiers résultats de simulation concernent la production journalière en méthane de la co-méthanisation du mélange n°1 (70% en fumier de vache, 28% en lisier de porc, 2% en restes de repas). Le modèle utilisé est le modèle tri-phasique qui a été développé par Simeonov. Nous avons repris les mêmes valeurs de paramètres utilisées pour la modélisation de la méthanisation de fumier de bovin dans un réacteur fonctionnant en mode discontinu et en régime mésophile, pour simuler la production journalière et cumulée en méthane de la co-digestion du mélange n°1.

Pour obtenir ces résultats, nous avons utilisé la méthode de Runge-Kutta 4-5 pour résoudre notre système d'équations différentielles ordinaires (EDO). Notre système d'équations est composé de 5 équations différentielles ordinaires, non linéaires par rapport à ces paramètres. Les 5 variables d'état sont, les concentrations en MV soluble $y(1)$, la concentration en biomasse acidogène $y(2)$, la concentration en DCO soluble $y(3)$, la concentration en biomasse méthanogène $y(4)$ et la concentration en AGV $y(5)$. Nous avons utilisé des solveurs (ODE45, ODE23tb) de Matlab pour résoudre notre système d'équations différentielles ordinaires. La fonction principale qui résout le système d'EDO fait appel à la sous fonction explicitant le système d'EDO, l'extrait du code de calcul utilisé est illustré en **Annexe 5**.

Les résultats de simulation sont illustrées sur les figures V-5 et V-6. Nous pouvons constater une mauvaise reproduction de la sortie journalière en méthane, l'allure des deux courbes sont différentes l'une de l'autre. Une sous-estimation de la production journalière en méthane a été observée pendant les 35 jours de la co-méthanisation de 70% de fumier de vache, 28% de lisier de porc et 2% de restes de repas (mélange n°1). Cette surestimation pourrait être expliquée par l'hypothèse sur les concentrations en substrats solubles utilisées

en entrée du modèle. Les concentrations en polymères sont considérées comme étant déjà solubles et qui sont déjà prêtes pour être transformées en AGVs par les bactéries acidogènes, mais ceci n'est pas le cas pour la réalité. Le mélange est composé de substrat riche en polymères sous formes particulières (fumier de vache, restes de repas). L'hydrolyse de ces substrats n'a pas été prise en compte par le modèle. Pour le cas de la production du méthane cumulée pendant le temps de digestion, les écarts entre la sortie expérimentale et la sortie modèle sont très importants tout au long de la durée de la digestion. Le méthane cumulé simulé par le modèle est sous-estimé par rapport à la sortie expérimentale. L'hypothèse sur la solubilité des substrats au début de la fermentation (d'après le modèle de Simeonov), ayant été évoquée pour la production journalière du méthane, est une des raisons, qui pourrait interpréter cette sous-estimation.

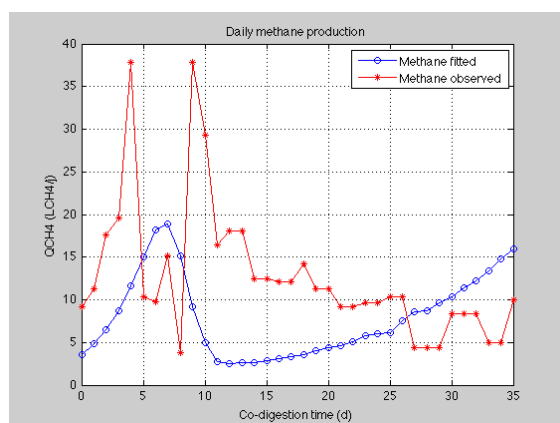


Figure V-5 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle de Simeonov

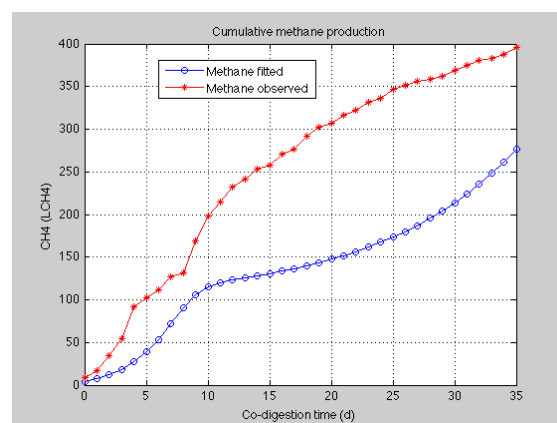


Figure V-6 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle Simeonov

V.C.5.b. Production journalière et cumulée de méthane de la co-méthanisation de fumier de vache, lisier de porc, et restes de repas (Modèle de Couplage)

Notre système d'équations est composé de 12 équations différentielles ordinaires, non linéaires par rapport à ces paramètres. Les 12 variables d'état sont, les concentrations en polymères (carbohydrates, protéines, et lipides), qui sont représentés respectivement par $y(1)$, $y(2)$ et $y(3)$, les concentrations en monomères (sucre1, acides aminés, et acides gras, sucre2), représentés par $y(4)$ à $y(7)$, la concentration en MV soluble $y(8)$, la concentration en biomasse acidogène $y(9)$, la concentration en DCO soluble $y(10)$, la concentration en biomasse méthanogène $y(11)$ et la concentration en AGV. Nous avons utilisé des solveurs (ODE23tb : méthode implicite de Runge-Kutta pour résoudre un système d'EDO's complexe) de Matlab pour résoudre notre système d'équations différentielles ordinaires (**Annexe 6**).

Un ajustement des valeurs des paramètres cinétiques et les paramètres de rendement utilisés dans le modèle de Simeonov ainsi que les valeurs des constantes d'hydrolyse des polymères prise dans le travail de Zaher (Zaher et al., 2009), a été nécessaire. Pour l'estimation des valeurs des paramètres du modèle de Couplage. Nous avons utilisé la fonction **idnlgrey** de System Identification Toolbox de Matlab (identification

des paramètres d'un système d'équations différentielles ordinaires non linéaires). Cette fonction est conçue pour estimer la valeur des paramètres d'un système d'équations différentielles ordinaires non linéaires. **idnlgrey** est une fonction qui fait appel à deux sous fonctions qui sont la sous fonction explicitant le système d'EDO avec les sorties du modèle selon les données disponibles par voie expérimentale, ainsi que la sous fonction **pem** permettant de choisir l'algorithme de calcul pour estimer les valeurs des paramètres. La méthode de la minimisation des erreurs entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites de méthane, exprimée par l'équation (V-21), est au choix du simulateur. Pour notre cas, nous avons choisi la méthode de Levenberg-Marquardt pour minimiser la valeur de la fonction de coût quadratique $J(\theta)$. Un extrait du code de calcul utilisé est explicité en **Annexe 7**, les valeurs des paramètres estimées sont illustrées dans le tableau (V-9). On constate que la variation des paramètres cinétiques associés à la phase d'hydrolyse n'est pas importante par rapport à leurs valeurs initiales. Pour le cas de la constante de Contois K_x , la constante de demi-saturation K_{S1} , et la constante de solubilisation β , leurs valeurs n'ont pas changé après estimation. On peut conclure que les valeurs de ces paramètres ne dépendent pas du type de substrats qui ont été co-digérés.

Pour le cas des taux spécifiques de croissances maximales des biomasses acidogènes et méthanogènes (μ_{1max} , μ_{2max}), leurs valeurs dépendent fortement d'un type de substrat à un autre ainsi que le mode de la digestion adoptée.

Tableau V-9 : Intervalles de variations, valeurs initiales et valeurs estimées des paramètres du modèle de Couplage.

Paramètres	Intervalle de variation	Valeurs initiales	Valeurs estimées	Unité
$k_{hyd,ch}$	[0,001 10]	0,019	0,0199	d ⁻¹
$k_{hyd,pr}$	[0,001 10]	0,025	0,0253	d ⁻¹
$k_{hyd,li}$	[0,001 10]	0,022	0,0375	d ⁻¹
μ_{1max}	[0, 1 30]	0,4	0,9071	d ⁻¹
μ_{2max}	[0, 1 1]	0,4	0,1834	d ⁻¹
K_{S1}	[10 1000]	160	160	g L ⁻¹
K_{S2}	[0, 1 120]	0,82	1,0299	g L ⁻¹
K_{I2}	[0, 1 50]	41,85	41,4587	g L ⁻¹
K_X	[0, 1 50]	18,05	18,05	gCOD _S .gCOD _B .d ⁻¹
k_1	[0,001 1]	0,0025	0,0563	d ⁻¹
k_2	[0,001 1]	0,004	0,0012	d ⁻¹
Y_1	[0,01 0,3]	0,0264	0,0105	mg(X ₁)/mg(VS)
Y_2	[0,01 0,1]	0,0264	0,0100	mg(X ₁)/mg(VS)
Y_g	[10 100]	74,54	74,5379	l ² .mg ⁻¹

β	[0,01 1]	0,5	0,5	$\text{l.mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
Y_b	[0,1 50]	45,41	45,51	mg.mg^{-1}
$f_{fa_{ii}}$	[0,001 1]	0,95	0,9930	mg.mg^{-1}
Y_{ch}	[0,001 1]	0,1	0,1006	$g(X_1)/g(X_{ch})$
Y_{pr}	[0,001 1]	0,1	0,1002	$g(X_1)/g(X_{pr})$
Y_{li}	[0,001 1]	0,1	0,1082	$g(X_1)/g(X_{li})$

Une amélioration de la qualité de la simulation de la production journalière et cumulée en méthane obtenue par le modèle de Couplage a été observée par rapport au résultat obtenu par le modèle de Simeonov. Les figures V-7- V-28 illustrent les productions journalières et cumulées du méthane de la co-digestion anaérobie de mélange de fumier de vache, de lisier de porc et des restes de repas (cas des mélanges n°1 - 5 et n°7 - 13).

Les sorties journalières pendant les quatre premiers jours de co-digestion simulées par le modèle de Couplage, sont relativement faibles comparées aux sorties expérimentales. Les résultats obtenus par le modèle de Couplage démontrent bien la phase d'hydrolyse des polymères sous formes particulières. La sous-estimation de la production journalière du méthane pendant les 5 premiers jours, pourrait être expliquée par les valeurs des concentrations en polymères, en substrats solubles (DCO et AGV) en entrée. Les concentrations en polymères ne sont pas disponibles par mesures expérimentales par manque des matériels. Les valeurs des concentrations en carbohydrates, protéines, et lipides ont été donc estimées. L'hypothèse de l'estimation de valeurs de ces concentrations a été basée sur les proportions en carbohydrates, en protéines, et en lipides contenues dans chaque mono-substrat (cf V.C.3.a.1). Les concentrations en substrats solubles (DCO et AGV) des mélanges ne sont pas disponibles par mesures expérimentales, à cause de l'objectif de la campagne expérimentale (test de BMP). En effet leurs valeurs ont été aussi estimées en fonction des caractéristiques physico-chimiques des mono-substrats.

Ainsi, pour le cas des mélanges n°1 et n°12 (figure V-7 au V-10), leurs matières volatiles (MV) ont la même valeur ($MV=1,19 \text{ g.kg}^{-1}$). En effet ces deux mélanges ont les mêmes concentrations en biomasses acidogènes et méthanogènes, étant donné que les concentrations de ces biomasses sont exprimées en fonction de la concentration en MV. Les productions journalières maximales étant de 34,7 et de 34,6 L de CH_4 respectivement, des valeurs qui sont presque les mêmes, pourtant les productions en méthane cumulées pour ces deux mélanges sont différentes (369,2 et 358,7 L de CH_4 respectivement). Les valeurs des concentrations en substrats solubles (DCO et AGV), ainsi que les valeurs de matières sèches (18,75 et 17,91 % respectivement) des deux mélanges pourraient être une explication de l'écart entre ces deux valeurs. Pour les séries de figures illustrant les productions journalières en méthane, on observe que plus la concentration en MV des mélanges est grande, plus la production en méthane l'est également. Toutefois une valeur de la concentration en MV de l'ordre de $0,88 \text{ g.kg}^{-1}$ est optimale pour produire le volume maximal (de l'ordre de 40 L de CH_4) journalier en méthane et une production totale de méthane de 415 L de CH_4 (figures V-15-16).

Au bout de 20 jours de fermentation, la sortie en méthane s'annule (cas des mélanges n°1, 3, 5, 11, 12 et 13). Ce cas est signalé pour les valeurs de MV comprises entre 1 et $1,31 \text{ g.kg}^{-1}$. Pour les mélanges contenant de matières volatiles comprises entre $0,69$ et $0,88 \text{ g.kg}^{-1}$ (mélanges n°2, n°4, n°8, et n°9), $0,60 \text{ g.kg}^{-1}$ (mélange n°10) et $0,54 \text{ g.kg}^{-1}$ (mélange n°7), l'annulation de la production journalière en méthane est enregistrée pour le 25^{ème}, 30^{ème} et 35^{ème} jour respectivement. Ces annulations correspondent à l'épuisement des substrats dans le milieu réactionnel. De plus, le modèle de Couplage est un modèle de digestion anaérobie fonctionnant en mode batch ($D=0$), l'annulation de la production de méthane confirme un épuisement des biomasses dans le réacteur.

En outre, la vitesse de dégradation des substrats dépend des concentrations initiales en biomasses acidogènes et méthanogènes qui sont fonctions de MV. Plus les concentrations initiales en MV sont grandes, plus la vitesse de dégradations substrats est rapide. Expérimentalement, la production de méthane diminue à partir du 19^{ème} jour de fermentation. Cette diminution pourrait être la cause du non alimentation en charges organiques ($D=0$) du milieu réactionnel. Rappelons que l'objectif de cette campagne expérimentale a été de tester le BMP des mélanges, les conditions opératoires ont été fixées par rapport à l'objectif de l'expérimentation.

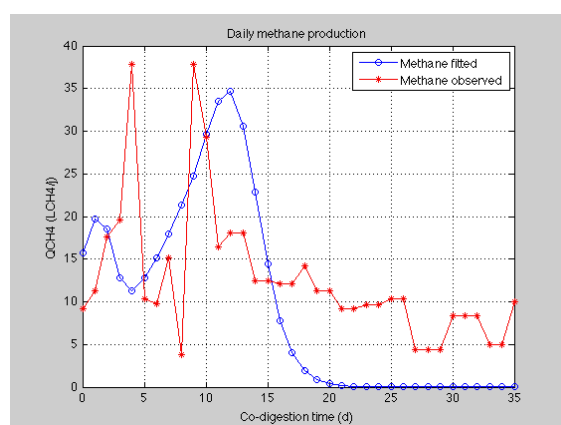


Figure V-7 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle de Couplage

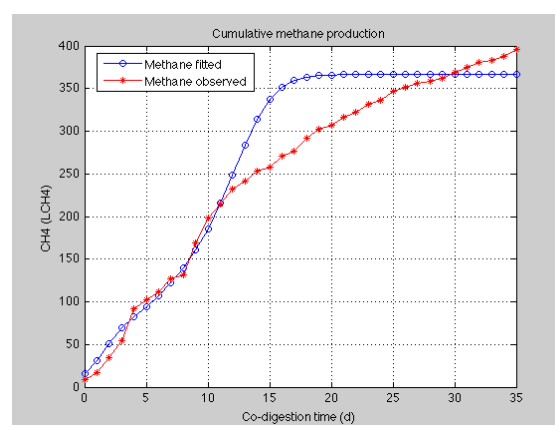


Figure V-8 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°1) et simulée par le modèle de Couplage

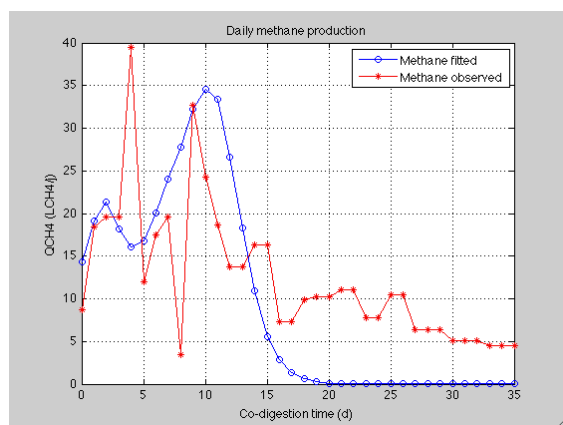


Figure V-9 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°12) et simulée par le modèle de Couplage

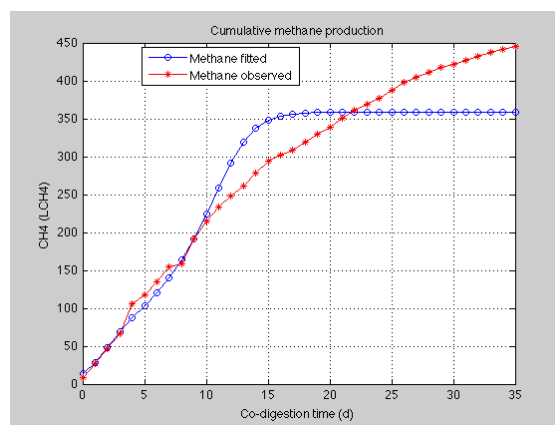


Figure V-10 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°12) et simulée par le modèle de Couplage

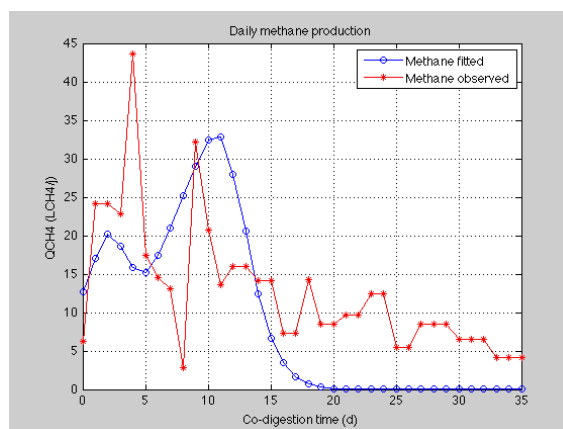


Figure V-11 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°3) et simulée par le modèle de Couplage

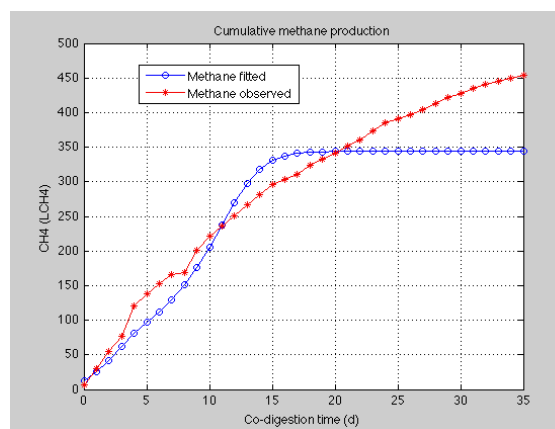


Figure V-12 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°3) et simulée par le modèle de Couplage

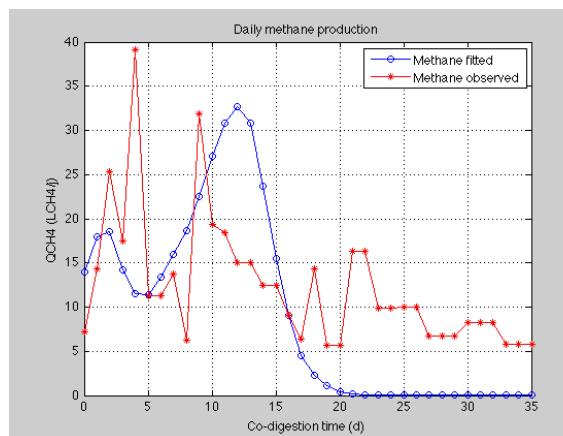


Figure V-13 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°5) et simulée par le modèle de Couplage

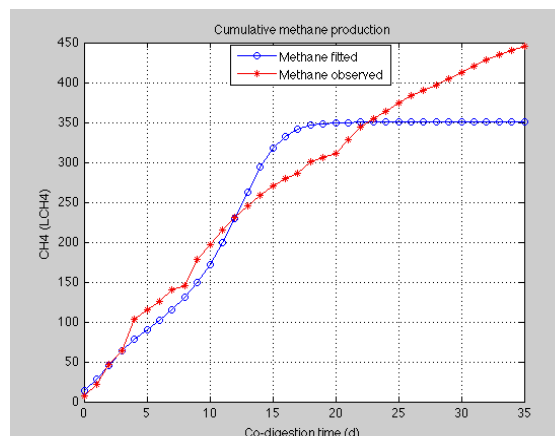


Figure V-14 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°5) et simulée par le modèle de Couplage

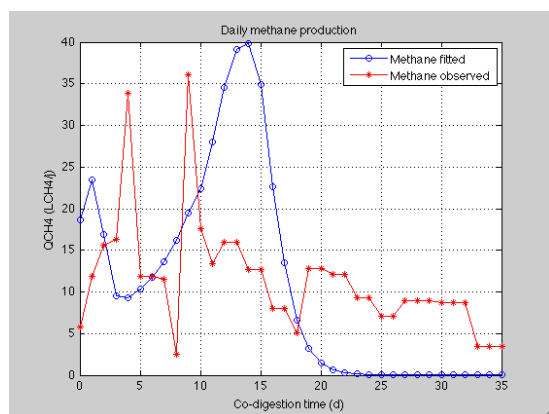


Figure V-15 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°8) et simulée par le modèle de Couplage

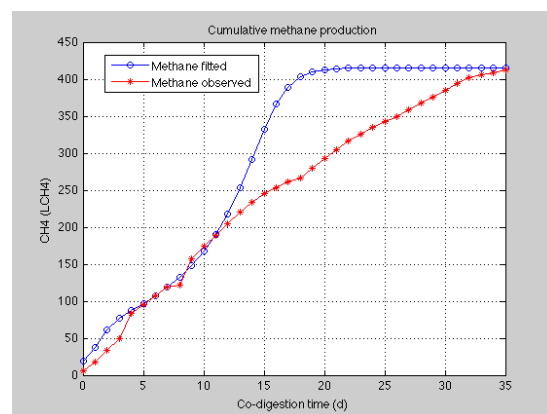


Figure V-16 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°8) et simulée par le modèle de Couplage

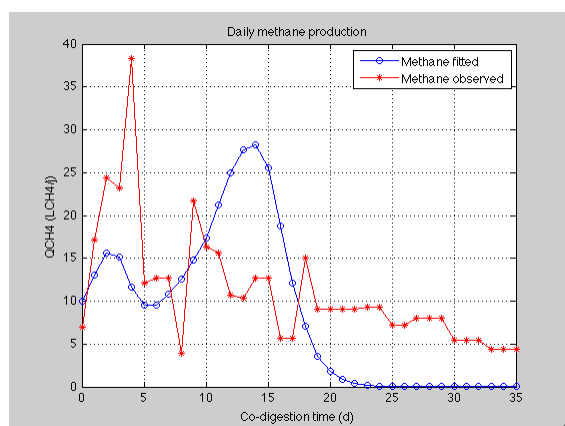


Figure V-17 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°4) et simulée par le modèle de Couplage

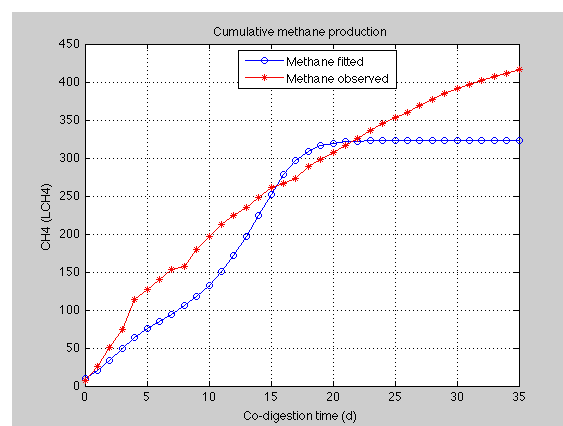


Figure V-18 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°4) et simulée par le modèle de Couplage

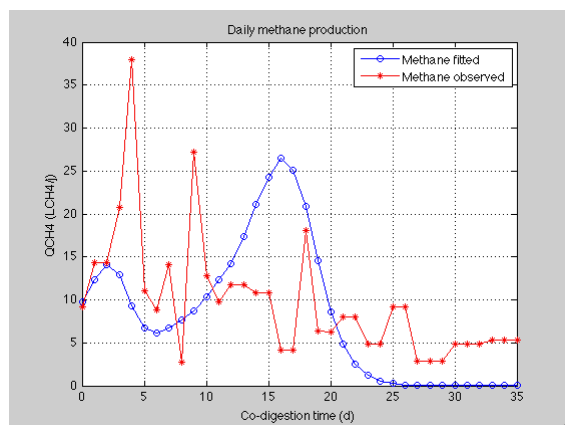


Figure V-19 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°9) et simulée par le modèle de Couplage

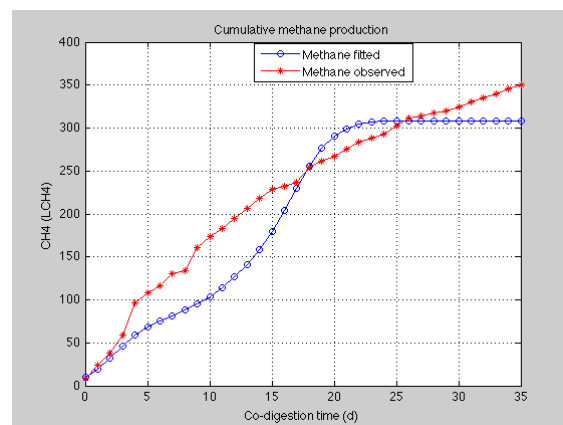


Figure V-20 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°9) et simulée par le modèle de Couplage

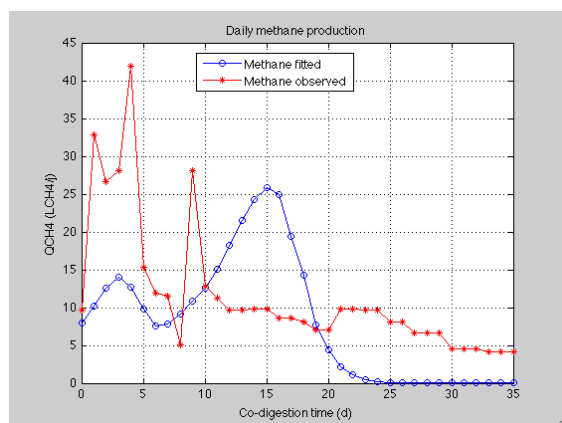


Figure V-21 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°2) et simulée par le modèle de Couplage

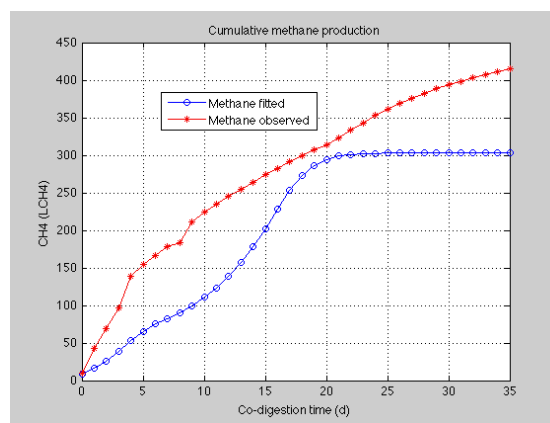


Figure V-22 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°2) et simulée par le modèle de Couplage

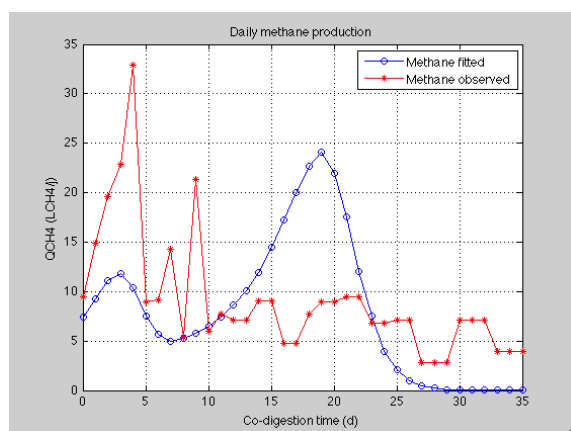


Figure V-23 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°10) et simulée par le modèle de Couplage

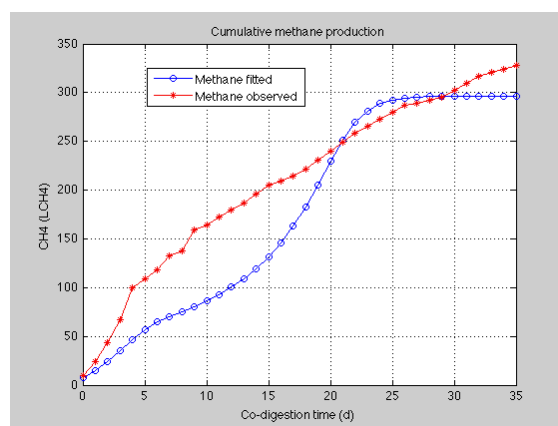


Figure V-24 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°10) et simulée par le modèle de Couplage

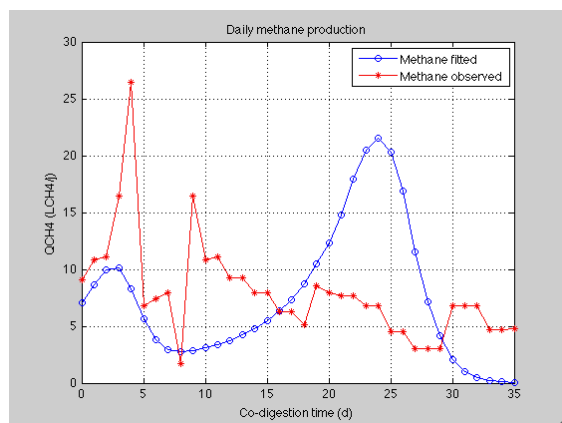


Figure V-25 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°7) et simulée par le modèle de Couplage

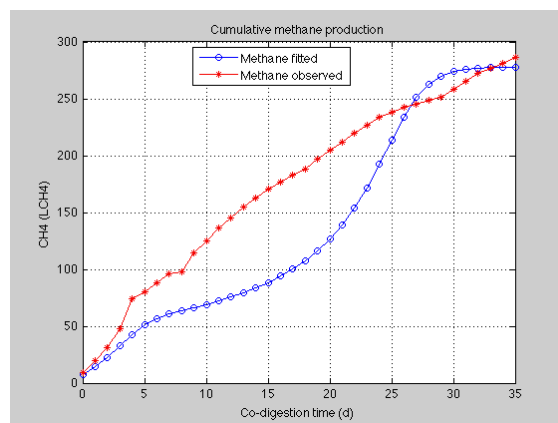


Figure V-26 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°7) et simulée par le modèle de Couplage

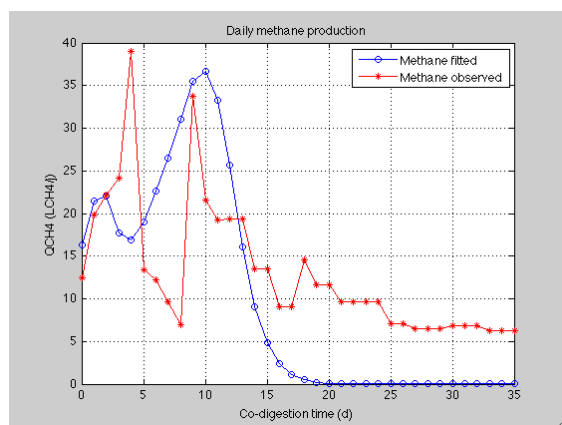


Figure V-27 : Production journalière de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°11) et simulée par le modèle de Couplage

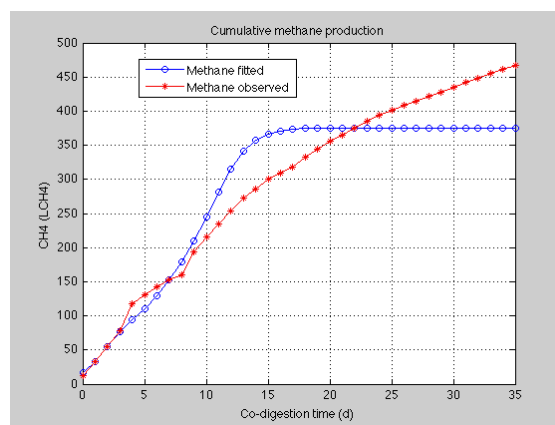


Figure V-28 : Production cumulée de méthane mesurée expérimentalement (mélange n°11) et simulée par le modèle de Couplage

Généralement, pour les mélanges (n°3, 5, 11, et 12) qui ont la valeur de MS respective 15,31, 16,60, 20,11, et 17,91 % voisine de la MS du mélange n°1 (18,75%) (mélange de référence pour l'estimation des valeurs des paramètres du modèle de Couplage), l'évolution de la courbe de la production journalière du méthane simulée suit à peu près celle obtenue par mesure expérimentale. Plus les mélanges sont devenus liquides (MS relativement faible par rapport au mélange de référence), plus les écarts entre les valeurs mesurées et simulées sont importants (cas des mélanges n°2, 4, 7, 8, 9, 10, et 13). Les courbes de production journalière de méthane simulées par le modèle de Couplage, suivent de moins en moins celles obtenues expérimentalement (figures V-17, V-19, V-21, V-23, et V-25).

En effet, on peut en déduire que les valeurs des paramètres du modèle de Couplage ne sont pas adaptées aux types de mélange plus liquide c'est-à-dire des mélanges présentant de MS relativement inférieur à 18,75%. De plus les valeurs des paramètres du modèle de Couplage ont été identifiées mais n'ont pas été optimisées.

L'optimisation du modèle de Couplage nécessite des données expérimentales adéquates. Nous ne disposons que des productions journalières et cumulées du méthane comme données expérimentales. De plus, une étape d'analyse de sensibilité des paramètres sur l'ensemble des sorties du modèle est indispensable pour définir l'influence des paramètres sur les sorties du modèle de Couplage.

V.C.6. Analyse de sensibilité paramétrique du modèle

L'étape de l'analyse de sensibilité paramétrique est une étape très importante dans tous les domaines de modélisations numériques. L'analyse de sensibilité paramétrique peut être précédée de l'étape de l'identifiabilité (structurelle, pratique) des paramètres. L'analyse de sensibilité (AS) permettra d'obtenir des informations sur l'influence des 21 paramètres sur les sorties du modèle de Couplage. Parmi les 21 paramètres du modèle de Couplage, quels paramètres sont plus influents sur la production journalière et cumulée du méthane,

on parle du **screening** ou du criblage des paramètres. L'objectif étant de réduire le nombre de paramètres à optimiser pour obtenir un modèle pertinent.

V.C.6.a. L'analyse de sensibilité locale, globale

L'analyse de sensibilité peut être locale ou globale. Les méthodes d'analyses de sensibilité locale reposent sur le calcul des variations en sortie du modèle pour une variation infinitésimale ($\pm 5\%$ par exemple) des paramètres θ autour d'une valeur nominale θ_0 (Turanyi et Rabitz, 2000).

Le coefficient de sensibilité est défini comme étant la dérivée partielle par rapport à un paramètre considéré, le temps et les autres paramètres du modèle sont considérés constants :

$$S_j(t, \theta) = \left. \frac{\partial y_{mod}}{\partial \theta_i} \right|_{t, \theta_k \text{ pour } k \neq j} \quad (V-26)$$

Dans le cas des modèles non dérivables, la méthode la plus simple est de faire une approximation de la dérivée partielle en la remplaçant par un rapport d'accroissements finis.

$$S_j(t, \theta) = \frac{y_{mod}(t, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_j + \Delta\theta_j, \dots, \theta_n) - y_{mod}(t, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_j - \Delta\theta_j, \dots, \theta_n)}{2\Delta\theta_j} \quad (V-27)$$

Pour ce calcul, on choisit une valeur de $\Delta\theta_j$ très petite devant θ_j et on calcul deux fois le modèle en bloquant t , ainsi que toutes les composantes de θ_k de θ qui diffèrent de θ_j .

Pour palier les problèmes des unités pendant la comparaison des différentes dérivées partielles, nous avons fait recours à la fonction de sensibilité logarithmique.

$$S_j(t, \theta) = \left. \frac{\partial \ln y_{mod}}{\partial \ln \theta_i} \right|_{t, \theta_k \text{ pour } k \neq j} \quad (V-28)$$

L'analyse de sensibilité globale permet de quantifier l'influence des différents paramètres sur la variabilité de la réponse du modèle (Saltelli et al., 2008). La méthode de l'analyse de sensibilité globale permet de varier les paramètres autour d'un intervalle de variation assez grand (tableau V-8). Cette méthode permet aussi d'étudier la sensibilité d'un paramètre en faisant varier tous les autres paramètres simultanément.

V.D CONCLUSION

Le choix d'un modèle phénoménologique de digestion anaérobie a été évoqué dans ce chapitre. Le modèle ainsi choisi doit tenir compte de la nature des substrats utilisés pendant les campagnes expérimentales sur la co-méthanisation des déchets fermiers et de déchets alimentaires, ainsi que le mode de fonctionnement du réacteur (température, mode de digestion). Chaque modèle doit être adapté à la réalité de l'expérimentation afin de mieux suivre l'évolution du milieu réactionnel.

Pour modéliser la co-méthanisation des déchets fermiers associés aux déchets alimentaires, une adaptation de modèle a été nécessaire. Cette adaptation a concernée la phase d'hydrolyse des polymères sous formes particulières. L'adaptation du modèle a conduit à l'ajout des systèmes d'équation supplémentaires au modèle de base, et qui a induit à une augmentation des variables à mesurer par la voie expérimentale (conditions initiales). Ces variables sont les concentrations en carbohydrates, en protéines, en lipides, pour les polymères particulières, et les concentrations en monomères tels que le sucre, les acides gras de longues chaines, les acides aminés. Dans notre cas, la mesure de ces concentrations ainsi énumérées précédemment n'a pas été possible (insuffisance des matériels). Nous avons adoptée une hypothèse afin d'estimer la valeur ces concentrations. Le modèle ainsi adapté a été dénommé modèle de Couplage.

Comme dans tous domaines de modélisation numérique, le modèle de Couplage doit être validé par des données expérimentales. Le modèle de Couplage n'a pas été validé par manque des données expérimentales. Nous n'avons disposé que des sorties journalières et cumulées de méthane comme données expérimentales. Aucune des données de suivi de l'évolution des paramètres physico-chimiques (DCO, AGV) n'a été disponible sur l'ensemble des expérimentations réalisées (13 mélanges).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les axes visés dans cette thèse ont concerné les aspects théoriques et expérimentaux de la co-méthanisation des effluents liquides et solides. La faisabilité de la co-méthanisation dépend des caractéristiques des co-produits utilisés comme substrats initiaux. Nous avons effectué des recherches bibliographiques sur la mise en œuvre de la méthanisation des effluents liquides et des déchets solides. Notre démarche a été de mettre en évidence les paramètres clés du fonctionnement de processus de méthanisation par voie humide et par voie sèche.

La méthanisation des déchets solides (méthanisation par voie sèche) nécessite un prétraitement (criblage, broyage) des déchets en entrée. En effet, la réduction de la taille des substrats facilite l'homogénéisation du milieu réactionnel. Comparée à la méthanisation humide (méthanisation des effluents liquides), la méthanisation par voie sèche présente des particularités, notamment son instabilité, mais également son meilleur rendement en méthane. Cette instabilité est parfois la cause de l'inhibition du processus de la digestion anaérobie par accumulation des sous-produits intermédiaires du processus. Ainsi les risques d'inhibitions du milieu réactionnel par les AGVs, l'ammoniac libre et l'ammonium sont très fréquents (selon le type de substrat méthanisé).

Parmi les paramètres de fonctionnement du processus de la digestion anaérobie, nous avons retenu la DCO, le taux d'AGV, le pH, la température du milieu réactionnel, les formes d'azotes, le COT, la MS et la MV comme paramètres clés. La première campagne expérimentale avait pour but dans un premier temps de vérifier les caractéristiques des déchets de fermes (fumier, lisier) proposés dans la littérature (partie bibliographique). Les substrats utilisés en entrée de la co-méthanisation ont été choisis en fonction de la disponibilité des déchets sur le site de l'EPLEFPA. Dans un deuxième, temps cette campagne expérimentale nous a permis d'appréhender les différentes conditions de travail entre la co-méthanisation des effluents liquides et la co-méthanisation des déchets solides.

Afin d'éviter les problèmes rencontrés pendant les 2 premières séries de l'expérimentation, le choix de type de réacteur (du dispositif expérimental) doit tenir compte de l'état physique des substrats utilisés. L'importance de ce choix a été confirmée par des pannes techniques occasionnées par la texture des déchets utilisés (homogénéisation du milieu réactionnel non accessible). Malgré ces problèmes techniques, des productions de biogaz ont eu lieu, mais le biogaz produit a été pauvre en composition de méthane. Une nouvelle méthode de préparation des déchets a été adoptée pour la co-méthanisation de fumier de vache, de lisier de porc et du lisier de vache. Cette nouvelle méthode nous a permis d'obtenir une meilleure proportion en méthane qui compose le biogaz. Afin de mieux appréhender les conduites expérimentales sur la co-digestion de mélanges de déchets, la connaissance des informations a priori sur les expérimentations est importante.

L'élaboration d'un plan de mélange s'est appuyée de l'outil plan d'expérience développé dans le chapitre 3. Le plan de mélange est composé des 3 déchets retenus par la démarche de typologie des déchets de fermes (fumier de vache, et lisier de porc) et les

restes de repas. Le choix de ces trois types de déchets résulte des analyses des paramètres clés de la digestion anaérobie. La seconde campagne expérimentale a concerné la réalisation du plan de mélange ainsi défini. L'objectif étant de faire le test BMP des mélanges proposés, en fonction de la proportion de chaque composant qui définit le mélange d'une loi de mélange de plusieurs déchets à une fin de test de BMP. Des lois obtenues par la régression PLS ont été proposées, et nous ont permis d'estimer les potentiels méthane et biogaz d'autres mélanges situant à l'intérieur du domaine expérimental ainsi défini. Les figures de contour de réponse (potentiel méthane) ont révélées des synergismes entre les composants de mélange. Une autre loi (se basant sur la loi de Weibull) de prédiction de potentiel méthane des mélanges basés sur le fumier de vache, lisier de porc et restes de repas a été proposée. Cette nouvelle loi fait intervenir les caractéristiques (potentiel méthane, MS, MV, et la fraction en masse) des substrats qui composent le mélange.

Une deuxième partie de la modélisation de la co-méthanisation des co-produits solides et liquides a concerné la prédiction de la production journalière et cumulée de méthane par un modèle phénoménologique. Le modèle choisi parmi ceux illustrés dans le chapitre est un modèle tri-phasique, un modèle dédié à modéliser la digestion anaérobie de fumier de vache. Une adaptation de ce modèle a été nécessaire afin de tenir compte le type substrat utilisé au cours des campagnes expérimentales. Par manque des données expérimentales pour les valeurs des entrées initiales pour le modèle de Couplage, des hypothèses sur l'estimation des concentrations en polymères des mélanges étudiés ont été fixées. Ces hypothèses se sont basées sur les proportions des concentrations des mono-substrats dans la littérature.

Perspectives

Nous avons classé en trois parties, les perspectives de ce travail.

D'abord, une suite logique de ce travail s'oriente plus vers une campagne expérimentale à des fins de caractérisation biochimique des matières organiques contenues dans le substrat en entrant de la méthanisation. Le but est de déterminer les concentrations en polymères des substrats complexes tels que le fumier, le lisier et les restes de repas ainsi que leurs mélanges en fonction des proportions respectives de ces déchets. La détermination de la caractéristique biochimique (glucides, polysaccharides, cellulose, hémicelluloses, lignines, protéines, lipides) de ces déchets ainsi que leur mélange, pourrait donner des informations cruciales pour la phase d'hydrolyse pendant leur (co) – méthanisation. De plus, cette caractérisation biochimique des mélanges permettra aussi d'obtenir des informations nécessaires pour la modélisation de la co-méthanisation de mélanges de déchets (conditions initiales pour la phase d'hydrolyse). Cependant, le suivi de l'évolution de ces polymères par voie expérimentale (suivi pendant le temps de la digestion), nous permettra aussi de valider ou pas la loi qui a été développée pour estimer les concentrations en carbohydrates, protéines, et lipides, d'une part, et d'autre part, la validation du modèle de Couplage en dépend.

Ensuite, des études approfondies sur le métabolisme de la co-digestion anaérobie en milieu solides (visqueux, pâteux), permettront d'appréhender l'évolution des microorganismes de chaque étape pendant ladite fermentation. Étant données que les biomasses sont les principales responsables des transformations au cours du processus de la

digestion anaérobie, la connaissance de leur concentration pour chaque étape de la méthanisation (hydrolyse, acidogenèse, acétogenèse, et méthanogenèse) du milieu réactionnel est bénéfique pour la partie modélisation de la co-méthanisation des mélanges (modèle de Couplage). En effet, une méthode d'identification des croissances de microbiologies cellulaires pourrait être développée. Cette méthode consistera à dénombrer les bactéries responsables de chaque étape de transformation. En d'autre terme, le but étant de déterminer la vitesse de croissance des bactéries (indirectement le taux spécifique de croissance) qui est un paramètre important pour les modèles biochimiques de la digestion anaérobie.

Enfin, une loi permettant de généraliser l'estimation du potentiel méthane de mélange de déchets en fonction de leurs aspects synergétiques pourrait être développée. En outre une étude plus poussée sur l'effet des interactions des composants du mélange sur l'aspect biochimique du milieu réactionnel pourrait être une ouverture pour mieux comprendre l'évolution des paramètres à caractères inhibiteurs comme les AGVs, l'ammonium, l'ammoniac libre, et le pH. Ainsi, le suivi de l'évolution de la dégradation des matières organiques des mélanges doit tenir compte les aspects synergétiques entre ses composants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(ADEME, 2000) Techniques des gestions des déchets ménages. Collection connaitre pour agir. ADEME (ed.) Avril 2000.

(ADEME, 2006) ADEME Réunion. Problématique de déchets ménagers à La Réunion. Réunion ILC. Mardi 3 octobre 2006

(Andrews et Pearson, 1965) Andrews, J.F., Pearson E.A. Kinetics and characteristics of volatile acid productions in anaerobic fermentation processes. *International Journal of Air and Water Pollution*, 1965 9 : 439.

(Angeladiki et Sanders, 2004) Angeladiki, I., et Sanders, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2004, 3 : 117-129.

(Angelidaki et Ahring, 1993) Angeladiki, I., et Ahring, B.K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1993, 38(4): 560- 564.

(Angelidaki et al., 1993) Angeladiki, I., Ellegaard, L. et Ahring, B.K. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, 1993, 42: 159-166.

(Angelidaki et al., 1999) Angeladiki, I., Ellegaard, L., et Ahring, B.K. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, 63 : 363-372.

(Archer et al., 1990) Archer, D.B., Kirsop, B.H. The microbiology and control of anaerobic digestion. In Wheatley .*Anaerobic digestion, a waste treatment technology, Critical reports an applied chemistry*. London, Elsevier, 1990, 43-91.

(Ashekuzzaman, et Poulsen, 2011) Ashekuzzaman, S.M., Poulsen T. G. "Optimizing feed composition for improved methane yield during anaerobic digestion of cow manure based waste mixtures. *Bioresource Technology*, 2011 102(3) : 2213-2218.

(Batstone et al., 2002) Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. & Vavilin, V.A. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *IWA Scientific and Technical Report 13*, 2002. IWA Publishing, London, UK, 77p.

(Béline, 2008) Béline F. Fractionnement des lisiers. Le Cemagref, Unité de recherche de gestion des effluents d'élevage et des déchets municipaux.

(Bellman et Aström, 1970) Bellman, R., Aström J.K. On structural identifiability. *Mathematical Biosciences*, 1970, 7: 329-339.

(Bernard et al., 2001) Bernard, O., Hadj-Sadok, Z., Dochain, D., Genovesi, A., Steyer, J.-P. Dynamical modes development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnology and Bioengineering*. 75(4) November 20, 2001.

- (Bitton, 1994)** Bitton, G. Wastewater microbiology, *Wiley-Liss Editor*, 1994, New York.
- (Boopathy, 1996)** Boopathy R. Isolation and Characterization of methanogenic bacterium from swine manure. *Bioresource Technology*. 1996, 55, 231-235.
- (Boursier, 2003)** Boursier H. *Étude et modélisation des processus biologiques au cours du traitement aérobie du lisier de porcs en vue d'une optimisation du procédé*. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2003, 203 pages.
- (Buendía et al., 2009)** Buendía, I.M., Fernández, F.J., Villaseñor J., Rodríguez L. Feasibility of anaerobic co-digestion as a treatment option of meat industry wastes. *Bioresource Technology*, 2009, 100, 1903-1909.
- (Buswell and Mueller, 1952)** Buswell, A.M., Mueller, H.F. Mechanism of fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1952 44 : 2442-2460.
- (Camillieri, 1988)** Camillieri C. Start-up of fixed-film stationary bed anaerobic reactors. 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, *Pergamon Press*, 1988.
- (Castaing et al., 2002)** Castaing, J., Pouech, P., Coudure, R. Digestion anaérobie de lisiers de porc en mélange avec les déchets agro-industriels. *Journée de la Recherche Porcine*, 2002, 34, 195 – 202.
- (Croisier, 1984)** Croisier, R.P. Mixture experiments: Geometry and pseudocomponent. *Technometrics*, 1984, 26, 209-216.
- (Cecchi et al., 1992b)** Cecchi, F., Pavan, P., Musacco, A., Mata-Alvarez, J. et Sans, C. Comparison between thermophilic and mesophilic anaerobic digestion of sewage sludge coming from urban waste watertreatment plants. *Water Science and Technology*, 1992b, 26(9-11): 2409-2412.
- (Chen et al., 2008)** Chen Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4044-4064.
- (Cho et Park, 1995)** Cho, J.K., Park, S.C. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes. *Bioresource Technology*, 1995, 52: 245- 253.
- (Contois, 1959)** Contois, D. E. Kinetics of bacterial growth: Relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *Journal of General Microbiology*, 1959, 21: 40-50.
- (Cox, 1971)** Cox, D.R. A note on polynomial response functions for mixture. *Biometrika*, 1971, 58(1): 155-159.
- (Croisier, 1984)** Croisier, R.P. Mixture experiments: Geometry and pseudocomponent. *Technometrics*, 1984, 26: 209-216.
- (Cuetos et al., 2008)** Cuetos, M., J., Gómez, X., Otero, M., Morán, A. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 40: 99-106.

(De Baere, 2006) De Baere, L. Will anaerobic digestion of solid waste survive in the future? *Water Science and Technology*, 200, .53(8): 187-194.

(Degrémont, 2005) Degrémont. Mémento technique de l'eau. 2005. Tomes 1&2.

(Disndale et al., 2000) Disndale, R. M., Premier, G. C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L. Two stage anaerobic co-digestion of activated sludge and fruit vegetable waste using inclined tubular digesters. *Bioresource Technology*, 2000, 72: 159-168.

(Droesbeke, 1997) Droesbeke, J.J., Fine, J., Saporta, G. Plans d'expériences : Applications à l'entreprise. t Éditions Technip, Paris, 1997, 509.

(Egert et al., 2003) Egert, M., Wagner, B., Lemke, T., Brune, A, Fridrich, MW. Microbial community structure in midgut and hindgut of the humus-feedind larva of *Pachnoda epphiata* (Coloeptera : Scarabaeidae). *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69, 6659-6668.

(El-Mashad et al., 2004) El-Mashad, H. M., G., Zeeman, W. K .P., van Loon, G. P. A., Bot, G., Lettinga. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic and anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource and Technology*, 2004, 95: 191-201.

(Eynard, 2007) Eynard J. *Modélisation, optimisation dynamique et commande d'un méthaniseur par digestion anaerobie*. Rapport de projet de fin d'études, Université de Perpignan Via Domitia. Juillet 2007, 80p.

(Forster-Carneiro et al., 2008) Forster-Carneiro, T., Pérez, M., Romero, L.I. Influence of total solid inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 6694-7002.

(Gillot et al., 2008) Gillot, S., Helmer, J.-M., Choubert, J.M. Fractionnement des eaux résiduaires. *Le Cemagref, unité de recherche Hydrosystèmes et bioprocédés*.

(Glover et Willems, 1974) Glover, K., Willems, J. Parametrizations of linear dynamical systems. Canonical form identifiability. *IEEE Transactions on Automatic Control Engineering Practice*. 1974, 19 (6): 640-646.

(Goel et al., 1998) Goel, R., Mino, T., Satoh, H., Matsuo, T. Comparison of hydrolytic enzyme systems in pure culture and activated sludge under different electro acceptor conditions. *Water Science and Technology*, 1998, 37 (4/5) : 335-343.

(Goupy, 2001) Goupy, J.L. Introduction aux plans d'expériences. *Dunod. Paris*, 2001, 303.

(Goupy, 2006) Goupy, J.L. Les plans d'expériences. *Revue MODULAD*, 2006, 34(4): 74-116.

(Grewal et Glover, 1975) Grewal M.S., Glover, K. Relationships between identifiability input selection. *IEEE Conference Decision and Control*. 1975, 526-528.

(Grewal et Glover, 1976) Grewal M.S., Glover, K. Identifiability of linear and non nonlinear dynamical systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*. 1976, 21 (6): 833-837.

- (Hansen et al., 1998)** Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. Anaerobic digestion of swine manure. Inhibition by ammonia. *Water Research*, 1998; 32: 5-12.
- (Harman, 1976)** Harman, H.H. Modern factor analysis. 2nd Edition *Chicago University Press*, Chicago, 1967.
- (Hartmann, H. et Ahring, 2006)** Hartmann, H. et Ahring, B.K. Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: An overview. *Water Science and Technology*, 2006, 53(8): 7-22.
- (Held et al., 2002)** Held, C., Wellacher, M., Robra, K, Gubitz GM. Two-stage anaerobic fermentation of organic waste in CSTR and UFAF-reactors. *Bioresource Technology*, 2002, 81, 19-24.
- (Henze et Harremoes, 1983)** Henze, M.P., Harremoes, P. anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – An alternative review. *Water Sciences and Technology*, 1983, 15 (8-9): 1-101.
- (Henze et al., 1987)** Henze, M., Grady, C.J., Gujer, W., Marais, G.V., Matsuo, T. Activated sludge model no. 1. *IWAPRC Scientific and Technical Report No. 1*, 1987, London.
- (Hill and Barth, 1977)** Hill, D.T. and Barth, C.L. A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal WPCF*, 1977, 10, 2129-2143.
- (Horst, 1965)** Horst, P. *Factor analysis of data matrices*. In: Holt, Rinehart, Winston, New York, 1965.
- (Hotelling, 1933)** Hotelling, H. Analysis of complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology*, 1933, 24: 417-441, 498-520.
- (Husain, 1998)** Husain, A. Mathematical models of kinetics of anaerobic digestion – A selected review. *Biomass and Bionergy*, 1998, 14: 561-571.
- (Inanc et al., 1996)** Inanc, B., Matsui, S., Ide, S. Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: effects of H₂ and pH. *Water Sciences and Technology*, 1996, (34) 317-325.
- (Jain et al., 1992)** Jain, S., Lala, A., K., Bathia, S., K, Kudchadker, A. P. Modelling of hydrolysis controlled anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and. Biotechnology*, 1992, 53, 337-344.
- (Kayhanian, 1994)** Kayhanian, M. Performance of high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentration. *Journal of Chemical and Technology Biotechnology*, 1994, 59: 349-355.
- (Kayhanian, 1999)** Kayhanian, M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environment Technology*, 1999, 20: 355-365.

- (Kepp et Solheim, 2000.)** Kepp, U. et Solheim, O.E. Thermodynamical assessment of the digestion process. In 5th European Biosolids and Organic residuals Conference, Wakefield United Kingdom, 2000.
- (Keshtkar et al., 2001)** Keshtkar, A., Ghaforian, H., Abolhamd, G., Meyssami, B. Dynamic simulation of cuclic batch anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology*, 2001, 80, 9 – 17.
- (Kiely et al., 1997)** Kiely, G., Tayfur, G., Dolan, C., Tanji, K. Physical and mathematical modeling of anaerobic digestion of organic wastes. *Water Resource*, 1996, 31, 534–540.
- (Kim et al., 2004)** Kim, I.S., Hwang, M.H., Jang, N.J., Hyun, S.H. et Lee, S.T. Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29 (11): 1133 – 1140.
- (Klesov et Rabinovich, 1978)** Klesov, A.A. et Rabinovich, M.L. Enzymatic hydrolysis of cellulose. In *Itogi nauki i tehniki.*, 1978, 12: 49-91.
- (Le Mer et Roger, 2001)** Le Mer, J., Roger, P. A. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils a review. *European Journal of Soil Biology*, 2001, 32: 25-50.
- (Lebart et al., 2006)** Lebart, L., Morineau, A., Piron, M. Statistique exploratoire multimensionnelle, Dunod, Paris, 2006 (4^{ème} édition).
- (Lee et Fan, 1982)** Lee, Y.H., Fan, L.T. Kinetic study of enzymatic hydrolysis of insoluble cellulose : analysis of the initial rates. *Biotechnology Bioengineering*, 1982, 24, 2383-2406.
- (Lesteur, 2010)** Lesteur, M. *Étude de l'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge pour la prédiction du potentiel méthane de déchets solides*. Thèse de doctorat. Université Montpellier 2, 2010, 153p.
- (Lettinga et al., 1992)** Lettinga G., Hulshoff LW. UASB Process design for various of wastewaters. In: Malina, JF and Pohland F.G editors. Design of anaerobic process for treatment and industrial and municipal wastes. Vol 7. *Water Quality Management Library*, Technomic Publishing Co. 1992, USA 119-145.
- (Li et al., 2011)** Li, Y., Park, S. Y., Zhu, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15: 821-826.
- (Liu et al., 2008)** Liu C-f., Yuan X., Zeng G., Li W., Li J. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 882-888.
- (Ljung, 1976)** Ljung, L. On consistency and identifiability. *Mathematical Programming study*. 1976, 5: 169-190.
- (Marcia-Coral et al., 2008)** Marcias-Corral, M., Samani, Z., Hanson, A., Smith, G., Funk, P., Yu, H., Longworth, J. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and effect of co-digestion with dairy cow manure. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 8288-8293.
- (Martensson, 1973)** Martensson, K. Least-square identifiability of dynamic system. Rapport technique, Dept. Electr. Eng., U.S.C. Los Angeles, 1973.

(Mata-Alvarez , 2003) Mata-Alvarez J. Fundamentals of the anaerobic digestion process. p. 1-20. In Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes, J. Mata-Alvarez (ed.). IWA Publishing, London, 2003.

(Mathieu et Phan-Tan-Luu, 1997) Mathieu D. et Phan-Tan-Luu. Approche Méthodologique des mélanges. In: Driesbeke, J-J., Fine J., Saporta, G. *Plans d'expériences. Applications à l'entreprise*. Editions Tecnip, 1997, Paris, 509 p.

(Mathieu et Phan-Tan-Luu, 1997) Mathieu D. et Phan-Tan-Luu. Approche Méthodologique de surfaces de réponse. In: Driesbeke, J-J., Fine J., Saporta, G. *Plans d'expériences : Applications à l'entreprise* . Editions Tecnip, 1997, Paris, 509 p.

(Matlab 2009b) Mathworks Laboratory, Numerical software

(McCarthy, 1964) McCarthy, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part 2. Environmental requirements and control. *Public Works*, 1964, (46)123– 126.

(McLean and Anderson, 1966) McLean, R.A., et Anderson, V.L. Extreme vertices design of mixture experiments. *Technometrics*, 1966, 8, 447-454.

(Minitab 15) Minitab 15 statistical software English.

(Misi et Forester, 2001) Misi, S.N., Forester, C.F. Batch co-digestion of multi-component agro-wastes. *Bioresource Technology*, 2001, 80 : 19-28.

(MODECOM, 2008) Réalisation d'une campagne de caractérisation des ordures ménagères suivant la méthode MODECOM. Plan départemental d'Élimination des Déchets Ménagers à La Réunion. Avril 2008.

(Moletta et al., 1986) Moletta, R., Verrier, D., Albagnac, G. Dynamic modeling of anaerobic digestion. *Water Research*, 1986, 20, 427–734.

(Moletta et Vestraete, 2008) Moletta, R., Verstraete, W. La méthanisation dans la problématique énergétique et environnementale. In: Moletta, R. *La méthanisation*. Technique et documentation. Éditions Lavoisier, Paris. 2008, 3-8 pp.

(Moletta, 1993) Moletta, R. La digestion anaérobie : du plus petit au plus grand. *Biofutur*, janvier, 1993, 16-25.

(Moletta, 2006) Moletta, R. Procédés biologiques anaérobies. In: *Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires*. Technique et documentation. Éditions Lavoisier, Paris. 2006, 247-290.

(Moletta, 2008) Moletta, R. Technologies des traitements des effluents industriels par la méthanisation. In : Moletta, R. *La méthanisation*. Technique et documentation. Éditions Lavoisier, Paris, 2008, 133-153 pp.

Molinuevo-Salces et al., 2012) Molinuevo-Salces, B., González-Fernández, C., Gómez, X., García- González, M.C., Morán , A. Vegetable processing wastes addition to improve swine

manure anaerobic digestion: Evaluation in terms of methane yield and SEM characterization. *Applied Energy*, 2012, 91: 36-42.

(Møller et al., 2004) Møller, H.B., Sommer S.G., Arhing, B.K. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass & Energy*, 2004, 26, 485-495.

(Morau et al., 2010) Morau, D., Dumas, S., Adelard, L., Gatina, J.C. Optimization of the anaerobic digestion of solid waste by addition of Leachate. ISWA Hamburg Congress, 15th - 18th November, 2010.

(Morau, 2006) Morau, D. Modélisation des dispositifs de revalorisation énergétiques des déchets solides et liquides (Séchage, Méthanisation, Incinération). Mise en œuvre d'un outil d'aide à la conception multi-systèmes multi-modèles. Thèse de doctorat, Université de La Réunion, 2006, 285p.

(Morgan et al., 1991) Morgan, J.W., Evison, L.M., Forster, C.F. Change to microbial ecology in anaerobic digestion treating ice cream wastewater during start-up. *Water Research*, 25(6): 639-653.

(Moss et al., 2000) Moss, A.R., Jouany, J.P., Newbold, J. Methane production by ruminants: its contribution to global warming. *Annales Zootechnie*, 2000, 49: 231-253.

(Mshandete et al., 2006) Mshandete, A., Bjornsson, L., Kivaisi, A.K., Rubindamayugi, M.S.T. Mattiasson, B. Effect of particle size on biogas yield from sisal fiber waste. *Renewable Energy*, 2006, 31: 2385-2392.

(MVAD) Mission de Valorisation Agricoles des Déchets. [http : //www.mvad.reunion.org](http://www.mvad.reunion.org).

(Neves et al., 2009) Neves, I., Oliveira, R., Alves, M. M. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 1957-1962.

(Noykova et al., 2002) Noykova, N., Müller, T.G., Gyllenberg, M., Timmer, J. Quantitative analyzed of anaerobic wastewater treatment process: Identifiability and parameter estimation. Wiley Periodicals, Inc. *Biotechnology Bioengineering*, 2002, 78: 89-103.

(OTV, 1997) OTV « *Traiter et valoriser les boues* ». Ouvrage collectif n°2, Éditions Lavoisier, Cachan, 1997.

(Pahl et al., 2008) Pahl, O., Firth, A., MacLeod, I., Baird, J. Anaerobic co-digestion of mechanically treated municipal waste with primary sewage sludge – A feasibility study. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 3354 – 3364.

(Pang et al., 2008) Pang Y.Z., Liu Y.P., Li, X.J., Wang, K.S, Yuan, H.R. Improving biodegradability and biogas production of corn stover through sodium hydroxide solid pretreatment. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2761-2766.

(Parkin et Owen, 1986) Parkin, G.F.? Owen W.F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludge. *Journal of the environmental Engineering-ASCE*, 1986, 112 (5): 867-920.

(Pasztor et al., 2008) Pasztor, I., Thury, P., Pulai, J. Chemical oxygen demand fractions of municipal wastewater for modeling of wastewater treatment. *International Journal of Environmental Sciences and Technology*, 2008, 6 (1), 51 – 56.

(Petit et Maillet) Techniques inverses et estimation de paramètres. Partie 1. Techniques de l'Ingénieur. AF 515

(Poggi-Varaldo et al., 1997b) Poggi-Varaldo, H.M., Valdes, L., Esparza-Garcia, F., Fernandez-Villagomez, G. Solid substrate anaerobic co-digestion of paper mill sludge, biosolids and municipal solid. *Water Sciences and Technology*, 1997, 35 (2-3), 197-204.

(Pohland et Bloodgood, 1963) Pohland F.G., Bloodgood D.E. Laboratory studies on mesophilic anaerobic sludge digestion. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1963, 35, 11 – 18.

(Raposo et al., 2009) Raposo, F., De la Rubia, M.A., Borja, R., Beltran J., Cavinato, C., Clinckspoor M., Demirer, G., Diamadopoulos, E., Helmreich, B., Jenicek, P., Marti, N., Mendez, R., Noguerol, J., Pereira, F., Picard, S., Torrijos, M. an interlaboratory study as useful tool for proficiency testing of chemical oxygen demand measurements using solid substrates and liquid samples with high suspended solid content. *Talanta*, 2009, 80 (1): 329-337.

(Raposo et al., 2011) Raposo, F., Fernández-Cegri, De la Rubia M.A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh R., Kaparaju, P., Koubova, J., Méndez, R., Menin G., Peene, A., Scherer P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I., de Wilde. Biochemical methane pontential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 2011, 86: 1088-1098.

(Riaño et al., 2011) Riaño, B., Molinuevo, B., García- González, M.C. Potential from methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 4131-4136.

(Roger et al., 1999) Roger, P. A., Le Mer, J., Jouliau C. L'émission et la consommation de méthane par les sols : mécanisme, bilan, contrôle. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, 1999, 6 : 193-210.

(Romano et Zhang, 2008) Romano, R.T., Zhang, R.H. Co-digestion of onion juice and wastewater sludge using an anaerobic mixed biofilm reactor. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3): 631-637.

(Saltelli et al., 2008) Saltelli, A., Ratto, M., Andres, T., Campolongo, F., Cariboni, J., Gatelli, D., Saisana, M., Tarantola, S. Global senisitivity analysis : The primer. *Wiley Interscience*. 2008.

(Savant et al., 2002) Savant, D.V., Souche, Y. S., Prakash, S., Ranade, D.R. *Methanobrevibacter acididurans* sp nov., a novel methanogen from a sour anaerobic digester. *Internation Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2002, 55, (4): 1081-1087.

(Scheffé, 1958) Scheffé, H. Experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society*, B, 1958, 25: 235-263.

(Servais, 2001) Servais, C. La digestion anaérobie : aspects législatifs et économiques. In : Denis Dochain. *Automatique des bioprocédés*. Paris, Hermès Science Publications, 2001, 246p.

- (Sharma et al., 1988)** Sharma, S.K., Mishara, I.M., Sharma, M.P., Saini, J.S. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. *Biomass*, 1988, 251-263.
- (Simeonov et al., 1996)** Simeonov, Iv., Momchev, V., Grancharov, D. Dynamic modeling of mesophilic digestion of animal waste. *Water Research*, 1996, 30: 1087-1094.
- (Sosnowski et al., 2003)** Sosnowski, P., Wieczorek, A., Ledakowicz, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Environnement Research*, 2003, 7: 609-616.
- (Sterritt et Lester, 1980)** Sterritt, R.M., Lester, J.N. Interaction of heavy metals with bacteria. *Science Total Environment*, 1980, 14 (1), 5-17.
- (Stricker, 2000)** Stricker A.-E. Application de la modélisation à l'étude du traitement de l'azote par boues activées en aération prolongée : comparaison des performances en temps sec et en temps de pluie. Thèse de doctorat, Université Strasbourg I, 2000.
- (Stronach et al., 1987)** Stronach, S. M., Rudd, T., Lester, J. N. Start-up of anaerobic bioreactors on high strength industrial wastes. *Biomass*, 1987, 13 (3): 173-197.
- (Swanwick, et al., 1969)** Swanwick, J.D., Shurben, D.G., Jackson, S. A survey of performance of the sewage sludge digesters in Great Britain. *J. Water Pollution Control Fed.*, 1969, 68: 639-653.
- (Tenenhaus, 1998)** Tenenhaus, M. *La régression PLS : Théorie et pratique*. Edition Technip, 1998, 254p.
- (Termorshuizen et al., 2003)** Termorshuizen, A.J., Volker, D., Blok, W.J., ten Brummeler, E. Hartog, B.J., Janse, J.D., Knol, Wenneker, W.M. Survival of human and plant pathogens during anaerobic mesophilic digestion of vegetable, fruit, and garden waste. *European Journal of Soil Biology*, 2003, 39(3), 165 – 171.
- (Thomassin, 2005)** Thomassin M. Estimation de retard dans des conditions expérimentales passives – Application à l'identification de bief de rivière. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, 159p.
- (Topp and Pattey, 1997)** Topp, E., Pattey, E. Soils as sources and sinks for atmospheric methane. *Canadian Journal of Soil Sciences*, 1997, 77: 167-178.
- (Tse et Anton, 1972)** Tse, E., Anton, J. On the identifiability of parameters. *IEEE transactions Automatic Control*. 1972, 17: 637-646.
- (Turanyi et Rabitz, 2000)** Turanyi T., Rabitz, H. Local method. In Sensitivity analysis. Chapter 5th John Wiley & Sons. 2000., Ltd., Chichester, England (79-99).
- (Tusseau-Vuillemin, 2002)** Tusseau-Vuillemin, M.H., Lagarde F., Chauvière C., Héduit, A. Hydrogen peroxide (H₂O₂) as a source of dissolved oxygen in COD-degradation respirometric experiments. *Water Research* 2002, 36 (3), 793-798.

(Vandevivere et al., unpublished) Vandevivere, P., De Baere, L., Verstraete W., Types of anaerobic digesters for solid wastes. Unpublished article.

(Vavilin et al., 1996) Vavilin, V.A., Rytov, S.V. Lokshina, L.Y. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, 1996; 56: 229-237

(Vavilin et al., 2008) Vavilin V.A., Ferandez, B. Palatsi, J. Foltats X. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 2008; 28: 939-951.

(Veeken et Hamelers, 1999) Veeken, A., Hemelers, B. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology*, 1999, 69: 249-254.

(Verrier et al., 1987) Verrier, D., Roy, F., Albagnac, G. Two-phase methanization of solid vegetable wastes. *Biological Waste*, 1987, 22: 163-77.

(Vogel et Winter, 1988a) Vogel, P., Winter, J. Anaerobic degradation of phenol and cresol in petrochemical wastewater Bologna (Italy), Monduzzi (Bologna), 1988a.

(Weibull, 1951) Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics -Transactions ASME*, 1951; 18: 293–297

(Wheatley, 1990) Wheatley, A. Anaerobic digestion: A waste water treatment technology. Elsevier *Applied Science*, 1990.

(Wold, et al., 1983) Wold, S., Martens, H., Wold, H. The multivariate calibration problem in chemistry solved by the PLS method. In : *Proc. Conf. Matrix Pencils*, Ruhe A., Kågstør B. (Eds), March 1982, Lecture Notes in Mathematics, Springer Verlag, Heidelberg, 1983, 286-293.

(Xu et al., 2012) Xu, S.Y., Karthikeyan, O.P., Selvam, A., Wong, J.W.C. Effect of inoculum to substrate ratio on the hydrolysis and acidification of food waste in leach bed reactor. *Bioresource Technology*, 2012 doi: 10.1016/j.biortech.2011.12.059 in press.

(Yen and Brune, 2007) Yen, H.-W., Brune D. E. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paperto produce methane. *Bioresource Technology*, 2007, (98), 130-134.

(Zaher et al., 2009) Zaher U., Li, R., Jeppsson U., Steyer, J.P., Chen, S. GISCOD: General Integrated Solid waste Co-Digestion model. *Water Research*, 2009, 43: 2717-2727.

(Zhang and Zhang, 2002) Zhang, R., and Zhang, Z. Anaerobic digestion of vegetable waste with an anaerobic phased solid digester system. *Transaction of the CSAE*, 2002, 18(5) : 134-139.

(Zhang et al., 2008) Zhang, P., Zeng, G., Zhang, G., Lia, Y., Zhanga, B., Fanc, M. Anaerobic co-digestion of biosolids and organic fraction of municipal solid waste by sequencing batch process. *Fuel Processing Technology*, 2008, 485 – 489.

ANNEXES

Annexe 1 : Protocole expérimentale des analyses physico-chimiques par la micro – méthode spectrophotométrie Hach Lange (DR 5000).

LCK 365 : Acides organiques gras/acide butanoïque (plage de mesure : 50-2500 mg/L CH_3COOH , 75-3600 mg/L $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$)

Principe : les acides gras réagissent avec les diols dans un environnement acide pour former des esters d'acides gras. Ceux-ci sont réduits par des sels de fer(III) pour former des complexes de couleur rouge qui font l'objet d'une évaluation photométrique.

Domaines d'application : boues digérées, boues activées, eaux traitées, produit alimentaires.

Remarque importante : les échantillons à analyser doivent être exempts de particules et être filtrés si nécessaire (eaux traitées, boues actives). Les boues digérées doivent être centrifugées (10 min à 6000 tour/min) ou filtrées. Le temps nécessaire pour obtenir l'eau des boues digérées doit être plus court possible (<15 min), sinon les acides risquent de se fractionner, entraînant un résultat à faible erreur systématique. Le temps écoulé entre la procédure de préparation de l'échantillon et l'exécution du test doit être identique pour chaque analyse afin que les résultats soient de qualité optimale.

Protocole :

1. Préchauffer le thermostat à 100 °C
2. Pipeter 0,4 mL de la solution A (LCK 365 A)
3. Pipeter 0,4 mL d'échantillon, fermer la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite.
4. Chauffer pendant 10 min à 100°C dans le thermostat
5. Laisser refroidir à température ambiante
6. Pipeter 0,4 mL de la solution B (LCK B) fermer la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite.
7. Pipeter 0,4 mL de la solution C (LCK C) fermer la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite.
8. Pipeter 2,0 mL de la solution D (LCK D) fermer la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite.
9. Attendre 3 min, bien nettoyer l'extérieur de la cuve à mesurer.

LCK 914 : Demande chimique en oxygène (plage de mesure : 5 – 60 mg/L)

Principe : les substances oxydables réagissent avec le bichromate de potassium sulfurique en présence de sulfate d'argent. Le chlorure est masqué avec le sulfate de mercure. La coloration verte du Cr^{3+} sera déterminée par la méthode photométrie.

Domaine d'application : eaux de rejet, analyse en mode continu.

Remarque : en comparaison avec les tests en cuve, DCO classiques le HT DCO offre une température de désagrégation plus élevée, ainsi qu'un temps de désagrégation réduit. Dans la pratique la comparaison avec les DCO classiques est recommandée afin de vous assurer que le HT DCO fournit des résultats analogues dans les normes pour les différents échantillons.

Protocole :

1. Mélanger le contenu pour avoir une solution homogène
2. Pipeter 0,2 mL d'échantillon avec précaution
3. Fermer la cuve et nettoyer l'extérieur de celle-ci
4. Mélanger
5. Chauffer dans le thermostat
 - a. DCO classiques : 2h à 148 °C
 - b. HT 200 S : 15 min avec le programme standard HT
6. Sortir la cuve chaude
 - a. DCO classiques : retourner 2 fois avec précaution
 - b. HT 200 S : après le déverrouillage, retourner 2 fois avec précaution
7. Laisser refroidir à température ambiante :
 - a. DCO classique : dans le support à cuve
 - b. HT 200 S : dans le thermostat
8. DCO classique : bien nettoyer l'extérieur de la cuve à mesurer

HT 200 S : les résidus doivent être complètement éliminés avant l'évaluation. Bien nettoyer l'extérieur de la cuve à mesurer.

LCK 138 : /238/338 : Azote total NT (plage de mesure : 0 à 16; 5 à 40; 20 à 100 mg/L)

LCK 138 : 0 à 16 mg/L; LCK 238 : 5 à 40 mg/L ; LCK 338 : 20 à 100 mg/L

Principe : l'azote de composition organique et inorganique et s'oxyde en présence de peroxydisulfate et se transforme donc en nitrate. Les ions nitrates réagissent dans une solution d'acide sulfurique et phosphorique avec du diméthylphénol-2.6 en formant du nitrophénol.

Domaine d'application : l'eau et eaux de rejet

Remarque importante :

- Solution d'hydroxyde de sodium A / Tablette d'oxydant B / MicroCap C

Après l'ajout des réactifs A B et C refermer les flacons **IMMEDIATEMENT**.

- Éprouvettes de réaction

Ne pas utiliser les éprouvettes plus de 13 fois

Avant chaque usage, elles doivent être nettoyées à la brosse de rinçage et de l'eau de distribution, puis rincées soigneusement à l'eau non azotée, et séchées.

- Turbidité

De légers troubles n'ont pas d'effet perturbateur. En cas de turbidité prononcée après l'ajout du MicroCap C, laisser décanter ou filtrer à l'aide du set de filtration à membrane LCW 904.

pH : 3 – 12

Protocole :

Doser **ALA SUITE, CONSECUTIVEMENT** dans une éprouvette de réaction sèche :

1,3 mL d'échantillon, 1,3 mL de solution A (LCK 138A) 1 tablette B (LCK 138/238/338 B)

1. Chauffer directement à 100°C pendant 60 min par le thermostat et 15 min avec le programme standard HT (HT 200 S)
2. Refroidir et ajouter **1 MicroCap C** (LCK138/238/338 C)
3. Fermer l'éprouvette de réaction et mélanger jusqu'à ce que le lyophilisat **se soit complètement dissous** du MicroCap C et **qu'il n'y ait aucune particule restante**.
4. Pipeter **LENTEMENT** dans le Test en cuve : 0,5 mL d'échantillon désagrégé.
5. Pipeter lentement 0,2 mL de solution **D (LCK 138/238/338 D)**. fermer immédiatement la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite jusqu'à qu'aucun dépôt ou agrégat ne soit observable.
6. Attendre 15 min, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer

LCK 303 : Azote ammoniacal $\text{NH}_4 - \text{N}$ (plage de mesure : 2 – 47; 2,5 – 60 mg/L)

Principe : en présence de nitroprussique agissant comme catalyseur et à une valeur de pH d'environ 12,6, les ions ammonium réagissent avec les ions hypochloreux et salicyliques et donne une coloration bleue indophénol.

Domaine d'application : eaux de rejet, eaux de surface, sols, substrats.

pH échantillon : 4 à 9

Température : échantillon /cuve analyse : 20°C

Des températures différentes influencent l'exactitude des résultats : l'analyse doit être immédiatement après la prise échantillon.

Importance du temps : l'extinction finale apparait après un temps de réaction de 15 min et reste constante pendant 15 min.

Remarque : modifications de facteur pour tous les types de photomètres.

Protocole :

1. Enlever délicatement la feuille protection DosiCap Zip détachable.

2. Dévisser le Dosicap Zip
3. Pipeter 0,2 mL d'échantillon
4. Visser immédiatement le Dosicap Zip dirigeant le cannelage vers le haut
5. Secouer énergiquement jusqu'à la dissolution de lyophilisat 2 à 3 fois.
6. Attendre 10 min, mélanger de nouveau, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.

LCK 341/ 342 : Nitrite $\text{NO}_2 - \text{N}$; LCK 341 : (plage de mesure 0,015 – 0,6; 0,05 – 2,0 mg/L)

LCK 342 : (plage de mesure 0,6 – 6; 2 – 20 mg/L)

Principe : les nitrites réagissent en solution acide avec les mines primaires et aromatiques pour donner des sels de diazonium. Ceux-ci forment avec des aromatiques, contenant un amino- groupe ou un hydroxyle, in colorant azoïque de couleur intense.

Domaine d'application : eaux de rejet, eaux potables, eaux de table, eaux de surface, eaux minérales, analyse en mode continu.

pH échantillon : 3 – 10

Remarque : modification de facteur pour tous les types de photomètres.

Protocole

1. Enlever délicatement la feuille protection DosiCap Zip détachable.
2. Dévisser le Dosicap Zip
3. Pipeter

2 mL (LCK 341) d'échantillon

0,2 mL (LCK 342) d'échantillon

4. Visser immédiatement le Dosicap Zip dirigeant le cannelage vers le haut
5. Secouer énergiquement jusqu'à la dissolution de lyophilisat 2 à 3 fois.

Attendre 10 min, mélanger de nouveau, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.

LCK 387 : Carbone organique total COT (plage de mesure 300 – 3000 mg/L)

Principe : au cours d'un processus à deux phases, le carbone inorganique (CIT) est d'abord expulsé à l'aide de l'agitateur TCO – X5, puis le carbone organique total (COT) est oxydé en dioxyde de carbone (CO_2). Le CO_2 passe en travers d'une membrane dans la cuve indicatrice, où il entraîne un changement de couleur qui est évalué à l'aide d'un photomètre.

Domaine d'application : eaux de rejet, eaux de surface, eaux de procédé ;

Important : veillez au réglage correct de la température à 100°C. A 148 °C, les cuves combinées peuvent se neutraliser. Il est particulièrement important que la manipulation des cuves combinées après réaction se fasse avec **précaution** : les conditions d'oxydation produisent de l'oxygène ce qui entraîne une suppression dans les cuves combinées. En cas de forte sollicitation mécanique, tel que un coup ou une chute, les cuves combinées qui ont déjà réagi peuvent éclater.

Élimination : à la fin de l'analyse, ne pas séparer les cuves combinées l'une de l'autre. Mettre la combinaison de cuves complète dans le blister.

Protocole :

PREPARATION D'ECHANTILLON (EXPULSION DU CIT)

1. Pipeter 1,0 mL d'échantillon dans la cuve de la dilution
2. Fermer la cuve et mélanger le contenu en la mélanger énergiquement
3. Pipeter 1,0 mL d'échantillon prédilué dans la cuve de digestion
4. Insérez la cuve de digestion **ouverte** dans l'agitateur TOC – X5 en appuyant pour l'enfoncer le plus possible. Placez le couvercle du ventilateur sur la cuve. Mettez l'instrument sous tension. **Après 5 min un signal sonore est émis.**

DETERMINATION DU COT

5. Lorsque la préparation d'échantillon est terminée, ouvrez la cuve indicatrice bleue et vissez immédiatement à fond le double bouchon à membrane. (Attention : l'étiquette du code à barres doit être dirigée vers la cuve indicatrice).
 6. Fermez immédiatement à fond la cuve de digestion avec la cuve indicatrice préparée. Maintenir obligatoirement les cuves combinées à la verticale et **ne pas les mélanger.**
 7. Chauffer dans le thermostat (la cuve indicatrice bleue toujours en haut).
 - a. HT 200 S : 2h à 95 °C
 - b. **LT 100 200** : dans un thermostat préchauffé (100°C) **2h à 100°C**
- Ensuite laisser refroidir à température ambiante
8. Serrez de nouveau la combinaison de cuves avant de la retourner
 9. Retourner la combinaison de cuves, bien nettoyer l'extérieur de la cuve indicatrice et mesure

Annexe 2 : Développement en série de Taylor

C'est Pohjanpalo (Pohjanpalo, 1978) qui a été le premier à développer l'approche par développement en série de Taylor. En considérant le modèle $\begin{cases} \dot{x}(t) = f(x(t), u(t), \theta, t) \\ y(t) = g(x(t), u, \theta, t) \end{cases}$, avec $\dot{x}(t) : \frac{dx(t)}{dt}$, le développement en série de Taylor de $y(t)$ autour de $t = 0$ est égal à

$$y(t, \theta) = y(0) + t \frac{dy}{dt}(0) + \frac{t^2}{2!} \frac{d^2y}{dt^2}(0) + \dots + \frac{t^k}{k!} \frac{d^k y}{dt^k}(0), \quad k = 0, 1, \dots, \infty$$

L'approche suppose que la variable $y(t)$ et ses dérivées successives sont connues (via la valeur de y).

Annexe6 : Séries génératrices

D'après le travail de Walter et Prozanto, 1995, la forme générale des séries génératrices est illustrée de la manière suivante :

$$\frac{dx(t)}{dt} = f^0(x(t), \theta) + \sum_{i=1}^m u_i(t) f^i(x(t), \theta), \quad x(0) = x_0(\theta)$$

$$y(t) = g(x(t), \theta, t)$$

Où les entrées $u_i(t)$ apparaissent sous forme linéaire. La méthode des séries génératrices est basée sur la fonction de sortie $g(x(t), u, \theta, t)$ et ses dérivées de Lie successives évaluées en $t=0$:

$$L_{f^i} g(x(t), u, \theta, t)_{t=0} = \sum_{i=1}^m f^{i,k}(x, \theta) \frac{\partial}{\partial x_k} g(x(t), \theta)_{t=0} = s_i(\theta)$$

$f^{i,k}$ est la k^e composante de f^i . On retrouve ici également un système d'équations où les inconnues sont les paramètres θ (dans les fonctions $s_i(\theta)$).

Annexe 4 : Matrice de sensibilité

La matrice de sensibilité est obtenue en regroupant les vecteurs colonnes des sensibilités S_j dans une matrice en faisant varier le temps

$$S = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial y_{mod}}{\partial \theta_1} \right)_{t_0} & \left(\frac{\partial y_{mod}}{\partial \theta_2} \right)_{t_0} & \dots & \left(\frac{\partial y_{mod}}{\partial \theta_n} \right)_{t_0} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial y_{mod}}{\partial \theta_1} \right)_{t_m} & \left(\frac{\partial y_{mod}}{\partial \theta_2} \right)_{t_m} & \dots & \left(\frac{\partial y_{mod}}{\partial \theta_n} \right)_{t_m} \end{bmatrix}$$

Annexe 5 : Extrait de code calcul pour la résolution du système d'EDO non linéaires (Modèle Simeonov)

```

58 - options = odeset('RelTol', 1e-1, 'AbsTol', [1e-9 1e-9 1e-9 1e-9 1e-9]);
59 - tspan = 0:40;
60 - %tspan = 0.1:1/24:21;
61 - tspan= tspan';
62 - IC = [S0o X1o S1o X2o S2o]; %conditions initiales
63 - [T,Y] = ode45(@(t,y) simeonov_model(t,y),tspan,IC,options);

```

Editor - C:\Documents and Settings\Volana\Mes documents\MATLAB\Hydrolyse_couplage\simeonov_model.m

```

1 function dydt = simeonov_model(t,y)
2 mu1max = 0.4;%SIMEONOV ET AL. 1996
3 mu2max = 0.4;%SIMEONOV ET AL. 1996
4 KS1 = 160;%SIMEONOV ET AL. 1996 mg/L
5 KS2 =0.82;%SIMEONOV ET AL. 1996
6 %KI2 = 41.85;%NOYKOVA ET GYLLENBERG 2000
7 k1 = 0.0025;%SIMEONOV ET AL. 1996
8 k2 = 0.004;%SIMEONOV ET AL. 1996
9 Y1 = 0.0264;%SIMEONOV ET AL. 1996
10 Y2 = 0.0264;%SIMEONOV ET AL. 1996
11 Yb = 45.41;%SIMEONOV ET AL. 1996
12 %Yg = 74.54;%SIMEONOV ET AL. 1996
13 beta = 0.5;%SIMEONOV ET AL. 1996
14 Yp = 1.813;
15 D=0;
16 S0i = 10;
17 mu1 = mu1max*y(3)/(y(3)+KS1);
18 mu2 = mu2max*y(5)/(y(5)+KS2);
19 dydt = [ -D*y(1) - (beta*y(2)*y(1)) + (D*Yp*S0i)
20          (mu1-k1-D)*y(2)
21          (-D*y(3)) + (beta*y(2)*y(1)) - ((mu1*y(2))/Y1)
22          (mu2-k2-D)*y(4)
23          (-D*y(5)) + (Yb*mu1*y(2)) - ((mu2*y(4))/Y2)];

```

Annexe 6 : Sous fonction explicitant le système d'EDOs non linéaires à résoudre (Modèle de Couplage)

```

Editor - C:\Documents and Settings\Volana\Mes documents\MATLAB\Hydrolyse_couplage\couplage_simeonovmodel.m
File Edit Text Go Cell Tools Debug Desktop Window Help

```

```

1 function dydt = couplage_simeonovmodel(t,y,khyd_ch,khyd_pr,khyd_li,Ych,Ypr,Yli,Kx,...
2 f_faLi,mu1max,mu2max,KS1,KS2,KI2,k1,k2,Y1,Y2,Yb,...
3 Yg,beta,D,varargin)
4
5 y(8)= y(4)+y(5)+y(6)+y(7);
6
7 dydt=[ -( (khyd_ch*y(1)/y(9))/(Kx+(y(1)/y(9))))*y(9)
8         -( (khyd_pr*y(2)/y(9))/(Kx+(y(2)/y(9))))*y(9)
9         -( (khyd_li*y(3)/y(9))/(Kx+(y(3)/y(9))))*y(9)
10        (1-Ych)*y(1)
11        (1-Ypr)*y(2)
12        ((1-Yli)/f_faLi)*y(3)
13        ((1-Yli)/(1-f_faLi))*y(3)
14        (-D*y(8) - (beta*y(8)*y(9)))
15        ((mu1max*y(10)/(y(10)+KS1)) - k1 - D)*y(9)
16        (-D*y(10)) + (beta*y(8)*y(9)) - ((mu1max*y(10)/(y(10)+KS1))*y(9))/Y1
17        ((mu2max*y(12)/(y(12)+KS2) + ((y(12))^2/KI2)) - k2 - D)*y(11)
18        (-D*y(12)) + (Yb*(mu1max*y(10)/(y(10)+KS1))*y(9)) - ((mu2max*y(12)/(y(12)+KS2) + ((y(12))^2/KI2))*y(11))/Y2];
19 - end

```

Annexe 7 : Extrait de code de calcul pour l'estimation des paramètres du modèle de Couplage

```

35 -   FileName      = 'simcon';           % File describing the model structure.
36 -   Order        = [1 0 12];          % Model orders [ny nu nx].
37 -   Parameters    = [0.0190; 0.0250; 0.022; 0.100; 0.100; 0.100; 18.05; 0.95; 0.4; 0.4; ...
38 -                   160; 0.82; 41.85; 0.0025; 0.004; 0.0264; 0.0264; 45.41; ...
39 -                   74.54; 0.5; 0];    % Initial parameters.
40 -   InitialStates = [0.580; 0.248; 0.134; 0; 0; 0; 0; 0; 1.193; 0.2386;...
41 -                   46.79; 0.954; 4.679];
42 -   Ts            = 0;                  % Time-continuous system.
43
44 %constructing the idnlgrey object
45
46 -   nlgr          = idnlgrey('simcon', Order, Parameters, InitialStates, Ts);
47
162 -   nlgrrk23tb = nlgr;
163 -   nlgrrk23tb.Algorithm.SimulationOptions.Solver = 'ode23tb'; %Implicit Runge-Kutta for
164 -   %stiff problems
170 -   nlgr = pem(contoisdata, nlgrrk23tb, 'SearchMethod', 'lm',...
171 -             'MaxIter', 100, 'Tolerance', 1e-5, 'Display', 'Full');

```