



UFR sciences et technologies

Département de Physique

Mémoire de Master

Spécialité : Physique des Matériaux

Sujet : mesure en continu des paramètres physiques chimiques et biochimiques de résidus de biomasse et de matières organiques (bouse de vache, pomme de cajou) au sein de deux types de biodigesteurs

Présenté par :

Jean Baptiste **MANSALY**

Sous la direction de

Dr Lat Grand **NDIAYE**

Soutenu publiquement le 21/04/2018 devant le jury compose de :

Nom Prénom	Grade	Qualité	Etablissement
KOBOR Diouma	Maitre de conférences	Président de jury	UASZ
GASSAMA Abdoulaye	Maitre de conférences	Rapporteur	UASZ
LO Mamadou	Assistant	Examineur	UASZ
SARR Bassirou	Ingénieur	Examineur	PNB/SN
NDIAYE Lat Grand	Maitre de conférences	Directeur de recherches	UASZ

DEDICACES

Je Te rends grâce et je bénis ton Saint Nom, oh toi l'Eternel des armées de m'avoir créé à ton image selon ta ressemblance et de m'avoir racheté par la puissance du sang précieux de notre Seigneur Jésus Christ.

Je dédie spécialement ce travail :

*A ma très chère et adorable maman **Mambène SADIO** et à mon brave père **François MANSALY**, Le monde entier et ses tourments ne pourront vous ravirent de mon cœur ; alors je m'incline devant votre mémoire et prie pour que L'Eternel vous accueille dans son Royaume éternel*

*A mes deux sœurs **Fatou MANSALY et Ramatoulaye MANSALY**, devant la mémoire de qui je m'arrête et prie profondément.*

*A toute ma famille pour vous dire comme **GHANDY** « la famille c'est tout »*

*A ma belle perle d'ébène **Josphine MANE** que je chéris*

*A mon petit **Jean Baptiste et à sa maman***

*A **Salif MANE et toute sa famille spécialement à la petite Fatou Laséra Mambène MANE.***

*A mère **CISSE et toute la famille CAMARA à Simbandi Balante***

*A **Moussa MANE et à toute la famille MANE à Térembasse***

*A ma tante **Gnima SADIO et toute sa famille à Dakar***

*A **Ousmane Marc MANE et à toute sa famille***

*A mon frère et ami **Ibrahima CAMARA***

A TOUS ET TOUTES CEUX POUR QUI LA VIE ET L'AMITIE ONT UN SENS

REMERCIEMENTS

*A l'entame de mes propos, je commencerai par la réminiscence de ces paroles d'un sage philosophe Allemand Martin Heidegger qui disait ceci je le cite : « **Il faut se comporter à l'égard du monde comme si rien n'allait de soi** ». Cette attitude devrait être la démarche de tout chercheur pour réfuter tout prérequis afin de reconstruire une vérité purement scientifique basée sur des connaissances expérimentales.*

Alors voici à présent le moment propice pour moi d'exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à l'endroit de tout le personnel enseignant de la filière MPCII de l'université du Sahel, du département de physique et de chimie de l'université Assane Seck de Ziguinchor qui nous ont permis d'avoir un savoir être, un savoir vivre mais aussi et surtout d'acquérir des connaissances nécessaires et indispensables et nous outiller à affronter les tribulations de la vie et du monde du travail.

Je remercie singulièrement mon directeur de recherche Dr Lat Grand Ndiaye, Enseignant/Chercheur au Département de Physique à l'UASZ ; sa patience n'a failli en aucun moment durant l'exécution de ce projet. Ses précieux conseils, sa confiance, sa disponibilité, son expérience, son soutien intellectuel et humain m'ont permis d'emmagasiné une très bonne expérience professionnelle et humaine.

Mes remerciements vont à l'endroit de Dr Diouma KOBOR, Enseignant/Chercheur au Département de Physique de l'UASZ pour avoir accepté d'évaluer mon manuscrit et de présider mon jury

Un grand merci au Dr Abdoulaye GASSAMA, Enseignant/Chercheur au Département de Chimie de l'UASZ pour avoir consenti d'évaluer et de rapporter mon mémoire.

Je remercie également Dr Mamadou LO, Enseignant/Chercheur au Département de Chimie de l'UASZ et Mr Bassirou SARR Ingénieur du PNB/SN pour leur disponibilité et d'avoir accepté d'examiner mon mémoire.

Je remercie très sincèrement l'ensemble des étudiants en master spécialement mes camarades de promotion et les doctorants du Département de Physique en leur nom et qualité car ils nous ont été d'une aide très précieuse.

Un grand merci à Mr Omar Kata FAYE doctorant au Département de physique sans l'aide de qui ce travail n'aurait pu s'exécuter dans les délais impartis ; je lui exprime ma profonde gratitude.

Je remercie aussi le LOSEC pour leur accueil et leur ouverture.

Un grand merci au GATo pour nous avoir donné l'analyseur de gaz et qui nous a vraiment facilité la tâche.

Un grand merci à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à ma réussite et mon épanouissement à l'école en particulier mes enseignants du primaire de Térembasse, mes professeurs du CEM de Simbandi Balante et tous mes professeurs du Lycée Djignabo de Ziguinchor

Je ne saurai terminer sans dire un grand merci à toute ma famille et mes amis spécialement Hervé MANSALY, Moise MANGA et Alphousseyni MANE, que L'Eternel vous bénisse maintenant et à jamais.

Résumé

La méthanisation, subdivisée en quatre étapes que sont l'hydrolyse, l'acidogenèse, l'acétogenèse et la méthanogenèse est un procédé biologique au cours duquel la matière organique est transformée en un gaz riche en méthane (biogaz). Ces étapes dépendent en grande partie des paramètres physiques, chimiques et biochimiques du substrat (température, pH) et ceux-ci influencent directement le rendement du système (volume de gaz) et qui à son tour définit la composition du gaz obtenu (CH_4 , CO_2 , H_2S , PCI, PCS). Ainsi la présente étude a pour objectif de caractériser deux types de substrats (bouse de vache et pomme de cajou mélangée à de la bouse de vache) au sein de deux types de biodigester (un digester en ciment noté BioC et un digester en argile, BioA) par la mesure les paramètres qui en découlent à l'aide d'appareils disponibles (analyseur de gaz, pH-mètre, thermomètre, manomètre). Ce travail nous a permis de comprendre que la pomme de cajou non prétraitée inhibait l'activité bactérienne au niveau du BioA. L'objectif final permettra d'étudier les voies et moyens pour une valorisation future de la pomme de cajou afin d'optimiser la production du biogaz.

Mots clés : Digestion anaérobie, Méthanisation, Biogaz, Substrat, Digestat.

Abstract

Methanization, subdivided into four stages, namely hydrolysis, Acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis, is a biological process in which the organic matter is transformed into a gas rich in methane (biogas). These stages depend to a large extent on the physical, chemical and biochemical parameters of the substrate (temperature, pH, etc.) and these directly influence the efficiency of the system (gas volume) and which in turn defines the composition of the gas obtained (CH_4 , CO_2 , H_2S , PCI , PCS ...). Thus, the present study aims to characterize two types of substrates (cow dung and cashew apple mixed with cow dung) in two types of biodigesters (a cement digester noted BioC and a clay digester, BioA) to measure the resulting parameters through available devices (gas analyzer, pH meter, thermometer, manometer,). This work allowed us to understand that the unprocessed cashew apple inhibited bacterial activity in the BioA. The final goal will explore ways and means for future valorization of the cashew apple in order to optimize the production of biogas.

Key words: Anaerobic Digestion, Methanization, Biogas, Substrate, Digestat

Sommaire

Résumé	v
Abstract.....	vi
Sommaire	vii
Liste des symboles et abréviations	ix
Liste des figures et tableaux.....	x
Liste des figures	x
Introduction générale.....	1
Chapitre1 : Caractéristiques de la digestion anaérobie	2
1.1 Historique et mécanisme de la digestion anaérobie	3
1.2 L'hydrolyse.....	4
1.3 L'acidogénèse.....	4
1.4 Acétogénèse.....	5
1.5 La méthanogénèse.....	7
1.6 Les facteurs influençant la digestion anaérobie	10
1.6.1 La température	10
1.6.2 Le pH et l'alcalinité	13
1.6.3 La teneur en eau	19
1.6.4 Les acides gras volatils (A.G.V)	19
1.6.5 L'azote ammoniacal	20
1.6.6 Les autres substances inhibitrices.....	20
1.7 Caractéristiques et surveillance de matières entrantes	23
1.7.1 Fréquences d'analyse.....	23
1.7.2 Analyses de composition biochimique	23
1.7.3 Tests du potentiel méthane (Biochemical Methane Potentiel).....	24
1.7.4 Préconisations sur la gestion de la matière entrante	24
1.7.5 Modalités de stockage des matières.....	24
1.7.6 Prétraitements des matières.....	25
1.7.7 Changement majeur d'alimentation en intrants.....	25
1.8 Matériels de mesure disponible et méthodes applicables	26
1.8.1 Les mesures de conditions extérieures.....	27
1.8.2 Les mesures de bilan solide/liquide.....	27
1.8.3 Les mesures de suivi du digesteur	27
1.9 L'épuration du biogaz et le stockage du biométhane	29

1.9.1	Les méthodes de traitement et d'épuration du biométhane.....	29
1.9.2	Elimination du sulfure d'hydrogène	31
1.9.3	Elimination des composés organohalogénés, métaux lourds et siloxanes	32
1.9.4	Elimination de la vapeur d'eau.....	32
1.9.5	Elimination du gaz carbonique.....	33
1.9.6	Le système de stockage	33
1.9.7	Stockage, traitement et utilisation du digestat.....	34
1.9.8	Valeur fertilisante du digestat	34
1.9.9	Valeurs structurantes pour le sol	34
1.9.10	Règlementations	35
2	Chapitre 2 : Matériels et méthodes	36
	Introduction.....	37
2.1	Cas de notre étude	37
2.1.1	Situation de la zone d'étude.....	37
2.1.2	Conditions climatiques	37
2.1.3	Présentations du biodigesteur en ciment.....	41
2.1.4	Présentations du biodigesteur en argile	42
2.2	Protocoles expérimentaux.....	43
2.3	Résultats et discussion.....	44
2.3.1	Variation de la température.....	44
2.3.2	Fluctuation du pH.....	46
2.3.3	Évolutions de la pression gaz.....	47
2.3.4	Analyses élémentaires du biogaz	48
2.3.4.1	Concentration du CH ₄ et du CO ₂ dans le biogaz des digesteurs.....	48
2.3.4.2	Concentration de l'hydrogène sulfuré (H ₂ S) °.....	50
2.3.4.3	Le pouvoir calorifique du biogaz obtenu	53
2.3.4.4	Concentration d'oxygène dans le gaz obtenu	54
	Conclusion du chapitre	55
	Conclusion et perspectives.....	57
	Référence bibliographique	58

Liste des symboles et abréviations

ADEME : Agence De l'Environnement et de Maitrise de l'Energie

AGV : Acides Gras Volatils

AGLC : Acides Gras Longues Chaines

BioA : Biodigesteur en Argile

BioC : Biodigesteur en Ciment

CH₄ : Méthane

CMO : Charge Massique Organique

CVO : Charge Volumique Organique..... kg/m³

DCO : Demande Chimique en Oxygène..... (%)

FFOM : Fraction Fine Des Ordures Ménagères..... (%)

FOSTAC : Fraction Organique de Solution Aclinique

MES : Matière En Suspension..... (%)

MS : Matière Sèche..... (%)

MSV : Matière Sèche Volatile

OHPA : Obligate Hydrogen Producing Acetogens

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur (kW/m³ ou kcal/m³)

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur (kW/m³ ou kcal/m³)

PM : Potentiel Méthane..... (%)

PSA : Pressure Swing Adsorption (Adsorption par variation de pression)

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Figure 1. 1: Représentation schématique des différentes étapes de la digestion anaérobie des composés organiques (B=bactéries) [9].....	10
Figure 1. 2 : Comportement des micro-organismes vis-à-vis du facteur température [9].....	12
Figure 1. 3 : Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogène [9]	13
Figure 1. 4 : Influence du pH du milieu de culture sur le taux de croissance des microorganismes (courbe adapté aux bactéries mésophiles du type Escherichia coli) [9]	14
Figure 2.1 : Courbe comparative de la température des digesteurs et la température ambiante	40
Figure 2. 2 : Schéma détaillé du dispositif de la digestion anaérobie.....	42
Figure 2.3 : Construction du dôme du Bio A	43
Figure 2. 4 : Evolution de la température du BioA en fonction du temps	45
Figure 2. 5 : Evolution de la température dans le BioC en fonction du temps.....	46
Figure 2. 6 : Evolution du pH en fonction du temps dans le BioA(a) et dans le BioC(b)	46
Figure 2. 7 : Evolution de la pression du gaz au niveau du BioA (a) et dans le BioC (b) en fonction du temps.	47
Figure 2. 8 : Courbes de variation des concentrations de CH ₄ et de CO ₂ dans le gaz du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps	49
Figure 2. 9 : Illustration de digestat à surface moussant au niveau du BioA (chambre de sortie)	50
Figure 2. 10 : Illustration de digestat à surface peu moussant au niveau du BioC (chambre de sortie)	50
Figure 2. 11 : Courbes de variation de H ₂ S dans le gaz du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps.....	52
Figure 2. 12 : Courbes de variation du PCS du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps .	53
Figure 2. 13 : Courbes de variation du PCI du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps ..	54
Figure 2. 14 : Variation du pourcentage d'O ₂ au sein du BioA (a) et du BioC (b) en fonction du temps	55

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Réaction d'acétogenèse avec production de dihydrogène et de formate et de l'énergie libre associée [6].....	6
Tableau 1.2: Réaction de transfert inter-espèces du H ₂ et du formate [6]	8
Tableau 1.3 : Réactions de la méthanogenèse syntrophe à partir du propionate et du butyrate [6].....	9
Tableau 1.4: effet du pH sur les étapes de la digestion anaérobie [5].....	16
Tableau 1.5: effet des éléments minéraux sur le processus de digestion anaérobie en fonction de leur concentration [5].....	21
Tableau 1.6 : Paramètres de suivi d'un digesteur [1].....	28

Tableau 1.7: techniques de purification du biométhane [9]	31
Tableau 2.1: Relation entre températures des digesteurs et le milieu ambiant	39
Tableau 2.2: Variation de la température du BioA en fonction du temps	39
Tableau 2.3: Effets du sulfure d'hydrogène (H ₂ S) sur l'humain.....	51

Introduction générale

La raréfaction des énergies fossiles principalement du pétrole et du charbon minéral ainsi que leur impact environnemental a poussé les dirigeants du monde entier en particulier le monde scientifique à orienter la recherche vers de nouvelles sources d'énergies qui sont à la fois renouvelables et bio. Ainsi nous pouvons citer entre autres, l'énergie solaire, l'énergie éolienne, la biomasse, ...et le biogaz.

Le problème d'approvisionnement de la Casamance en gaz butane dû à son enclavement, la désertification des forêts par les populations à la recherche du bois de chauffe et du charbon de bois, le faible niveau de vie des populations nous amènent à promouvoir les énergies renouvelables adaptées en zone rurale au besoin des populations : le biogaz domestique.

En effet le procédé qu'utilise cette technologie nouvelle est la biométhanisation qui est un processus de biodégradation de la matière organique fermentescible conduisant à la production du biogaz (un mélange de méthane, CH_4 et de dioxyde de carbone, CO_2) (Paing, 2001).

La production du biogaz et plus particulièrement du bio méthane, permettra une préservation de l'environnement et un développement durable des zones rurales et surtout des régions enclavées plus précisément la nôtre, ainsi qu'une diversification des ressources en énergie.

Le bon fonctionnement du procédé de biométhanisation en particulier son potentiel énergétique est en grande partie lié aux conditions physiques, chimiques et biochimiques du substrat étudié parmi lesquelles la température, le pH et le volume du gaz (pression) ainsi que les composants du gaz.

Ainsi, la présente étude se donne comme objectif de caractériser ces derniers paramètres de substrats de bouses de vache et pomme de cajou au sein de deux types de biodigesteurs installés sur le site de l'université. Il faut souligner que l'utilisation de la bouse de vache dans la production du biogaz est une pratique très répandue dans le monde (ADEME, 2014). Mais l'innovation majeure de cette étude est l'usage de la pomme de cajou mélangée à la bouse de vache pour produire du biogaz.

La première partie de ce travail est une synthèse des caractéristiques que comportent la digestion anaérobie et les facteurs qui l'influencent.

La deuxième partie est focalisée sur l'étude expérimentale des paramètres tels que la température, le pH, la pression et la composition chimique du gaz produit en vue de valoriser la pomme de cajou.

Chapitre1 : Caractéristiques de la digestion anaérobie

1.1 Historique et mécanisme de la digestion anaérobie

➤ Historique

L'histoire scientifique de la digestion anaérobie commença au 17^{ème} siècle quand Robert Boyle et Denis Papin découvrirent que la décomposition des corps des animaux et des plantes produisait un gaz. Par ailleurs, Jan Baptista Van Helmont établit qu'un gaz inflammable s'échappait de la matière en putréfaction, mais le phénomène n'était pas totalement compris. Ce n'est qu'un siècle plus tard qu'Alessandro Volta conclut qu'il existait une corrélation directe entre la quantité de matière organique qui se dégradait et la quantité de gaz formée. Entre 1804 et 1810, Dalton, Henry et Davy découvrirent la composition chimique du méthane et émirent l'hypothèse que ce gaz était similaire à celui découvert par Volta. Ils montrèrent dès lors que le méthane s'échappait lors de la décomposition des animaux. L'étape de méthanogenèse fut identifiée comme étant causée par une activité microbienne seulement à la fin du 19^{ème} siècle et Bechamp appelait « organisme » les responsables de la production du méthane à partir d'éthanol. Etant donné que les produits de fermentation variaient en fonction du substrat, il conclut que ces organismes étaient constitués en une population mixte. Herter montra en 1876 que l'acétate contenu dans des boues se transformait en méthane et CO₂ en proportion stœchiométriques (EFFEBI, 2009). Cependant le premier digesteur industriel fut construit en 1896 en Inde, dans une colonie de Bombay. Le gaz issu de la fermentation des effluents sanitaires d'une léproserie fut utilisé pour l'éclairage dès 1897 alors qu'en 1896 le gaz issu des boues était utilisé pour l'éclairage des rues d'Exeter en Angleterre. La recherche appliquée relative à la digestion anaérobie commence avec Buswell en 1920. Il établit la stœchiométrie de fermentation, le métabolisme de transformation de l'azote et développa des digesteurs à l'échelle de la ferme (Lusk et *al.*, 1996).

Dès lors, il serait opportun de rappeler que les systèmes de traitement anaérobies sont réputés plus économiques que les systèmes aérobies du fait de l'économie d'énergie, de la faible production de boue et de la possibilité de réutiliser le biogaz produit ; qui est parfois converti en énergie électrique ou mécanique.

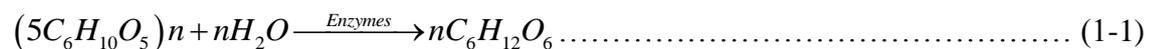
➤ Mécanisme de la digestion

La digestion anaérobie est un processus microbiologique de conversion de la matière organique, faisant intervenir essentiellement des populations bactériennes, ainsi que des protozoaires et quelques champignons anaérobies. On l'observe souvent dans des biotopes variés, naturels ou artificiels, tels que les marais, les sédiments de lac, le rumen des herbivores ou encore les digesteurs de station d'épuration.

Il est décrit comme étant la transformation (conversion) de la matière organique en biomasse et en biogaz essentiellement composé de méthane (CH₄) et de gaz carbonique (CO₂). La digestion anaérobie d'un produit organique complexe comporte quatre phases (métabolismes) différentes à savoir : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Cela est illustré par la figure 1.1 (Paing, 2001).

1.2 L'hydrolyse

C'est une réaction rapide, qui a lieu avec un pH acide (entre 4,5 et 6,3) résistant à la présence d'oxygène. Les polymères organiques sont convertis en molécules simples (monomères) solubles, sous l'action d'exo-enzymes hydrolytiques (cellulases, protéases lipases) produites par des bactéries fermentaires, anaérobies strictes ou facultatives aérotolérantes (Bacillus pour la dégradation des protéines). Les composés particuliers sont aussi scindés en monomères ou dimères de taille suffisamment petite pour pouvoir être transportés au travers de la membrane cellulaire. Une fois dans la cellule, ces molécules simples pourront être utilisées comme source d'énergie pour le métabolisme (Bollon, 2012). Lorsque l'on s'intéresse à la méthanisation de déchets complexes contenant des fractions solides, par exemple de la cellulose (Siegert et Banks, 2005), l'hydrolyse devrait être considérée comme l'étape cinétiquement limitante (Bollon, 2012). L'hydrolyse n'est pas un mécanisme obligatoire de la fermentation méthanique, mais une étape incontournable pour la solubilisation des complexes organiques insolubles non disponibles pour les micro-organismes. Ainsi les réactions d'hydrolyse enzymatique peuvent être schématisées comme suite, en considérant la dégradation de la cellulose en glucose, où les enzymes joueraient un rôle de catalyseur (IWA, 2002) :



1.3 L'acidogénèse

Elle est une réaction rapide réalisée avec un pH acide (entre 4,5 et 6,3) inhibée par la présence d'oxygène. Ici les produits de l'hydrolyse sont fermentés en composés organiques simples à courte chaîne (2 à 6 carbones) par des bactéries acidogènes, anaérobies strictes ou facultatives. Cette étape aboutit à un mélange d'acides gras volatils (A.G.V) tels que le propionate, butyrate, valérate mais également en pyruvate, et de composés neutres (alcools) tels le méthanol, l'éthanol, et le lactate qui sont produits par des voies métaboliques moins intéressantes énergétiquement ne sont généralement pas synthétisés à l'équilibre. Du gaz carbonique et du dihydrogène sont également produits au cours de ces réactions.

Les microorganismes réalisant cette étape peuvent aussi bien être anaérobiques facultatifs (du genre *Acétobacter* ou *Streptococcus*) que strictement anaérobies (*Clostridium*). Leur taux de croissance très élevé, de l'ordre de 48 jour⁻¹ (EFFEBI, 2009) est responsable, dans le cas d'une surcharge organique, de l'accumulation des composés intermédiaires comme l'acétate ou l'hydrogène, qui peuvent inhiber les flores acétogènes et méthanogènes.

Selon l'IWA (Task Group For Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002) l'équation bilan caractéristique suivante n'est possible qu'en tenant compte de la production du couple de propionate et d'acétate.



1.4 Acétogénèse

C'est une réaction lente qui se produit avec un pH neutre (entre 6,8 et 7,5) inhibée par le dihydrogène (H₂). Cette étape, réalisée par des bactéries acétogènes productrices d'hydrogène, conduit à la formation d'acétates, de CO₂ et du H₂. Ces réactions de déshydrogénation sont thermodynamiquement défavorables et ne sont possibles qu'à de très faibles pressions partielles en hydrogène. L'action des bactéries acétogènes dépend donc de l'activité des bactéries méthanogènes consommatrices d'hydrogène. Nous pouvons aussi citer l'activité des bactéries homoacétogènes qui permettent la formation d'acétate à partir du CO₂ et de l'H₂. Cependant, il existe deux types d'acétogénèse : acétogénèse productrice d'hydrogène et l'acétogénèse non-syntrophe.

- Acétogénèse productrice d'hydrogène

Cette phase fait appel à un groupe de bactéries dites OHPA (Obligate Hydrogen Producing Acetogens), qui produisent de l'acétate et de l'hydrogène à partir des AGV.

Ces organismes furent initialement mis en évidence par Stadtman et Barker (1951), qui par le biais des cultures pures, découvrirent deux bactéries méthanogènes dégradant les AGV par bêta-oxydation, qu'ils nommèrent *Methanobacterium propionicum* et *Methanobacterium suboxydans*. Le tableau 1 suivant représente certaines réactions de dégradation possibles, avec les énergies libres associées.

Tableau 0.1 : Réaction d'acétogenèse avec production de dihydrogène et de formate et de l'énergie libre associée (Boone et Xun, 1987)

Substrat	Réaction	ΔG° (kJ)
Propionate	$CH_3CH_2COO^- + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COO^- + 3H_2 + CO_2 \dots\dots (1-3)$	+76,1
	$CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2CO_2 \longrightarrow CH_3COO^- + 3H_2 + 3HCOOH$ (1-4)	+82
Butyrate	$CH_3(CH_2)_2COO^- + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COO^- + 2H_2 \dots\dots\dots (1-5)$	+48,1
	$CH_3(CH_2)_2COO^- + 2H_2O + 2CO_2 \longrightarrow 2CH_3COO^- + 2H_2 + 2HCOOH$ (1-6)	+55,2
Ethanol	$CH_3CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 2H_2 \dots\dots\dots (1-7)$	+9,6
Lactate	$CH_3CHOHCOO^- + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + 2H_2 + CO_2 \dots\dots (1-8)$	-4,2

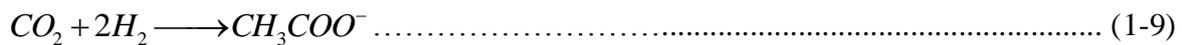
La remarque faite est que les réactions d'acétogenèse à partir du propionate, du butyrate et de l'éthanol sont thermodynamiquement défavorables dans les conditions standards ($\Delta G > 0$) ; elles ne deviennent possibles que pour de faibles pressions partielles en H_2 (inférieur à 10^{-4} ppm), (Bollon, 2012). Ceci nécessite que les bactéries oxydant les AGV fonctionnent de manière syntrophe avec des espèces hydrogénotrophes, comme par exemple les méthanogènes, qui en consommant le dihydrogène, maintiennent une pression partielle (pression en H_2 faible) et permettent que ces réactions se produisent (Ahring et Westermann, 1988). De nombreux auteurs ont aussi montré que l'ajout d'un inhibiteur spécifique de la méthanogenèse dans des co-cultures syntrophes inhibait totalement la dégradation du propionate et du butyrate (Ahring et Westermann, 1988). Leur expérience a également mis en évidence le rôle inhibiteur que joue le dihydrogène dans les réactions d'acétogenèse ; l'ajout de H_2 en excès dans un milieu de coculture a pour effet de stopper la dégradation du propionate et du butyrate, ce qui se traduit par une accumulation de ces deux composés.

Les bactéries acétogènes ont des taux de croissance maximale très faible ; Hall et al (1992) et Cresson(2006) évoquent des temps de doublement de l'ordre de $0,23 \text{ jours}^{-1}$ pour *Syntrophomonas wolfei* et de l'ordre de $0,1 \text{ jour}^{-1}$ pour *Syntrophobacter wolnii*.

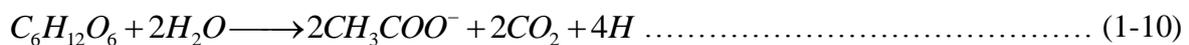
- Acétogénèse non-syntrophe

Le terme homoacétogène s'applique aux bactéries strictement anaérobies qui produisent majoritairement de l'acétate, et peuvent également utiliser le CO comme accepteur final d'électrons. Ces organismes non-syntrophes sont capables de croître aussi bien de façon autotrophe (bactéries lithotrophes), qu'hétérotrophe ou mixotrophe. Ces types de microorganismes se trouvent essentiellement dans les milieux à forte concentration en CO₂.

- ✓ Homoacétogénèse lithotrophe



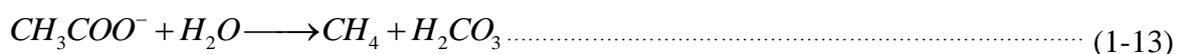
- ✓ Homoacétogénèse fermentative



Les bactéries acétogènes fermentatives sont responsables de la réaction de dégradation du glucose en acétate ; Zeikus (1980) proposa une équation sans autre produit que l'acétate et avec un rendement de 3 moles d'acétate par mole de glucose (équation 1-11) tandis que Mosey (1983) proposa une réaction de production couplée d'acétate, de CO₂ et d'hydrogène (équation 1-10). Müller (2003) suggère que l'équation 1-10 ne serait qu'une étape intermédiaire, et que l'équation 1-11 représenterait le bilan global.

1.5 La méthanogénèse

C'est une réaction très lente réalisée avec un pH neutre (entre 6,8 et 7,5). Les deux principales voies de la fermentation de CH₄ sont la réduction du CO₂ (méthanogénèse hydrogéntrophique) et la décarboxylation de l'acide acétique (méthanogénèse acétoclastique) qui réalisent 70 % de la formation de méthane. Ces réactions peuvent être décrites par les réactions suivantes :



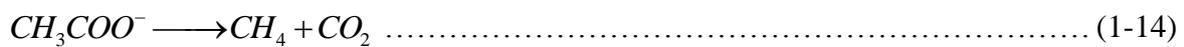
Et à chacun de ces mécanismes sont rattachés des types de bactéries spécifiques :

- ✓ Les méthanogènes acétoclastes ou acétotrophes ;

✓ Les méthanogènes hydrogènotrophile ou hydrogènotrophes.

- Bactéries méthanogènes acétoclastes

Ces organismes peuvent produire du méthane à partir de nombreux substrats comportant un groupement méthyle comme l'acétate, le méthanol mais également des(n) méthylamines. *Methanosarcina sp.* Et *Metanotrix sp* sont les espèces bactériennes connues capables de dégrader l'acétate. Le processus de dégradation de l'acétate contribue à lui seul à environ 70% du méthane produit ; plus particulièrement Stadtman et Barker ont montré que le méthane provenait du groupement méthyle de l'acétate, méthanol ou des méthylamines, et que ce groupement était transféré en bloc, selon les schémas réactionnels suivants :



L'utilisation de l'un ou l'autre de ces substrats est avant tout contrôlée par la disponibilité et la concentration de ceux-ci ; en effet la croissance sur l'acétate n'est possible qu'au-dessus d'une concentration seuil, différente pour chaque espèce. Dans ces deux espèces, celle qui croît le moins vite à de faibles concentrations (*Methanosarcina*) devra utiliser d'autres substrats comme le méthanol ou les méthylamines (Ahring et Westermann, 19882).

- Bactéries méthanogènes hydrogènotrophes

Les bactéries hydrogènotrophes contribuent au reste de la production de méthane (environ 30 %) en réduisant le couple H₂/CO₂ ou le formate en méthane (Ahring *et al.*, 1995). Toutes les bactéries méthanogènes sont capables de réduire le couple H₂/CO₂ mais seulement certaines espèces dégradent également le formate.

Tableau 0.2 : Réaction de transfert inter-espèces du H₂ et du formate (Bonne et Xun, 1987)

Substrat	Réaction	ΔG°(kJ)
H ₂ /CO ₂	4H ₂ + CO ₂ → CH ₄ + 2H ₂ O (1-16)	-130,74
Formate	4HCOO ⁻ + 2H ₂ O → CH ₄ + 2H ₂ + 3CO ₂ ... (1-17)	-144,54

Les *Archae* méthanogènes sont essentielles pour la conversion des AGV en acétate ; en consommant le formate et le dihydrogène produit par les bactéries acétogènes, elles permettent de maintenir une pression partielle en H₂ basse et une faible concentration en formates et assurent ainsi des conditions propices à l'acétogénèse. Les réactions macroscopiques nettes de

dégradation du propionate et du butyrate en méthane découlent de la combinaison des tableaux (1 et 2). Par ailleurs les bactéries méthanogènes parviennent à concurrencer les homoacétogènes par l'utilisation de l'H₂ en raison de leur meilleure affinité pour ce substrat.

Tableau 0.3 : Réactions de la méthanogenèse syntrophe à partir du propionate et du butyrate (Boone et Xun, 1987)

Syntrophie	Réaction	ΔG (kJ)
(1-3)+(1-16) (1-4)+(1-17)	$CH_3CH_2COO^- + 1/2H_2 \longrightarrow CH_3COO^- + 3/2CH_4 + 1/2CO_2$ (1-18)	-26,39
(1-5)+(1-16) (1-6)+(1-17)	$CH_3(CH_2)_2COO^- + H_2O + 1/2CO_2 \longrightarrow 2CH_3COO^- + 1/2CH_4$ (1-19)	-17,08

Grace à la syntrophie entre les espèces bactériennes au sein d'une coculture, la méthanisation du propionate et du butyrate devient thermodynamiquement possible. Cette voie métabolique contribue à hauteur de 20 % à la production du méthane par les bactéries hydrogénotrophes, soit 6 % de la production totale du méthane.

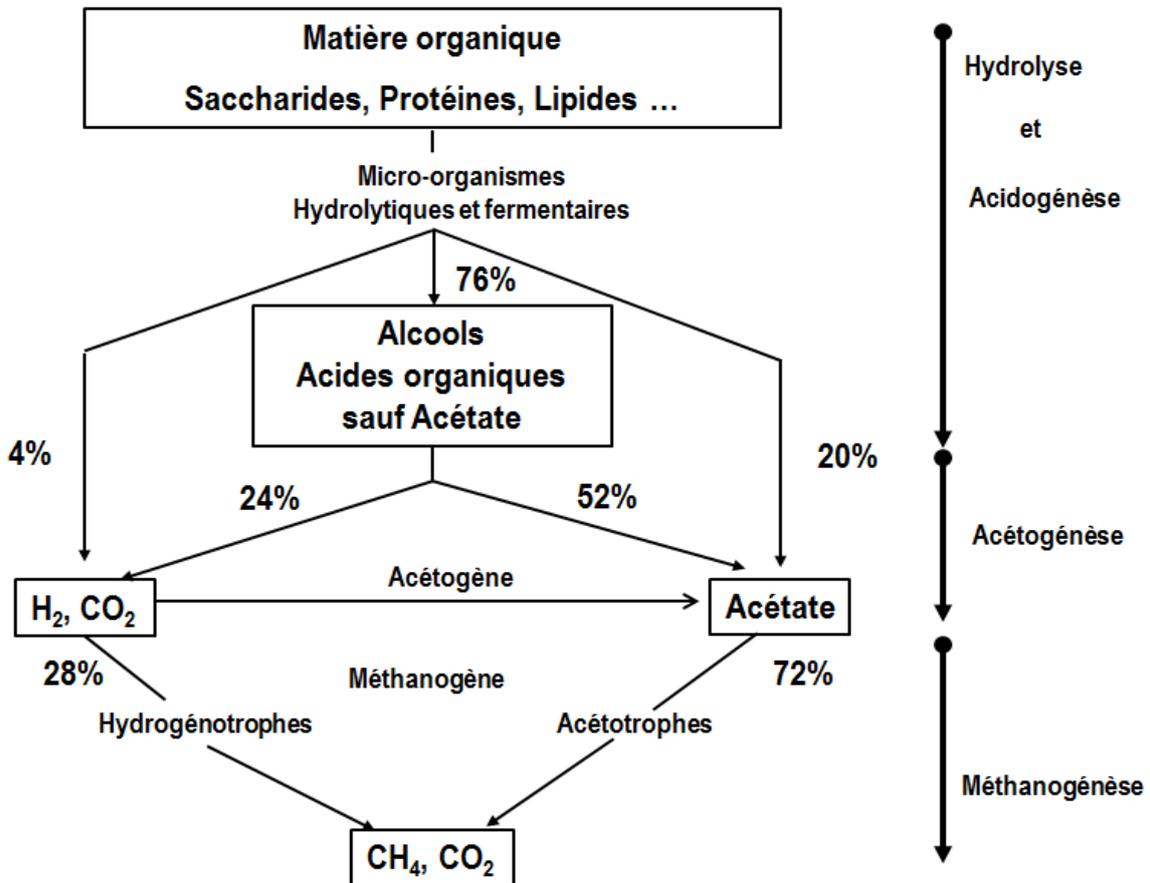


Figure 1. 1 : Représentation schématique des différentes étapes de la digestion anaérobie des composés organiques (B=bactéries) (EFFEBI, 2009)

Cette suite de réactions biologiques fait intervenir plusieurs types de microorganismes. Les paramètres du milieu doivent permettre à ces bactéries de se développer correctement et assurer un équilibre entre les différentes étapes. En effet chaque groupe de bactéries nécessite des conditions particulières pour se développer de manière optimale : gamme de pH optimal, tolérance ou non à la présence d’oxygène, sensibilité à l’H₂S, NH₃, Sels antibiotiques, ...

1.6 Les facteurs influençant la digestion anaérobie

Plusieurs facteurs environnementaux peuvent influencer le processus de la digestion anaérobie, à savoir :

1.6.1 La température

Les différents groupes bactériens de la digestion anaérobie sont très sensibles à la variation de la température, car des changements brutaux de la température peuvent entraîner un déséquilibre du processus qui à son tour pourrait entre autres, ralentir une étape par rapport à une autre (les bactéries méthanogènes sont plus sensibles aux baisses de température que les bactéries fermentaires et acidogènes) (EFFEBI, 2009).

En effet la température affecte beaucoup la croissance et l'activité des micro-organismes, donc la vitesse de dégradation des substrats et la production de méthane. Dans la pratique, on distingue trois types de digestion en fonction de la gamme de température dans laquelle elles se déroulent :

- La digestion psychrophile 10-25 °C avec un optimum de croissance vers 15 °C, elle est souvent observée dans les marais et décharges ou les traitements de lactosérum ; avec une production très lente de gaz. Ces systèmes sont très stables et facile à gérer. Toutefois ils sont très attrayants parce que le rendement net en termes de production de bio méthane et d'élimination des agents pathogènes semble moins grand par rapport aux autres systèmes.
- La digestion mésophile 30-40 °C, avec un optimum vers 37 °C, actuellement, la plus utilisée pour la bio méthanisation dans les fermes et le traitement d'effluents et de résidus agro-industriels. Du fait que les systèmes mésophiles opèrent à de basses températures, les micro-organismes sont plus lents dans la dégradation de la matière organique, ce qui se traduit par un temps de séjour plus long au niveau du digesteur (15 à 20 jours ou plus). Par contre, les systèmes mésophiles paraissent plus robustes aux variations de températures.
- La digestion thermophile 50-65 °C, avec un optimum vers 60 °C dont l'utilisation se développe, notamment dans le domaine des déchets ménagers ou de l'industrie agro-alimentaire ; les avantages attendus sont une meilleure destruction des agents pathogènes et une plus grande vitesse de production de gaz.

La haute température accélère la dégradation des matières organiques par les microorganismes et conduit à la production de gros volumes de bio méthane. Dans ce cas, le temps de séjour des substrats est moins long, en moyenne 3 à 6 jours et de ce fait la cuve de fermentation peut avoir un volume réduit par rapport à d'autres types de cuves. Par contre ce type de digesteur consomme parfois beaucoup d'énergie pour maintenir la température de fonctionnement requise et peut être plus sensible aux variations de températures. Cependant il n'en reste pas moins qu'ils éliminent plus efficacement les organismes pathogènes. Mais ne sont pas très adaptés en zone rurale à cause de l'énergie qu'ils utilisent pour leur fonctionnement.

Les modes mésophile et thermophile demandent un apport de chaleur, donc la consommation d'une partie du gaz produit. Avec des réacteurs suffisamment isolés et des substrats suffisamment concentrés, cette consommation peut rester inférieure à 30 % du méthane

produit. Si le climat est défavorable les réacteurs peuvent nécessiter un chauffage. L'apport de chaleur dans la cuve de fermentation est très important car elle va contribuer à stimuler l'activité des micro-organismes, à stériliser le substrat (destruction d'agents pathogènes nocifs), à améliorer la biodégradabilité des matières organiques, donc à accélérer la fermentation méthanique et la production de bio méthane. Il est nécessaire de tenir compte des données météorologiques de la zone. Le chauffage se réalise avec l'emploi d'un échangeur de chaleur externe ou interne ; par circulation d'eau chaude dans une jaquette périphérique soit par plaque chauffante ou par un serpentin immergé dans le fermentateur, ou tout autre technique adéquate. En plus, la conservation de la chaleur au sein du digesteur requiert une isolation thermique convenable. L'isolation permet de maintenir une température relativement stable parce qu'un brusque changement supérieur à 3 °C peut bloquer la production du méthane. Les matériaux utilisés pour l'isolation peuvent être d'origine synthétique (polyuréthane expansé, polystyrène expansé ou extrudé, etc.) ou d'origine naturelle (laine de verre, laine de roche, terre, argile granulaire expansée, vermiculite, etc.). Les différents modes présentés ci-dessus sont représentés dans les figures 1.3 et 1.4 suivantes :

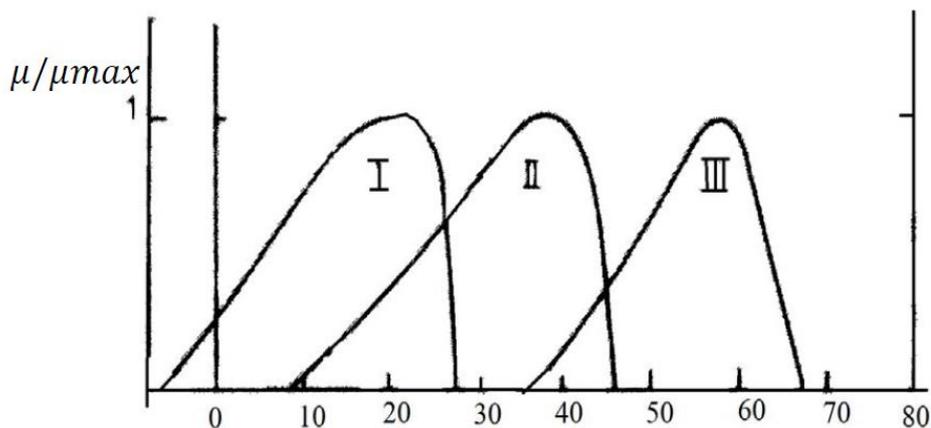


Figure 1. 2 : Comportement des micro-organismes vis-à-vis du facteur température (EFFEBI, 2009)

I : souche psychrophile II : souche mésophile III : souche thermophile

μ : le taux de croissance népérien ou vitesse de croissance des micro-organismes et s'exprime en t^{-1} (t=temps)

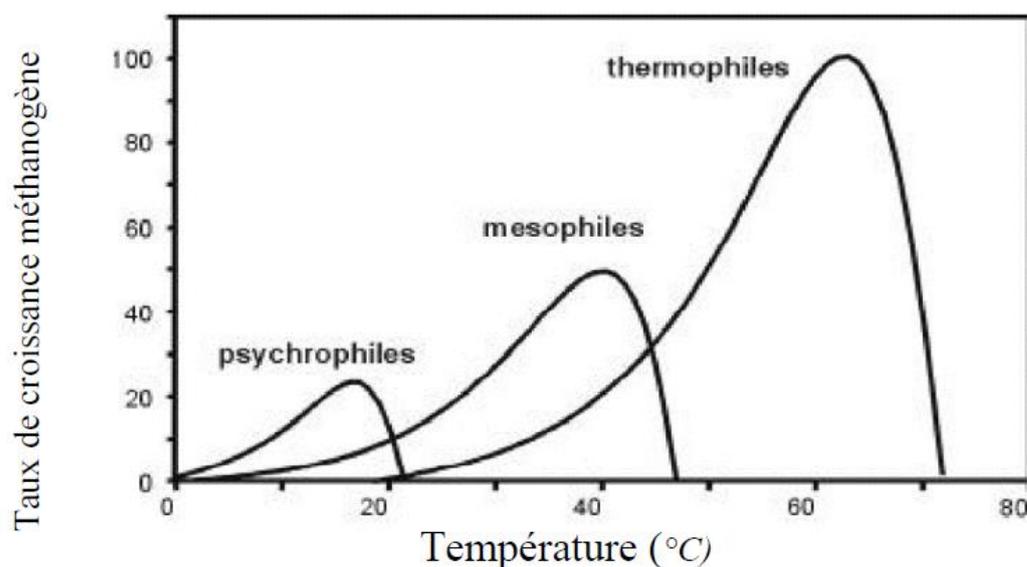


Figure 1. 3 : Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogène (EFFEBI, 2009)

1.6.2 Le pH et l'alcalinité

Les bactéries méthanogènes sont aussi très sensibles aux valeurs du pH du milieu et ont un optimum entre 6,8 et 7,2. La digestion anaérobie se déroule normalement pour des pH compris entre 6 et 8. En dessous de 6, l'activité des bactéries méthanogènes diminue rapidement et peut être complètement stoppée à partir de 5,5 alors que les bactéries acidogènes continuent à produire des acides gras volatils (A.G.V) jusqu'à des pH voisins de 4,5 (Henze et Harremoes, 1993).

Le pH joue un grand rôle dans le fonctionnement biochimique et physico-chimique des milieux de digestion anaérobie. D'une part, il va pouvoir altérer le fonctionnement de certains microorganismes, il va influencer sur les équilibres chimiques. Il joue un rôle très important sur la croissance des microorganismes du milieu, ceci est représenté dans la figure 1.4.

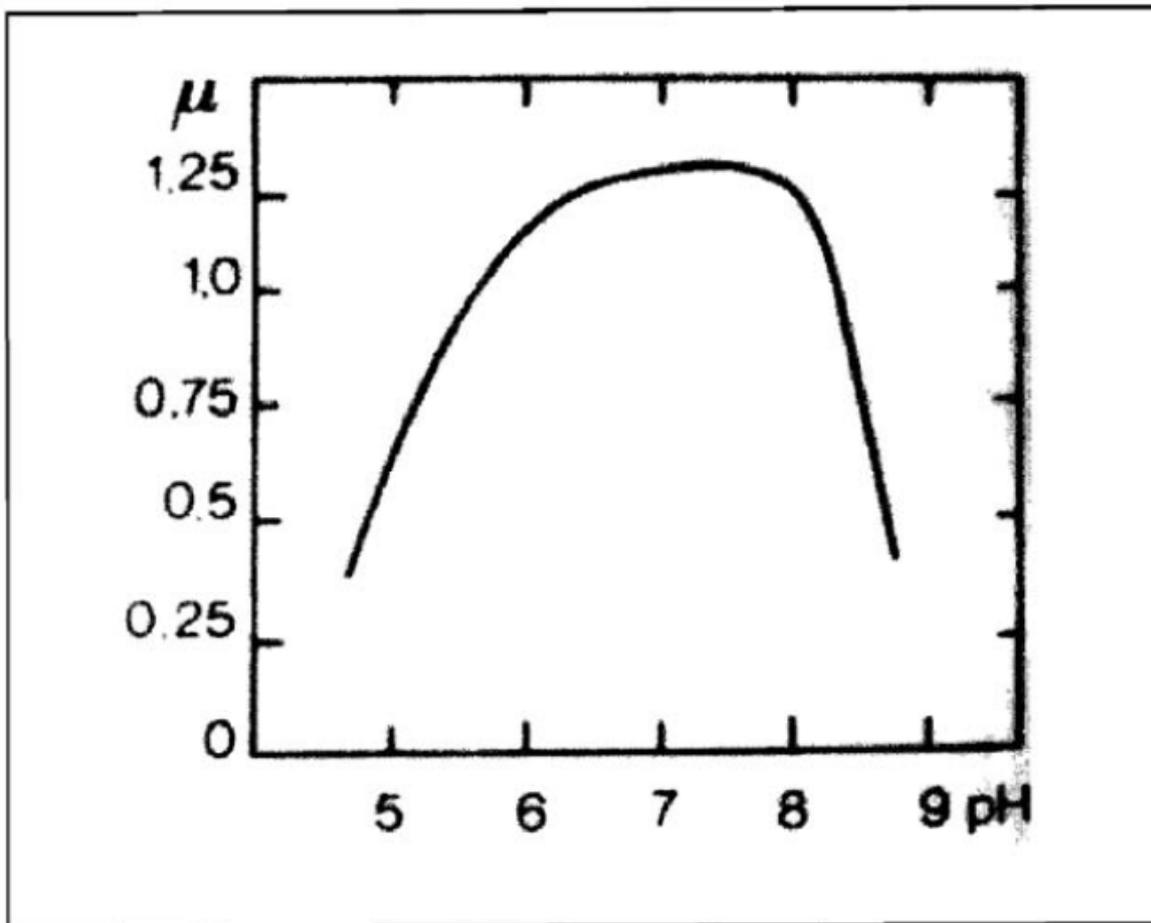


Figure 1. 4 : Influence du pH du milieu de culture sur le taux de croissance des microorganismes (courbe adapté aux bactéries mésophiles du type *Escherichia coli*) (EFFEBI, 2009)

Bien que le pH soit un paramètre très difficile à évaluer du fait de la complexité des phénomènes et des espèces qu'il met en jeu, il peut être contrôlé grâce à la prise en compte de seulement quelques espèces (Mata-Alvarez, 2003) : les bicarbonates, les A.G.V, ainsi que les ions ammonium. Ces espèces jouent en réalité un rôle tampon dans les milieux de digestion et chacune de ces espèces prédomine dans des plages de pH particulières, allant de 5,5 à 8. Le couple ammoniac/ammonium prédomine dans les hautes valeurs de pH, le couple bicarbonate-dioxyde de carbone dans les valeurs moyennes (neutres) alors que les couples mettant en jeu les « AGLC-AGV » prédominent dans les faibles valeurs de pH. Outre ces tampons, la biochimie est elle aussi influencée par le pH. Chaque microorganisme possède un domaine de pH dans lequel ils se développent de façon optimale. En général cet optimum se situe dans des plages de pH proches de la neutralité. Mais cette considération n'est que très générale et les plages de pH optimales sont variables pour chaque type de microorganismes et pour les types de substrats qui sont traités comme nous pouvons le constater sur le tableau 1.4 suivant. Les

bactéries hydrolytiques et acidogènes sont peu affectés par des variations de pH, ce qui n'est pas le cas des bactéries acétogènes et méthanogènes qui ne supportent pas de trop fortes modifications de pH (Bollon, 2012). Malgré cela, l'activité de bactéries hydrolytiques est sensible à la fluctuation des valeurs du pH (Bollon, 2012). Le pH joue aussi un rôle important vis-à-vis des équilibres liquides/gaz surtout pour le CO₂ qui, étant relativement soluble dans l'eau, réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique. Ceci va influencer sur le pouvoir tampon du milieu. Enfin, les éventuels phénomènes de précipitation-solubilisation des phases minérales spécifiques peuvent considérablement affecter le pH. Dans les digesteurs industriels, l'ajout de bicarbonate de sodium peut être réalisé pour adapter ce paramètre.

Tableau 0.4 : Variation du pH suivant les étapes de la digestion anaérobie (Bollon, 2012)

Etape	Substrat	Ph	Effet	Source	
Hydrolyse	Protéines	≤8	Aucun effet sur l'hydrolyse	(He, <i>et al.</i> 2006)	
	Polysaccharides	7	Ph optimal	(Ueno, <i>et al.</i>)	
		≤6	Ralenti de moitié l'hydrolyse		
	Boues primaires	6,5		Ph optimal	(Sanders, <i>et al.</i> 2000)
				Ralenti l'hydrolyse	
	Déchets	5,1-6,1		Pas d'effet sur l'hydrolyse	(Elefsiniotis, <i>et al.</i> 1996)
			Ralenti l'hydrolyse		
Particulaires	4,1-5,1			(Veeken, <i>et al.</i> 2000)	
FFOM	5,7				
Acidogenèse	Gélatine	5,9 - 6	Ph optimal	(Yu et Fang, 2003)	
Acétogenèse	Butyrate	4,5-5	Ph optimal	(Kim, <i>et al.</i> 2004)	
	Propionate	5-6	Ph optimal		
Méthanogenèse	Lisier	5,5-7,5	Gamme de croissance	(Boopathy, 1996)	
		6,8	Ph optimal		
Méthanogenèse Acétotrophe	Glucose	7-7,2	Ph optimal	(Guendouz, 2008)	
Méthanogenèse Hydrogénotrophe	Eau usée de distillerie	6,0	Ph optimal	(Savant, <i>et al.</i> , 2002)	

Ce tableau résume l'action du pH sur les différents types de substrats et selon l'étape à laquelle l'on se trouve. En effet chaque substrat évolue dans une gamme de pH bien déterminée et ceci

permet d'anticiper sur l'action des micro-organismes dans les systèmes de digestion anaérobie afin d'éviter les problèmes biologiques.

Selon les valeurs du pH, deux problèmes biologiques peuvent surgir : l'acidose et l'alcalose

L'acidose ; elle peut être provoquée par :

- Une très grande quantité de matières fermentescibles introduites dans le digesteur, certaines matières entrantes sont plus rapidement hydrolysées que d'autres comme les matières riches en glucides et lipides (graisses effluents agroindustriels, etc.) ;
- Une inhibition des bactéries acétogènes et méthanogènes par différentes substances pouvant être du H_2S , NH_3 , sels, antibiotiques et désinfectants...

L'acidose provoque une accumulation d'Acide Gras Volatils(AGV) dans le milieu, ce qui engendre une baisse du pH qui inhibe l'activité des bactéries et entraîne une baisse de la production de biogaz. Mais comment repère-t-on l'acidose ?

Les premiers symptômes d'une acidose sont :

- ✓ Augmentation de la pression partielle en H_2 ;
- ✓ Baisse de l'alcalinité ;
- ✓ Accumulation des AGV et modification de la proportion entre acides (diminution de la présence d'acide acétique et augmentation des acides propionique, butyrique et valérique). L'acide propionique est le premier à s'accumuler donc le meilleur indicateur.

Les autres symptômes sont :

- ✓ Baisse de la production de biogaz ;
- ✓ Baisse du CH_4 dans le rapport CH_4/CO_2 ;
- ✓ Déplacement de l' H_2S vers la phase gazeuse.

Comment réagir en cas d'acidose ?

Il faut :

- ✓ Stopper l'apport de substrat puis réévaluer la ration ;
- ✓ Diluer le mélange dans le digesteur avec une matière de type lisier pour augmenter le pouvoir tampon.

Cependant il existe des aptitudes pour prévenir l'acidose.

Il s'agit entre autres de bien maîtriser sa ration :

- ✓ Surveiller les quantités de matières introduites
- ✓ Calculer la charge organique entrante.

Être très vigilant pour tout nouvel intrant (présence d'inhibiteurs) :

- ✓ Colza, paille de colza, autres crucifères : les substrats riches en acides aminés contenant du soufre peuvent être à l'origine d'une augmentation de la teneur en H_2S dans le digesteur ;
- ✓ Recirculation du digestat, produits riches en azote, la production d'ammonium dans le milieu est quant à elle liée à l'introduction de produits riches en azote ;
- ✓ Antibiotiques, désinfectants : l'inhibition peut également provenir de substances utilisées pour la conduite de l'élevage, pour le nettoyage des bâtiments ou bien si le digesteur est relié aux toilettes.
- L'alcalose

L'alcalose provient d'un excès d'ammoniac dans le milieu, qui est lui-même une conséquence directe d'un apport d'un substrat trop riche en protéines. L'ammoniac entraîne une augmentation du pH et inhibe les bactéries acidogènes et méthanogènes. Les produits de l'hydrolyse s'accumulent (acides aminés, AGV). L'alcalose est un processus assez lent et qui ne bloque pas forcément les réactions et la production du biogaz. Le milieu peut réussir à s'adapter, par contre cela engendre une perte de rendement, tout le potentiel méthane des substrats n'est pas exploité. Cette diminution de performance peut inciter l'exploitant à augmenter les tonnages, au risque de provoquer alors une acidose. Mais comment la repérer ?

L'alcalose est repérée par :

- ✓ Une augmentation de la concentration en NH_3 ;
- ✓ Une augmentation du pH ;
- ✓ Une augmentation des acides gras de longues chaînes ;
- ✓ Une baisse de la production de biogaz avec un maintien de la proportion CH_4/CO_2 ;
- ✓ Production possible de mousse.

Cependant quel doit être le comportement à adopter en cas d'alcalose ?

Il faut tout simplement :

- ✓ Stopper l'apport de substrats riches en protéine ;
- ✓ Introduire des substrats moins riches en protéine et fortement fermentescibles pour relancer l'activité bactérienne.

Mais il existe de nos jours des astuces pour prévenir l'alcalose, il s'agit de :

- ✓ Connaitre la concentration en NH_3 de chaque substrat ;
- ✓ Vérifier si la limite n'est pas atteinte avec l'apport d'un nouveau substrat.

1.6.3 La teneur en eau

L'eau est considérée comme un facteur déterminant dans le processus biochimique de dégradation anaérobie. Tout d'abord, l'eau est essentielle pour la survie de tout organisme et constitue le milieu de développement des microorganismes, à l'interface avec les substrats. Elle représente ainsi 80 % de leur masse cellulaire. De plus, elle constitue le vecteur de transport des matières solubles. Elle dissout les nutriments ainsi que les substrats et assure leur diffusion depuis le milieu poreux jusqu'aux cellules bactériennes (Bollon, 2012). Enfin, elle constitue un des réactifs de la dégradation de la matière organique et intervient dans toutes les étapes de la digestion anaérobie.

Ces phénomènes ont été confirmés par des tests d'activité méthanogène spécifique, représentant la vitesse maximale de production de méthane et donc l'activité bactérienne des milieux. Dans des conditions thermophiles, la vitesse de consommation du propionate est divisée par 3,5 quand le taux d'humidité varie de 82 à 65 % (Le Hyaric *et al.*, 2011). Le même type d'expérimentation réalisée sur l'acétate a montré le même comportement en conditions thermophiles (Laubie *et al.*, 2011). D'une manière générale, il existe un seuil minimal d'humidité, seuil critique en-dessous duquel les activités sont très fortement ralenties. Ce seuil est de l'ordre de 15 à 50 % exprimé en masse d'eau par rapport à la masse sèche du matériau, correspondant à un taux d'humidité compris entre 13 et 33 % (en masse) (Pommier *et al.*, 2007). Par ailleurs, il existe une certaine valeur appelée capacité de rétention d'eau au-delà de laquelle le taux d'humidité a une influence (Pommier *et al.*, 2007). La teneur en eau est un paramètre primordial pour la gestion des procédés de méthanisation par voie sèche.

1.6.4 Les acides gras volatils (A.G.V)

Les acides gras volatils sont des acides organiques à courtes chaînes avec un squelette de 1 à 6 atomes de carbone. Ceux sont l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, iso-valérique, caproïque, iso-caproïque. Ceux sont des métabolites intermédiaires d'étapes d'hydrolyse d'acidogénèse de la digestion anaérobie. Ils sont consommés durant les phases d'acétogénèse et de méthanogénèse. Dans des conditions idéales de digestion, les vitesses de production des AGV sont compensées par les vitesses de consommation et il

n'existe donc pas d'accumulation d'AGV ; néanmoins, certaines conditions peuvent entraîner des déséquilibres :

- Une surcharge organique (Borzacconi *et al.*, 1997) ;
- La présence de toxines organiques ou inorganiques (Pullammanappaallil *et al.*, 2001) ;
- Des fluctuations de température (Ahring *et al.*, 1995).

Ces phénomènes peuvent induire des accumulations d'acides organiques (acétate, propionate) et d'alcools (Ahring *et al.*, 1995). Cette accumulation peut avoir des conséquences sur l'ensemble du processus de digestion et par conséquent une baisse de la production de méthane (Gourdon et Vermande, 1987).

1.6.5 L'azote ammoniacal

Le processus d'ammonification caractérise la transformation d'une partie de l'azote organique en azote ammoniacal. Il fait partie de la minéralisation de la matière organique. Durant la première phase de la digestion anaérobie, les protéines sont hydrolysées en acides aminés (Bollon, 2012). Ces acides aminés sont alors convertis lors de l'acidogénèse en CO₂, azote ammoniacal et AGV. L'azote ammoniacal provient aussi de la lyse cellulaire provenant d'une mort microbienne ou de l'hydrolyse de l'urée. Il est indispensable au métabolisme microbien et est alors utilisé par les bactéries pour leur croissance. L'excès d'azote ammoniacal, non utilisé par les microorganismes, reste dans le milieu sous forme de mélange d'ammoniac (NH₃) et d'ammonium (NH₄⁺), en équilibre acido-basique dépendant du pH et de la température. Le pKa (concentration d'acidité) du couple NH₄⁺/NH₃, est de 9,4 à 25 °C [20]. Ce pKa est de 8,95 et 8,41 à 35 et 55 °C respectivement, ce qui indique que la formation d'ammoniac sera favorisée en régime thermophile. De plus la variation du pH de 7 à 8 provoque une multiplication par 8 de la teneur en ammoniac dans le milieu. L'azote ammoniacal n'est ni converti ni utilisé lors de la digestion anaérobie, excepté pour la croissance des microorganismes ; il n'entre pas dans les voies métaboliques de dégradation de la matière organique en biogaz.

1.6.6 Les autres substances inhibitrices

Un certain nombre d'autres éléments sont susceptibles de rentrer en jeu dans les phénomènes d'inhibition de la digestion anaérobie.

- Les éléments minéraux

Un certain nombre d'éléments minéraux rentrent en jeu dans la digestion anaérobie. Bien qu'étant indispensables aux processus biologiques, ils deviennent toxiques à partir de certaines

concentrations. Les éléments concernés sont : le magnésium, le potassium, le calcium, ainsi que le sodium. Les seuils de concentrations stimulantes et inhibitrices sont récapitulés dans le tableau 1.5 suivant.

Tableau 0.5 : Effet des éléments minéraux sur le processus de digestion anaérobie en fonction de leur concentration (Bollon, 2012)

Concentration (mg/L)			
Ions	Stimulante	Faiblement inhibitrice	Fortement inhibitrice
Mg ²⁺	75-150	1000-1500	3 000
K ⁺	200-400	2500-4500	12 000
Ca ²⁺	100-200	2500-4500	8 000
Na ⁺	100-200	3500-5500	8 000

➤ Les métaux lourds

Les métaux lourds peuvent présenter des effets inhibiteurs de la digestion anaérobie même à de faibles concentrations, de l'ordre de 1mg/L (Mata-Alvarez, 2003). La classification qui en découle selon l'ordre de toxicité est la suivante : Cu > Cr > Cd=Zn > Ni >> Pb (Bollon, 2012). Il en existe encore des substances comme :

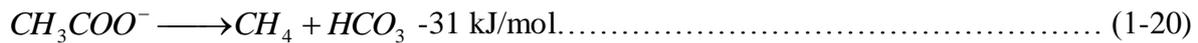
- Les acides gras à longues chaînes (AGLC) (Hwu *et al.*, 1998 ; Neves *et al.*, 2009] ;
- Le sulfure d'hydrogène, la sulfato-réduction (H₂S).

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est un composé formé lors de la dégradation des molécules contenant du soufre moléculaire. Il peut aussi être formé par réduction du sulfate (Chen *et al.*, 2008). Le sulfure d'hydrogène possède un effet inhibiteur vis-à-vis de la formation du méthane et d'acétate en digestion anaérobie (Mora-Naranjo *et al.*, 2003). La toxicité de l'H₂S est double : une toxicité liée à la molécule elle-même et une toxicité liée à la composition des flores microbiennes. Les seuils d'inhibition rencontrés chez les bactéries méthanogènes varient en fonction du type de substrat et des conditions physico-chimiques et se situent entre 50 et 1000 mg/L. D'autre part les bactéries sulfato-réductrices sont en compétition avec les méthanogènes hydrogénotrophes et homoacétogènes pour l'utilisation de l'hydrogène et seulement avec les méthanogènes acétotrophes pour l'acétate (Stams *et al.*, 2005).

- Le métabolisme des sulfato-réducteurs (Edeline, 1993) ;

Ces bactéries utilisent le même substrat que les méthanogènes mais avec un accepteur d'électron qui est ici l'ion sulfate. De ce fait l'énergie qu'elles dérivent de leur réaction énergétique est plus élevée, leur métabolisme est plus actif et elles détournent ces substrats à leur profit, éliminant ou induisant l'inactivité des méthanogènes par des mécanismes non encore clairement compris.

Par exemple la réaction 1-20 des acétoclastes est remplacée par 1-21 :



Alors que la réaction des hydrogénotrophes 1-22 est remplacée par 1-2 :



L'activité des sulfato-réducteurs est donc limitée par la dose de SO_4^{2-} disponible, mais aussi par la disponibilité de H_2 et d'une petite molécule organique comme CH_3COOH .

Toute la production de méthane se trouve transformée en production de H_2S . Non seulement les sulfato-réducteurs confisquent les substrats des méthanogènes, mais ils engendrent un produit qui est pour elles toxique ; le H_2S sous sa forme non dissociée. Deux attitudes sont alors possibles pour préserver la communauté méthanogène.

- Augmenter le pH de façon à réduire la fraction toxique ;
- Diminuer le pH de façon à permettre l'extraction par stripage.

Endo et Tohya (1985) recommandent un pH de 6,5.

- L'hydrogène

Dans le cas d'un bon fonctionnement du processus de la digestion anaérobie, il y a équilibre entre la production d'hydrogène et sa consommation par les méthanogènes hydrogénotrophes et homoacétotrophes. Néanmoins l'hydrogène peut devenir un inhibiteur de la digestion anaérobie. Par des calculs purement thermodynamiques, la pression d'hydrogène doit être maintenue entre 10^{-5} et 10^{-6} atm pour autoriser l'oxydation du propionate et du butyrate (Ahring et Westermann, 1988). En pratique, la pression d'hydrogène doit être inférieure à 10^{-4} atm pour qu'il n'y ait pas du tout de phénomène d'inhibition (Gourdon et Vermande, 1987).

➤ Les autres molécules organiques

Certaines molécules organiques ont aussi des effets inhibiteurs sur la digestion anaérobie. Les plus souvent cités dans la littérature sont les alkylbenzènes, les composés halogénés, nitrobenzènes, phénols, alcanes, composés aliphatiques halogénés, alcools, alcool halogénés, éthers, cétones, acrylates, les acides carboxyliques, les amines, nitriles, amides, pyridines, et ses dérivés ainsi que les surfactants, détergents. Les paramètres qui affectent la toxicité de ces substances incluent leurs concentrations, la concentration en biomasse, le temps d'exposition, l'âge des cellules, l'acclimatation, la température et le pH (Chen *et al.*, 2008).

1.7 Caractéristiques et surveillance de matières entrantes

Des analyses sur les matières entrantes doivent être réalisées en amont du chargement pour valider les hypothèses de la composition, de dimensionnement, et de rendement et ainsi sécuriser les installations. Pendant la période d'exploitation de l'unité, les analyses (réalisées sur le digesteur, sur le biogaz, sur le digestat) permettent de suivre son fonctionnement et donc d'adapter l'exploitation pour éviter les accidents biologiques, assurer une production maximale de biogaz et connaître les caractéristiques du substrat pour sa meilleure utilisation. Les analyses portant sur le digestat permettent d'adapter la quantité de digestat à apporter aux plantes afin d'être au plus près de leurs besoins.

1.7.1 Fréquences d'analyse

Des analyses d'intrants (pouvoir méthanogène et composition biochimique) doivent être réalisées pendant la phase de montage des installations pour dimensionner les équipements et faire le bilan économique. Pendant l'exploitation de l'unité de production, des analyses sont à faire en cas de changement d'intrant ou alors en cas de modification ou de problème de rendement du digesteur (baisse ou hausse de production de biogaz, augmentation des AGV)(ADEME,2014).

1.7.2 Analyses de composition biochimique

Les analyses de composition biochimique doivent être réalisées sur les intrants comme sur le digestat. Elles permettent de maîtriser la composition des intrants donc d'adapter le mélange intrant dans le digesteur et de connaître la composition exacte du digestat pour l'épandre en quantité optimale sur les différentes cultures. Les analyses habituelles sont les suivantes :

- Matière sèche (MS) ou humidité, pour les effluents liquides de moins de 1 % de matière sèche, on préférera une mesure de Matière En Suspension (MES) ;

- Matière organique, (peut être également appelée perte au feu, taux de cendre, matière sèche volatile) pour les effluents liquides peu chargés, on préférera une mesure de Demande Chimique en Oxygène (DCO) ;

- Ph ;
- Azote total, Ammonium, Phosphore, Potassium.

1.7.3 Tests du potentiel méthane (Biochemical Methane Potential)

Selon le produit étudié, la quantité totale de biogaz produite peut varier en fonction de la composition de la matière organique. Des analyses plus ou moins importantes peuvent exister selon les produits dans la composition du biogaz et notamment dans la teneur en méthane qui impacte directement sur le pouvoir calorifique et donc sur l'énergie disponible valorisable. Ainsi la production de biogaz (quantité et qualité) et de méthane du mélange introduit dans le digesteur peut être estimée à partir des résultats des tests de potentiel méthanogène réalisé sur chaque matière entrante. Un test de potentiel méthanogène du mélange entrant peut également être réalisé, permettant d'obtenir un résultat s'approchant au mieux des conditions réelles. En effet, des synergies ou des inhibitions peuvent être constaté entre certains substrats (ADEME, 2014).

1.7.4 Préconisations sur la gestion de la matière entrante

La collecte de matière première doit être organisée au mieux afin de limiter le temps de stockage sur le site de production. Les matières doivent être introduites dans le digesteur le plus rapidement possible après production afin de :

- Limiter la perte de matière organique et donc de potentiel biogaz ;
- Limiter les nuisances liées à leur stockage (odeurs) ;
- Réduire les infrastructures nécessaires à leur stockage (réduction de coût).

Cependant le mélange entrant dans le digesteur doit être relativement homogène (en qualité et en quantité) dans le temps afin d'assurer la stabilité des paramètres du digesteur et donc de la production du biogaz. Selon les caractéristiques de production des matières premières celles-ci doivent parfois être stockées pour pouvoir les introduire régulièrement dans le digesteur(ADEME, 2014).

1.7.5 Modalités de stockage des matières

Le stockage doit être adapté à l'état de la matière (liquide, pâteux solide, sec...) et à la durée de stockage prévisionnelle. Dans la mesure du possible les produits doivent être placés à l'abri

des intempéries afin de conserver leurs propriétés initiales. Il est important de souligner que plus la durée de stockage sera longue, plus la matière organique va subir une modification et ou des pertes importantes de la production de biogaz dans le digesteur. Les stockages de matières entrantes et de digestat doivent être bien différenciés et si possible pas trop proche l'un de l'autre pour éviter des contaminations croisées (ADEME, 2014).

1.7.6 Prétraitements des matières

De nombreux paramètres (température, et temps de séjour du digesteur, outils mis en place pour l'incorporation des matières, agitation, propriété des matières premières...) influent sur la nécessité ou non de prétraiter les matières premières. De manière générale si la matière organique est facilement accessible au consortium bactérien réalisant la digestion, les matières peuvent être introduites à l'état.

Un prétraitement est recommandé dans le cas où :

- La matière organique se dégrade rapidement lors de son stockage (tonte, céréales) ;
- La matière organique n'est pas facilement accessible et dégradable (fumier très pailleux) ;
- Les matières entrantes sont constituées de « longues fibres emmêlées » (fumier) et susceptibles de former des couches flottantes à la surface du digesteur, empêchant le dégazage du biogaz ;
- Les matières entrantes qui ont tendance à sédimenter.

Les matières liquides peuvent être introduites dans le digesteur sans prétraitement particulier (excepté si elles doivent être hygiénisées). Les matières solides sont souvent prétraitées soit dans un premier temps pour assurer leur conservation (céréales, tonte...) soit dans un deuxième temps pour s'assurer qu'elles seront facilement dégradables par les bactéries méthanogènes et qu'elles ne perturberont pas le fonctionnement du digesteur. Les prétraitements suivants peuvent être appliqués : le broyage, l'ensilage et le séchage (ADEME, 2014).

1.7.7 Changement majeur d'alimentation en intrants

Pour différentes raisons, une unité de méthanisation aura nécessairement des changements de matières premières (nature, quantité, qualité) durant son exploitation. Un changement majeur d'alimentation, quel qu'il soit (ajout d'un nouvel intrant, suppression d'un intrant, baisse ou augmentation d'alimentation, modification des proportions de la ration, ...etc.) doit se faire progressivement afin de permettre au consortium bactérien responsable de la méthanisation de s'adapter au changement. Par exemple, une augmentation de la charge organique se fera par

palier de 0,5 kg de matière organique par m³. On procédera de la même manière pour le changement d'intrants. Une attention particulière sera portée dans le cas d'une modification de proportion du mélange, suivant les mélanges, des déséquilibres peuvent survenir induisant des modifications de la production du biogaz (ADEME, 2014).

1.8 Matériels de mesure disponible et méthodes applicables

L'instrumentation initialement prévue sur une unité de méthanisation lors de sa construction relève principalement d'une réponse aux besoins du constructeur en matière de contrôle commande. Divers capteurs sont donc installés et raccordés aux automates permettant ainsi la mise en œuvre des régulations par pilotage des actionneurs. A titre d'exemple, des sondes transmettent la température du digesteur à un automate qui agit en conséquence sur une vanne ou une pompe pour maintenir cette température à une consigne donnée. De fait, le niveau d'instrumentation présente une forte variabilité d'un site à un autre en fonction du niveau d'automatisation proposée par le constructeur, de la taille de l'installation mais aussi des moyens financiers. Passé ce constat, il est à noter que la réalisation d'un suivi biologique et énergétique détaillé nécessite des outils de métrologie complémentaires. Sur une installation de petite puissance par exemple, le pH du digesteur n'entre pas en jeu dans les paramètres pilotés par l'automate. Il n'en reste pas moins une donnée incontournable pour le suivi de l'état de santé du milieu bactérien. En conséquence, l'exploitant peut être amené à ajouter du matériel de mesure pour accéder à des paramètres complémentaires voire modifié des équipements pour disposer des fonctionnalités supplémentaires. Les paramètres à prendre en compte pour un suivi d'exploitation complet sont de diverses natures. De manière non exhaustive, on répertorie :

- Les mesures de conditions extérieures : température ambiante, pluviométrie, etc. ;
- Les mesures de bilan matière solide/liquide : volumes ou masse d'intrants incorporés, de digestat brut produit ou de digestat séché etc. ;
- Les mesures de suivi du digesteur : température du digesteur, pH, composition du biogaz (CH₄, CO₂, H₂S, O₂, PCI, PCS), temps d'agitation etc. ;
- Les mesures de suivi énergétique : quantité de biogaz produite, d'électricité vendue, de chaleur valorisée de bio méthane vendue, etc. ;
- Les mesures de suivi économique et social : consommation domestique, etc. (ADEME, 2014).

1.8.1 Les mesures de conditions extérieures

Le suivi et donc la mesure des conditions extérieures se résument au relevé des conditions météorologiques. La température ambiante impacte directement le maintien en température des différents équipements dont les digesteurs et influence donc la consommation thermique de ces derniers. La pluviométrie peut quant à elle être responsable de l'évolution de l'humidité d'un intrant stocké en extérieur et par conséquent du taux de matières sèche dans le digesteur.

Selon les besoins, ces données sont récupérables de plusieurs manières. Une station météo en particulier doublé d'un pluviomètre conique constituera la solution la plus économique. Des solutions professionnelles embarquent des équipements plus pointus à pluviométrie automatique et permettent l'exportation des données vers différents outils informatisés. Enfin de nombreux sites internet proposent gratuitement la consultation de relevés provenant de nombreuses stations météo ou sous réserve d'abonnement pour leur transmission automatique sur boîte email ou serveur dans certains cas (ADEME, 2014).

1.8.2 Les mesures de bilan solide/liquide

Le suivi des performances biologiques et économiques d'une installation de méthanisation nécessite de connaître les quantités de matières qui y transitent à savoir le volume ou masse de chaque intrant incorporé au digesteur et de digestat produit, séché ou exporté. Ces matières se présentent selon leur nature sous forme solide (fumier, céréales, fraction solide du digestat, etc.) ou liquide (lisier, graisse, fraction liquide du digestat, etc.) caractéristique dont découle le moyen de mesure associé.

1.8.3 Les mesures de suivi du digesteur

Les unités de méthanisation sont suivies à l'aide de plusieurs paramètres. On distingue 3 types de paramètres :

- Les paramètres imposés au système de fermentation : la charge organique, la température, le temps de séjour (résultant de la charge organique et du volume utile du digesteur) ;
- Les paramètres de fonctionnement : reflètent l'état de fonctionnement du milieu de fermentation. Ils sont mesurés tout au long de l'exploitation ;
- Les paramètres de performance : reflètent le niveau de production du scénario à simuler. Ils sont calculés à partir des valeurs de suivi, les comparaisons de performance se font à partir de la moyenne hebdomadaire.

Tableau 0.6 : Paramètres de suivi d'un digesteur (ADEME, 2014)

Type	Paramètres	Description	Objectif et fréquence
Paramètres de fonctionnement imposés au système	kg/m ³	Matières entrantes	Mesure de contrôle quotidienne
	MS/MSV (%)	Taux de matière sèche et de matière sèche volatile	Mesure de contrôle hebdomadaire
	CVO (kg MO/m ³ /j)	Charge volumique organique imposé au système	Mesure de contrôle hebdomadaire
	CMO (kg mo/t/j)	Charge massique organique imposée au système	Mesure de contrôle hebdomadaire
	TS (j)	Temps de séjour	Mesure de contrôle quotidienne
	T (°C)	Température de fermentation	Mesure de contrôle quotidienne
Paramètre de suivi de fonctionnement du digesteur	NH ₄ ⁺ (kg/m ³)	Concentration en ammoniacale du digestat	Inférieure à 3 kg/m ³ pour éviter des inhibitions contrôle hebdomadaire
	AGV (kg/m ³)	Concentration en AGV du digestat	Mesure hebdomadaire par chromatographie
	AGV/HCO ₃ ⁻ (FOSTAC)	Suivi des rapports acides Organique et aclinique	Contrôle interne par dosage titrimétries Evaluation de la capacité tampon du milieu mesure hebdomadaire
	pH	pH du digestat	Mesure de contrôle quotidienne
	Redox	Potentiel redox du digestat	Mesure de contrôle quotidienne
	Vgaz (Nm ³ /j)	Volume de gaz produit par jour	Mesure de contrôle quotidienne
	% CH ₄ , %CO ₂ , H ₂ S	Composition du biogaz	Mesure de contrôle quotidienne
Paramètres de performance	PG (Nm ³ /t PBi)	Production de biogaz	Calcul quotidienne
	PM (Nm CH ₄ /t)	Potentiel méthane	Calcul quotidien
	RV (Nm ³ /m ³ /j)	Rendement volumique	Calcul quotidien

Le cœur de la digestion est réalisé dans le digesteur il est donc nécessaire d'y suivre certains paramètres afin de s'assurer de son bon fonctionnement et d'appliquer des mesures correctives en cas de nécessité.

L'instrumentation de base d'un digesteur concerne la mesure de la température interne avec une sonde de type thermocouple. La température joue un rôle important dans la production de biogaz et la stabilité du système, il faut pouvoir réagir rapidement en cas d'écart avec la température de consigne.

Il est nécessaire de suivre régulièrement le pH du digestat prélevé. Si cette mesure n'est pas réalisée in situ, une sonde avec boîtier pour les mesures de terrain permet d'effectuer cette mesure rapidement et de manière simple. Le pH permet notamment de s'assurer que l'introduction des matières n'entraîne pas une acidose dans le digesteur.

L'interprétation du fonctionnement du digesteur s'appuie sur l'analyse des paramètres de fonctionnement d'une part et de performance d'autre. Pour chacune de ces mesures il existe du matériel adapté (capteurs, analyseurs, ...etc.) que l'on trouve dans le commerce. De même les protocoles de mesure sont à bien connaître et à maîtriser pour pouvoir obtenir des données justes, nécessaires à un pilotage de l'unité. A ce niveau on ne peut que recommander de faire une formation appropriée à ces méthodes auprès d'un centre de formation compétant lorsqu'il est envisagé de réaliser de l'autocontrôle. L'autre possibilité est de faire appel en prestation de service à un organisme spécialisé assurant le suivi des principaux paramètres, l'interprétation des résultats en établissant des bilans de fonctionnement de l'unité.

1.9 L'épuration du biogaz et le stockage du biométhane

L'épuration du biométhane permet d'améliorer son efficacité énergétique. Cette épuration élimine principalement le gaz carbonique (CO₂) et le sulfure d'hydrogène (H₂S). Le CO₂ étant non combustible, le biométhane non traité est moins calorifique (18 à 25 MJ/m³ selon la proportion de CO₂) que celui épuré (35,5 MJ/m³). L'élimination du gaz carbonique permet également de diminuer le volume de stockage du gaz. L'élimination des composés sulfurés, surtout le H₂S permet de désodoriser le biométhane qui devient inodore. De plus les risques de corrosion sont réduits.

1.9.1 Les méthodes de traitement et d'épuration du biométhane

Il existe plusieurs méthodes d'épuration du biométhane :

- ✓ La biofiltration,

- ✓ L'adsorption,
- ✓ L'absorption,
- ✓ L'épuration par limaille de fer FeO ou Fe₂O₃,
- ✓ La Cryo condensation,
- ✓ La séparation membranaire,
- La biofiltration.

Cette technique met en jeu une dégradation biologique par de micro-organismes aérobie fixés sur un support poreux. Mais elle n'est pas du tout appropriée car elle entraîne à la fois une dégradation de l'hydrogène sulfuré et du biométhane.

- L'adsorption

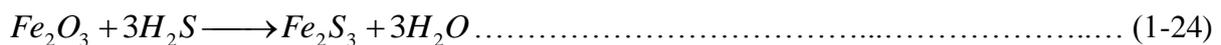
Elle est une technique très simple à mettre en place et qui permet un transfert de phase gazeuse vers la surface solide d'un adsorbant. Sa maintenance est aussi facile. Mais elle exige un remplacement de l'adsorbant après chaque opération et un traitement minutieux de l'adsorbant usagé.

- L'absorption

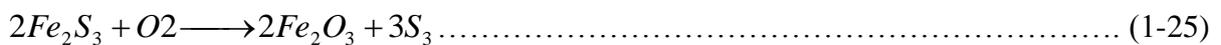
L'épuration s'effectue par l'intermédiaire d'un transfert entre la phase gazeuse (le biométhane) et une phase liquide (la solution aqueuse). La phase liquide peut être soit une solution de chlorure de calcium (CaCl), soit une solution de soude (NaOH), soit simplement de l'eau (H₂O). L'élimination est rendue possible à cause du CO₂ qui est très soluble (878 cm³/L à 20 °C) au contraire du méthane (CH₄) (34 cm³/L à 20 °C). L'hydrogène sulfuré (H₂S) est encore plus soluble que le CO₂. Cette technique est très courante cependant elle exige un traitement de l'effluent liquide.

- L'épuration par circulation du biométhane sur une masse de limaille de fer : l'hydrogène sulfuré (H₂S) est piégé par passage du gaz sur de la limaille de fer (monoxyde de fer, FeO ou trioxyde de fer, FeO₃) selon les réactions chimiques suivantes :

Epuration :



Régénération :



Un volume d'au moins 0,0352 m³ de limaille de fer permet d'éliminer 3,7 kg de sulfure d'hydrogène. Durant la phase d'épuration, à une teneur d'environ 0,2 % d'hydrogène

sulfuré(H_2S) présent dans le biométhane, ce même volume de fer permet d'éliminer tout l'hydrogène sulfuré dans un volume d'environ 2500 m^3 de biométhane. Durant la phase de régénération, cette limaille est exposée à l'air pour qu'elle décompose le sulfure de fer (Fe_2S_2) qui se transforme en oxyde de fer (Fe_2O_3) et en sulfure élémentaire (S_2). Cette technique est simple à mettre en place mais présente des problèmes de sécurité et de saturation du produit ferreux.

- La Cryo-condensation : l'épuration se fait par transformation des composés volatils liquides ou solides suite à un refroidissement du gaz (abaissement de la température). Cette technique est vraiment lourde à mettre en place.
- La séparation membranaire : le biométhane est séparé de ses impuretés par circulation à travers une membrane poreuse. Cette technique a l'avantage d'être propre, simple et compact. Le tableau suivant présente quelques méthodes selon l'élément à éliminer.

Tableau 0.7 : Techniques de purification du biométhane (EFFEBI, 2009)

Composé à éliminer	Techniques
Eau	Condensation ou cryogénie, absorption sur glycols, tamis moléculaires.
Soufre	Lavage à l'eau sous pression, absorption sur charbon actif, ajout de chlorure de fer in-situ, techniques biologiques micro aération.
Organohalogénés	Absorption sur charbon actif.
CO_2	Lavage à l'eau sous pression, tamis moléculaire, séparation membranaire, absorption sur des glycols, micro-algues.

1.9.2 Elimination du sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène présent dans le biogaz provient de la décomposition ou dégradation des protéines et autres composés contenant du soufre. Ce gaz corrosif doit être éliminé du biogaz pour préserver les compresseurs, cuve de stockage et les équipements de valorisation [9]. Une solution purement physique consiste à « laver le biogaz » avec un solvant c'est-à-dire utilisé la solubilité du H_2S pour le piéger dans une phase liquide. Le lavage peut s'effectuer à l'eau (solution plus simple) ou bien au polyéthylène glycol, dans laquelle la solubilité du H_2S est supérieure. Le biogaz est pressurisé pour augmenter sa solubilité, puis injecté au bas d'une colonne contenant le solvant, et le biogaz purifié est récupéré au sommet de la colonne. Une fois saturé, le solvant peut être régénéré soit en abaissant la pression, soit en bullant de l'air à l'intérieur. L'ajout de soude à l'eau de lavage permet d'élever la solubilité des gaz, et la soude

réagit avec le H_2S pour former du sulfate de soude ; dans ce cas l'absorption est en partie chimique. Les tamis moléculaires et les membranes sont aussi des procédés de purification par voie physique. Les tamis moléculaires sont des matériaux microporeux qui permettent la séparation différenciée des composés. La taille des pores conditionne les molécules susceptibles d'être piégées. Parmi les tamis moléculaires couramment utilisés, nous pouvons citer le charbon actif. La séparation sélective des composés piégés s'effectue au moyen de cycle de pression, et on parle alors de « Pressure Swing Adsorption (PSA) » en français (Adsorption par Variation de Pression). Les membranes utilisées pour la purification du biogaz sont plus ou moins perméables aux différents composés. La purification est dite de haute-pression avec une phase gazeuse de part et d'autre de la membrane. Harasimowicz avec son équipe ont utilisé avec succès un procédé simple : étage de membrane filtrantes en polyamide pour enrichir le biogaz à 94 % de méthane. Par ailleurs Li et Teo ont montré qu'à concentration énergétique égale, les procédés membranaires multi-étages étaient plus performants que les procédés simples. Ces méthodes physiques et chimiques permettent uniquement d'éliminer le H_2S du biogaz, mais ne le convertissent pas en produit valorisable, à la différence de la réduction ferrique qui permet de convertir le H_2S en soufre. Dans un premier temps le H_2S est solubilisé dans de l'eau pour former des ions soufre. Ces ions réagissent ensuite avec des composés ferriques (billes, copeaux de bois recouvert de particules de fer ; et sont oxydés en soufre. L'injection d'oxygène dans le milieu ensuite, permet de régénérer les composés ferriques pour finalement récupérer le soufre.

1.9.3 Elimination des composés organohalogénés, métaux lourds et siloxanes

Le biogaz de décharge peut présenter de fortes concentrations en organohalogénés qui peuvent être éliminés efficacement au moyen de charbon actif associé au procédé PSA ; les petites molécules telles que le CH_4 , CO_2 , N_2 , et O_2 pourront traverser le filtre actif, permet également de capter les métaux lourds qui peuvent être dans le biogaz. Les siloxanes sont des composés organiques à base de silicium. S'ils sont présents dans le biogaz, ils seront oxydés en silicates au cours de la combustion et pourront endommager les différents composants des machines (brûleurs valves). Ces composés peuvent être éliminés du biogaz par adsorption dans un milieu liquide.

1.9.4 Elimination de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est un frein à la valorisation du biogaz à plusieurs niveaux ; elle peut réagir avec le H_2S et former un acide corrosif, mais également elle risque de se condenser voire même

se geler si le gaz est comprimé pour être stocké, et il est indispensable de sécher le biogaz. Cela peut se faire par condensation en refroidissant les tuyaux véhiculant le biogaz ou encore au moyen d'un dévésiculateur suivi d'un séparateur diphasique. Si les teneurs en eau doivent être très faibles (par exemple pour l'injection dans le réseau de gaz) il est préférable de s'orienter vers les méthodes comme la cryogénie, l'absorption, sur glycols ou encore les tamis moléculaires et les membranes qui permettent très nettement d'abaisser les concentrations en vapeur d'eau.

1.9.5 Elimination du gaz carbonique

Pour être utilisé comme carburant ou injecté dans le réseau de gaz de la ville, le biogaz doit contenir plus de 96 % de méthane. Pour cela le CO₂ contenu dans le biogaz doit être éliminé. Les techniques de lavage du biogaz précédemment citées permettent également d'enlever le CO₂ du biogaz ; compte tenu de la solubilité du CO₂ qui est largement supérieur à celle du CH₄, le biogaz peut être bullé au travers d'un bain de solvant pour piéger le CO₂. L'eau, le polyéthylène glycol ou encore l'eau additionnée de soude, sont des solvants usuels. Hayes et ses collaborateurs ont aussi obtenu, par lavage à l'eau un biogaz contenant 93 % de méthane. Leur procédé a par la suite été réutilisé par divers auteurs. Lindberg et Rasmuson respectivement en 2006 et en 2007 ont étudié plus spécifiquement l'unité de désorption, afin de déterminer les paramètres influençant l'élimination du CO₂, à partir du modèle de la colonne de désorption à l'équilibre, ils ont pu mettre en évidence une relation entre le coefficient de transfert de masse et le débit de biogaz. De leur côté O'Keefe et ses collaborateurs ont montré en 2000 que le lavage du biogaz par micro-aération de la phase liquide, n'inhibait pas les bactéries méthanogènes, tout en fournissant de bons résultats (un biogaz contenant 90 % de méthane). Les tamis moléculaires, et les techniques membranaires permettent également d'éliminer le CO₂ du biogaz. Avec leur procédé pour l'élimination du H₂S, Harasimowicz et son équipe ont obtenu en 2007 un biogaz contenant 94 % de méthane.

1.9.6 Le système de stockage

La cuve de stockage de biométhane produit durant le processus de bio méthanisation est une annexe importante au digesteur :

- Soit elle est à volume constante et à pression variable.
- Soit le stockage se fait à volume variable et à pression constante : il s'agit d'un ballon gonflé par le gaz ; d'un gazomètre à cloches.

Ces équipements peuvent être soit séparés soit directement rattachés au digesteur. La pression du gaz dépend des volumes de stockage.

1.9.7 Stockage, traitement et utilisation du digestat

Les matières restantes (digestat) dans le digesteur sont évacuées vers un dépotoir où elles sont soumises à un traitement aérobie. Le transfert des matières entre le digesteur et le dépotoir se fait par l'intermédiaire d'une tuyauterie du type PVC ou d'une sortie simple au niveau de la chambre de sortie. Le digestat devient très pauvre en matières organiques. Il présente aussi un rapport carbone/azote faible, principalement à cause de la perte de carbone sous forme de méthane. De ce fait, le digestat perd son pouvoir méthanogène. Au niveau du dépotoir, il est possible de séparer les parties solides et liquides du digestat à l'aide d'un équipement de filtration. Le digestat liquide peut être partiellement ou entièrement recyclé vers l'entrée pour préparer un nouveau mélange de matières organiques fraîches. Le digestat solide est un très bon fertilisant agricole et ses qualités agricoles deviennent plus grandes comparées à celles des déchets organiques non méthanisés (ADEME, 2014).

1.9.8 Valeur fertilisante du digestat

La totalité de l'azote contenu dans le fumier ou le lisier est conservée lors de la méthanisation. En revanche, l'azote change de forme. Au départ, présent sous forme d'azote organique dans les déjections fraîches, il se retrouve sous forme d'ions ammonium dans le digestat. L'ammonium est une forme d'azote plus facilement assimilable par les plantes mais est très volatile et facilement lessivable. Mais des règles élémentaires peuvent être observées pour que cet azote, conservé et transformé lors du processus de la biométhanisation puisse être efficacement valorisé par les cultures agricoles. Il s'agit notamment :

- De couvrir la fosse de stockage du digestat ;
- Durant l'épandage sur les terres agricoles, d'enfouir rapidement le digestat dans le sol.

1.9.9 Valeurs structurantes pour le sol

Une partie de la matière organique contenue dans le substrat est dégradé au cours de la biométhanisation, laquelle aurait été dégradée par les micro-organismes du sol au cours des périodes suivant l'épandage s'il n'y pas eu de biométhanisation. Par contre, la matière organique intéressante pour la structuration du sol, celle qui formera l'humus, est conservée lors de la biométhanisation.

1.9.10 Règlements

La réglementation qui s'applique à une installation de méthanisation est plus ou moins complexe en fonction de sa taille, de son activité et des contraintes locales et environnementales.

Les installations de méthanisation sont des installations classées pour la protection de l'environnement, leur exploitation n'est possible qu'à décision préfectorale. Suivant le tonnage traité et le type de matières entrantes, les installations ne sont pas soumises au même régime. Trois régimes existent : la déclaration, l'enregistrement et l'autorisation ; chacun nécessite l'apport d'un certain nombre d'informations à l'administration et engendrent des préconisations particulières. En cours de vie de l'installation, des démarches réglementaires peuvent s'avérer nécessaires, notamment en cas de modification de matières entrantes ou d'augmentation de la puissance de l'installation. Dans tous les cas l'exploitant doit se rapprocher des services départementaux concernés afin de connaître la procédure à suivre. En tant qu'installation classée pour la protection de l'environnement, l'installation peut être soumise à un contrôle. Les points de non-conformité avec les prescriptions générales qui ont pu être constatés lors de contrôle des sites existants sont les suivants.

- Absence de torchère ou autre organe de secours,
- Pas d'analyse de gaz (CH_4 , H_2S , ...),
- Pas de plan d'étatisation,
- Pas de clôture du site,
- Pas d'extincteur.

Les sites concernés sont dans l'obligation de se mettre en conformité sous peine de voir appliquer des sanctions pénales (amendes) et administratives (consignation de la somme correspondant aux travaux réalisés, exécution d'office des travaux, voire suspension du fonctionnement de l'installation jusqu'à exécution des mesures imposées) (ADEME, 2014).

Conclusion du chapitre

La synthèse bibliographique des paramètres physico-chimiques et biochimiques de la digestion anaérobie nous a permis non seulement de revisiter leur plage d'évolution mais aussi et surtout de connaître les facteurs limites afin de faciliter leur suivie expérimentale.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Introduction

Le suivi biologique de la digestion anaérobie dépend en partie du type de digesteur utilisé mais aussi du matériel expérimental disponible, ceci permet de faire l'inventaire des paramètres à étudier selon les installations.

2.1. Cas de notre étude

La présente étude a été effectuée au sein de deux types de biodigesteur installés sur le site de l'université Assane Seck de Ziguinchor. Il s'agit entre autres d'un biodigesteur en ciment que nous appellerons BioC et d'un second en argile cuite, appelé BioA.

2.1.1 Situation de la zone d'étude

Les biodigesteurs étudiés se situent à l'extrême Ouest de l'Université Assane Seck plus précisément au Nord-ouest de l'amphithéâtre (AMPHI1). C'est un site isolé du reste des bâtiments car avant toute chose, il s'agit d'une installation de biogaz qui présente des risques d'inflammation en cas de fuites. Ces précautions ont été prises pour éviter d'éventuels problèmes liés aux incendies.

2.1.2 Conditions climatiques

Généralement, les grands traits climatiques au Sénégal sont le résultat conjoint de facteurs géographiques et aérologiques. Les premiers s'expriment par la latitude qui confère au territoire des caractères tropicaux, et par la position de Finistère Ouest-africain qui détermine des conditions climatiques différentes dans la région littorale et dans l'intérieur. Les seconds s'expriment par l'alternance sur le pays de trois flux dont les déplacements sont facilités par la platitude du relief. Le premier flux est représenté par l'alizé maritime issu de l'anticyclone des Açores, de direction nord à nord-est. L'alizé maritime est constamment humide, frais voire froid en hiver, et marqué par une faible amplitude thermique diurne. Son domaine est une frange côtière qui s'amenuise au sud avec la montée de la mousson, mais qui se maintient pendant presque toute l'année au nord du Cap-Vert. Le second l'harmatan ; de direction Est dominante, branche finissante de l'alizé continental sahélien, est caractérisé par une grande sécheresse liée à son grand parcours continental, et par ses amplitudes thermiques très accusées ; frais ou froid la nuit, il est chaud à torride le jour. Il transporte souvent en suspension de fines particules de sables et de poussières qui constitue la « brume sèche ».

Le troisième flux, la mousson, provient de l'alizé issu de l'anticyclone de Sainte-Hélène dans l'Atlantique sud. Elle bénéficie d'un long trajet maritime qui la rend particulièrement humide.

Elle pénètre dans le pays en période estivale selon une direction sud-est, nord-ouest et elle s'assèche relativement en fonction de sa pénétration vers l'intérieur. Elle est marquée par une faible amplitude thermique, mais avec des températures plus élevées que celles de l'alizé maritime.

Cependant, l'année climatique est divisée en deux saisons principales par le critère pluviométrique. La saison dite sèche n'est vraiment sèche qu'à l'intérieur ; tandis que sur le littoral, qui bénéficie d'une humidité relativement élevée, la saison est précisément non pluvieuse. Au cours de la saison sèche, des pluies de Heug peuvent se produire, associées à des invasions épisodiques d'air issu des régions tempérées. Ces pluies sont généralement faibles, voire insignifiantes, mais il peut advenir qu'elles atteignent exceptionnellement des valeurs élevées. La saison des pluies ou hivernage débute au sud-est du pays en fin avril avec l'arrivée de la mousson qui envahit progressivement le pays mais s'installe effectivement dans l'ensemble du territoire national au mois de juillet du fait du changement climatique. Les pluies augmentent lentement jusqu'au mois d'août où elles culminent ; en septembre, la diminution est marquée, mais elle est ensuite très brutale en octobre. Deux phénomènes provoquent les précipitations sur le pays ; il s'agit d'une part les lignes de grains et d'autre part de la partie active de l'équateur météorologique, marquée par l'ascendance de l'air humide qui se refroidie en altitude et se condense en pluie.

D'une manière générale, les précipitations décroissent du sud au nord : avec la région de Ziguinchor qui enregistre environ 1250 mm tandis qu'à Podor, la moyenne tourne autour de 220 mm et ces valeurs varient d'une année à l'autre (<http://www.meteo-senegal.net>). Par ailleurs le Sénégal est l'un des pays les plus ensoleillé du globe avec plus de 3000 heures d'ensoleillement par an (<http://www.au-senegal.com>). Cependant ces paramètres influencent directement la température ambiante du pays qui varie aussi d'une région à une autre et d'une saison à une autre : par exemple de novembre à mai, la température peut varier de 22 à 30 °C avec un peu de variation entre le littoral et l'intérieur. Au sud du pays, la période la plus fraîche est de décembre à mi-février, avec des moyennes diurnes avoisinant 24 °C. En octobre et novembre, et de mi-février en avril, les températures maximales tournent autour de 26 °C. De juillet à septembre, elles atteignent 30 °C ou même plus (<http://www.googleweblight.com>). En effet ce rappel sur l'aspect climatologique a pour but de voir l'influence qu'aurait la température ambiante sur la température du digesteur. Car il existe une concordance entre la température ambiante et le climat du milieu. Ainsi les données reçues du Laboratoire d'Océanographie, des Sciences de l'Environnement et du Climat, (LOSEC) sur la température

ambiante au niveau de l'université Assane Seck de Ziguinchor et celles des mesures de suivi des digesteurs nous permettront d'illustrer ce phénomène. Le tableau 2.1 ci-dessous présente les températures moyennes ambiantes (TMA) et les températures moyennes du BioC (TM BioC) et celles du BioA (TM BioA).

Tableau 2.1 : Relation entre température des digesteurs et le milieu ambiant

Mois	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre
T M A (°C)	27,8	26,8	26,7	28	31,6
T M BioC (°C)	29,1	30,6	29,2	36,6	31,7
T M BioA (°C)	30	29,9	29,3	36,2	32.

Le constat global que nous pouvons faire est que la température ambiante varie de 26,7 à 31,6 °C ; avec un pic à 31,6 °C enregistré au mois d'octobre. Cela est une conséquence directe de la fin de la saison des pluies (hivernage) qui est la période la plus chaude de l'année au Sénégal quand il n'y a pas de pluies. D'où ce proverbe populaire « après la pluie vient le beau temps ». Tandis que pour les digesteurs, la température varie de 29,2 à 36,6 °C, les pics sont atteints au mois de septembre avec des valeurs de 36,6 °C pour le BioA et 36,2 °C pour le BioC. L'évolution de la température au niveau des deux digesteurs est quasiment là même avec quelques exceptions près (par exemple entre le mois de juin et le mois d'août où les températures se différencient un peu). Mais la température des digesteurs est tout le temps, supérieure à la température ambiante comme le montre la figure 2.1. Cependant les températures moyennes ne permettent pas de voir clairement la variation journalière de ce paramètre. En effet les digesteurs se comportent souvent comme un puits en période de fraîcheur avec une température matinale plus élevée que celle de midi, où la température maximale est enregistrée en temps normal ; ce phénomène est illustré par le tableau 2.2 suivant. Un comportement similaire de la température est aussi retrouvé au niveau du BioC.

Tableau 2.2 : Variation de la température du BioA en fonction du temps

Temps	Matin BioA	Midi BioA	Soir BioA
15/11/2017	29,4 °C	27,3 °C	26 °C
09/12/2017	28,1 °C	25,1 °C	24,2 °C
04/10/2017	29,1 °C	35°C	33,1 °C
11/09/2017	32 °C	40,8 °C	38,1 °C

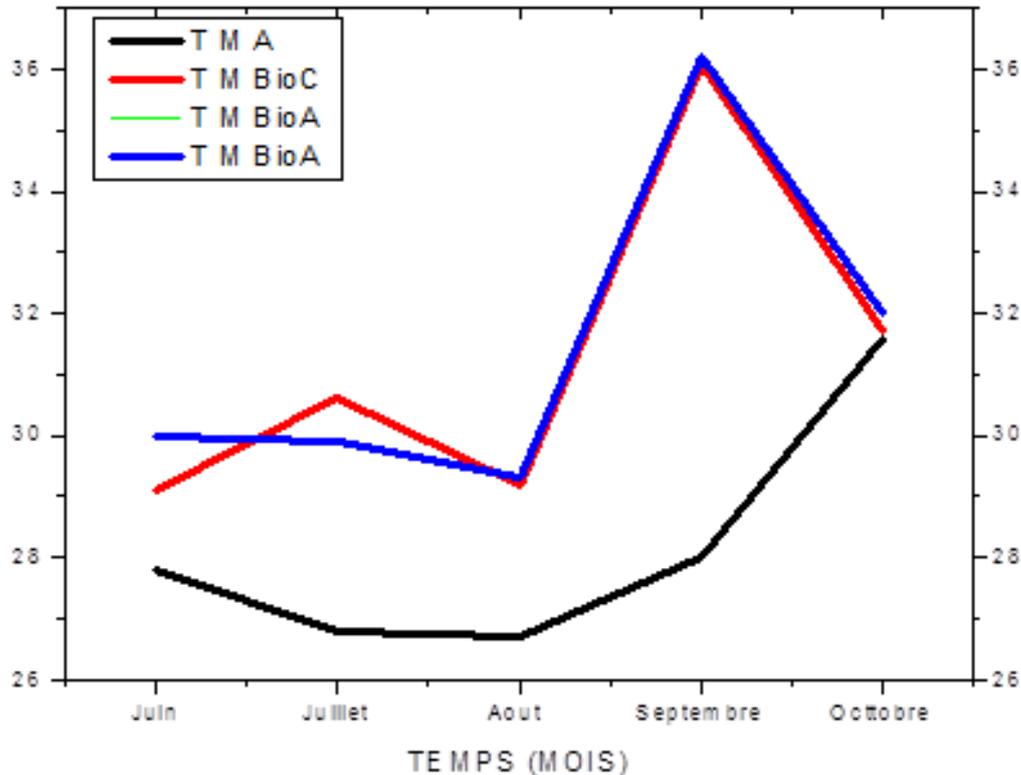


Figure 2.1 : Courbe comparative de la température des digesteurs et la température ambiante. Tenant compte de ces résultats, il serait judicieux d'émettre l'hypothèse qu'un autre facteur pourrait contribuer à l'explication de la variation de la température des digesteurs.

En parallèle, l'étude de l'humidité du sol du site a été réalisée lors de nos travaux pratiques et cette étude a été faite selon le processus suivant : d'abord, trois trous ont été creusés sur la diagonale de la surface, puis pour chaque trou, trois échantillons ont été prélevés, puis tamisés et pesés dans une boîte à pétri (masse P_2) ensuite introduits dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Au préalable, les boîtes à pétri ont été pesées pour en connaître leur masse à vide (P_1). Une fois l'étuvage terminé, les échantillons ont été à nouveau pesés ce qui a donné les masses (P_3). Cela a permis d'avoir la teneur en eau de chaque trou.

- Trou 1 : $W_{m1}=3,6 \%$
- Trou 2 : $W_{m2}=3,9 \%$
- Trou 3 : $W_{m3}=4,56 \%$

D'où une humidité en moyenne de ($W_m=4,02 \%$). Cette valeur d'humidité est très faible, car elle est juste supérieure à la valeur corrective qui est de 3 %. Mais il faut souligner que cette valeur est spécifique à une période (mois de mai), et cela ne nous permet pas d'avoir une vision globale sur l'humidité proprement dite du sol du site.

Avec :

W_{m1} : la teneur en eau moyenne du trou 1

W_{m2} : la teneur en eau moyenne du trou 2

W_{m3} : la teneur en eau moyenne du trou 3

W_m : la teneur en eau moyenne du sol du site

En effet le sol du site constitue l'environnement le plus immédiat des digesteurs. Et puisque les digesteurs sont considérés comme étant des systèmes fermés, la thermodynamique statistique nous révèle qu'il existe des échanges de température entre le système et le milieu extérieur. Et cela pourrait avoir une influence sur la température des digesteurs. Donc l'évolution de la température des digesteurs pourrait s'expliquer par l'effet couplé de deux paramètres que sont la température ambiante et l'humidité du sol du site, qui à leur tour sont fonctions du climat et cela expliquerait en retour le caractère mésophile des digesteurs enfouis dans le sol.

2.1.3 Présentations du biodigesteur en ciment

Le digesteur en ciment (BioC) est construit en 2015, selon le modèle du PNB (Programme National de Biogaz). C'est un digesteur à dôme fixe également connu sous l'acronyme du modèle Chinois. Il a été développé et créé en Chine en 1936. Ce digesteur a une capacité de 10 m³ soit 1000 litres avec 100 litres de vide. Il est composé d'un compartiment souterrain construit en briques de maçonnerie en forme arrondie (chambre de fermentation) avec un dôme sur le dessus pour stocker le gaz. La conduite de gaz est assurée par des tuyaux de type PVC, des vannes qui permettent l'ouverture et la fermeture pour l'approvisionnement en gaz. Ce digesteur est structuré comme suite :

- La chambre d'admission du substrat
- Le digesteur,
- La tuyauterie,
- Les vannes,
- La chambre de sortie des substrats (le digestat).

La chambre d'entrée ou d'alimentation est munie d'un levier rotatif qui assure l'arrivée du substrat qui doit être mélangé avec l'eau, ensuite ce mélange via un tuyau d'alimentation arrive dans le digesteur souterrain. Ce dernier est la chambre de fermentation de la matière organique. La tuyauterie assure l'interconnexion du système par exemple entre la chambre d'admission,

le digesteur et le lieu d'utilisation (cuisine ou chambre). Les vannes permettent d'emprisonner ou de libérer le gaz au niveau du dôme. Le manomètre qui se trouve sur le tuyau de sortie du gaz a pour but de visualiser la pression du gaz. La chambre de sortie permet de récupérer le digestat utilisé comme engrais bio dans les fermes agricoles après compostage.

Le digesteur étant souterrain la température de fermentation est mésophile et la durée de vie maximale des installations à dôme est estimée à plus de 20 ans. La figure 2.2 suivante nous permet de voir les éléments prés-cités :

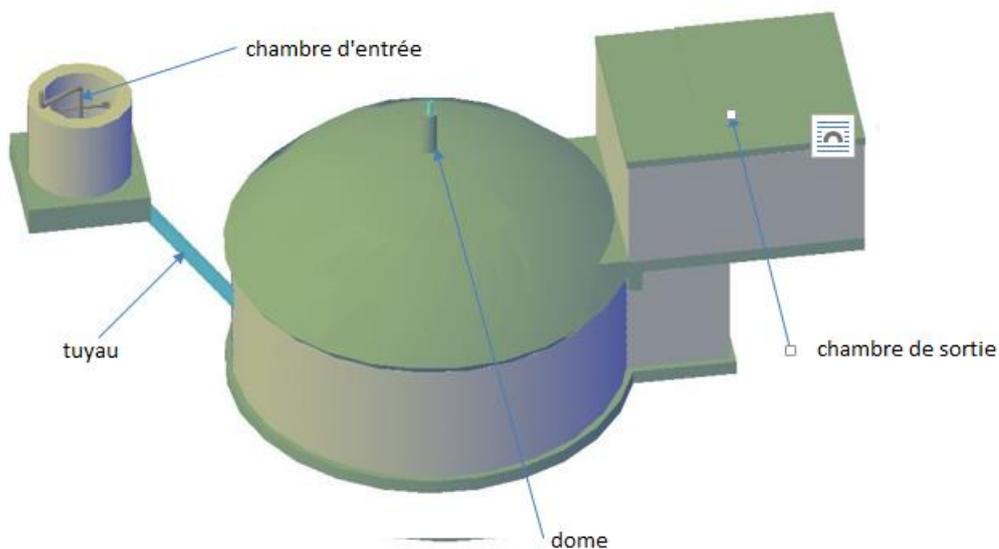


Figure 2. 2 : Schéma détaillé du dispositif de la digestion anaérobie

2.1.4 Présentations du biodigesteur en argile

Le biodigesteur en argile « BioA » (terre cuite) est construit en 2017 par le biais de l'IRD (International Relief and Development, ONG Américaine). C'est un digesteur également de 10 m³ selon le même prototype Chinois de 1936 et comporte les mêmes caractéristiques et les mêmes éléments que le biodigesteur en Ciment. Contrairement au BioC, le BioA est construit avec environ 90 % d'argile cuite. Le ciment a été utilisé seulement au niveau des jointures. Mais il est important de souligner que le dôme de ce digesteur a été intégralement construit avec les mêmes briques à cause de leur petite épaisseur ; ce qui a permis d'éviter le système archaïque de remplissage avec le sable et de vidange de ce dernier ; ce qui fait perdre beaucoup de temps (figure 2.3). Il est alimenté par 85 % de bouse de vache et 15 % de pomme de cajou (un substrat test).



Figure 2.3 : Construction du dôme du Bio A

2.2 Protocoles expérimentaux

Le but de ces travaux est de caractériser les deux types de substrat à savoir la bouse de vache et le mélange (bouse de vache + pomme de cajou) mais aussi pour connaître leur comportement au sein des deux types de biodigesteurs.

Il s'agit entre autres d'effectuer des prélèvements sur le digestat pour pouvoir évaluer le pH du milieu. Quant aux autres paramètres tels que la température, la composition chimique du gaz et la pression, des mesures directes ont été effectuées grâce à des appareils connectés à une sonde comme le cas de la température.

L'ensemble des mesures ont été effectuées au niveau du site de biogaz de l'université Assane Seck de Ziguinchor. C'est un endroit dédié à la biomasse avec des installations des biogaz couplés d'une unité de fabrication de bio charbon à partir de résidus d'origine organique (coque d'anacarde, coque d'arachide, tige de mil).

- Equipements

Nous disposons des appareils de mesure qui nous viennent du Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université et d'un autre appareil (analyseur de gaz)

obtenu grâce au partenariat du projet Greening Africa Together (GATo). Cet appareil permet ainsi de mesurer les paramètres in situ que sont CH_4 , CO_2 , H_2S ... Comme toutes les automates, l'analyseur de gaz renferme des fonctionnalités automatiques, une fois allumé, il s'auto-calibre au bout de quelques minutes. Ensuite son gazomètre est connecté à un raccord d'union qui à son tour est relié à une sortie du gaz du digesteur, ainsi le gaz qui arrive à l'analyseur est analysé, ce qui nous permet d'avoir sa composition. Les autres appareils de mesure utilisés sont entre autres :

✓ Le multimètre : c'est un appareil qui permet de mesurer la tension, l'intensité du courant et la température selon l'usage que l'on en fait. Dans notre cas ci-présent, il est utilisé comme un thermomètre de précision (0,01) pour mesurer la température du digestat.

✓ Le pH-mètre, c'est un appareil à double fonctionnalité, qui permet de mesurer en même temps le pH et la température, avec des plages de mesure de 0 à 14 pour le pH et -5 à 80 °C pour la température, sa résolution est de 0,02pH/0,1 °C et sa précision est de 0,02pH/0,8 °C. Les prélèvements du digestat sont effectués grâce à une grande cuillère à deux manches avec une bouche en forme de crocodile.

2.3 Résultats et discussion

Dans cette partie il sera question de présenter et de discuter tous les résultats expérimentaux obtenus. En effet, les mesures effectuées nous ont permis d'avoir une base de données et partant de ces données des courbes caractéristiques des paramètres étudiés ont pu être tracées.

2.3.1 Variation de la température

La température est un paramètre extrêmement important dans la digestion anaérobie comme expliqué précédemment dans le premier chapitre ; car il permet de savoir le type de régime dans lequel le digesteur évolue. Ces régimes sont entre autres : la digestion psychrophile (10-25 °C), la digestion mésophile (30-40 °C) et la digestion thermophile (50-65 °C). Pour mieux caractériser nos systèmes, il serait opportun de voir l'évolution de la température comme la montre la figure 2.4 suivante.

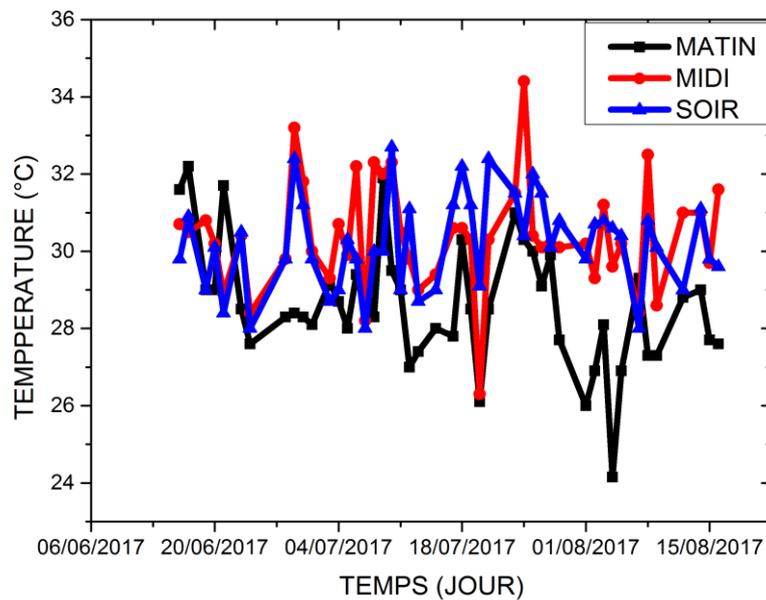


Figure 2. 4 : Evolution de la température du BioA en fonction du temps

La température du BioA varie de 24 à 35 °C et ce en fonction de la journée. La température du matin varie beaucoup et cela en fonction de la période (mois). Elle oscille entre 33 et 25 °C. Les températures de midi et de l'après-midi sont un peu plus stables à quelques exceptions près, avec un pic à midi qui avoisine les 35 °C. Ces mêmes comportements sont observés dans le BioC comme l'illustre la figure 2-5. Cependant ici la température varie de 26 à 34 °C en fonction de la période ou de l'heure de mesure, avec un pic enregistré à midi. Donc nos deux digesteurs évoluent bel et bien dans le régime mésophile, et cela est en confirmé avec les affirmations du IWA task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes (2002). Cependant on remarque bien que la température varie énormément dans les deux systèmes or un brusque changement supérieur à 3 °C peut bloquer la production du méthane et cela pourrait influencer le rendement en gaz des installations. Il faut aussi noter que la marge d'évolution de la température est sensiblement la même, dans les deux digesteurs. Mais les températures les plus élevées ont été enregistrées au niveau du BioA ; cela pourrait s'expliquer par la différence des matériaux utilisés lors de la construction de ces deux biodigesteurs par rapport à la conservation de chaleur. Pour pallier ces contraintes d'autres utilisent des matériaux tels que les polystyrènes, les polyuréthanes expansés afin d'isoler le système ou bien une pompe pour stabiliser la température du milieu. Ces technologies demandent cependant de moyens financiers supplémentaires et tel n'est pas le cas ici. Car il s'agit d'un site d'expérimentation.

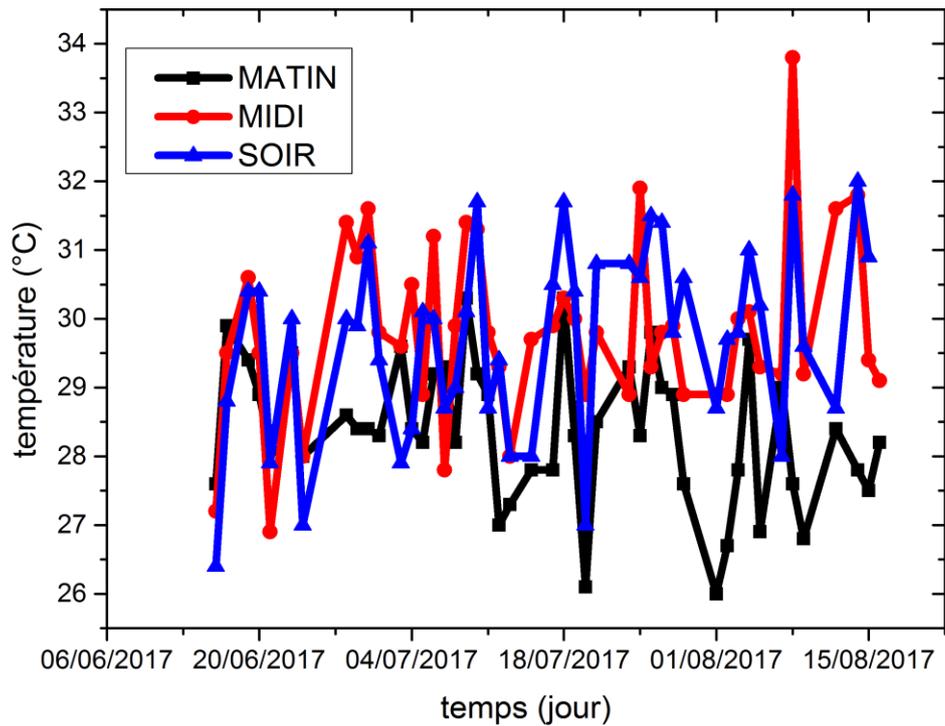


Figure 2. 5 : Evolution de la température dans le BioC en fonction du temps

2.3.2 Fluctuation du pH

La digestion anaérobie se déroule de façon optimale au voisinage de la neutralité (pH variant entre 6,8 et 8). Le pH étant un paramètre majeur qui renseigne sur la stabilité du système et le bon fonctionnement du processus, la stabilité du processus en phase mésophile est assurée pour des valeurs de pH comprises entre 6,5 et 7,5 et ces valeurs sont en parfaite adéquation avec celles obtenues lors de la suivie de nos installations (figure 2.6).

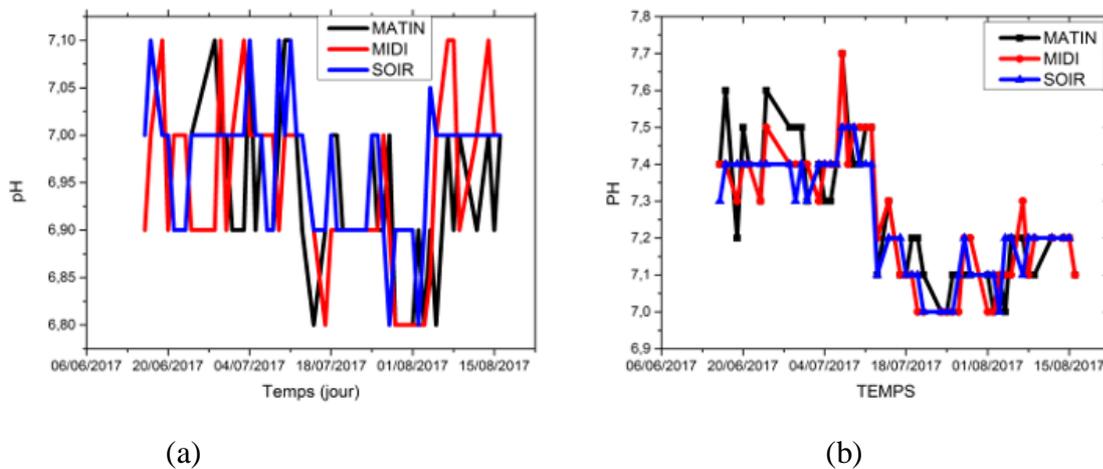


Figure 2. 6 : Evolution du pH en fonction du temps dans le BioA(a) et dans le BioC(b)

Les valeurs du pH au niveau des deux digesteurs sont comprises entre 6,8 et 7,7 durant toute la période d'expérimentation et cela rend le milieu favorable pour la majorité des souches bactériennes ; d'où le bon fonctionnement du digesteur. Mais le pH est souvent fonction du substrat utilisé. Car au niveau du BioA qui utilise le mélange de la pomme de cajou et la bouse de vache, le pH n'est pas souvent stable en longueur de journée (voir les pics de la figure (a)). Par contre le BioC qui n'utilise que la bouche de vache, le pH a souvent des valeurs constantes lors des trois prises de la journée. En effet, l'usage du levain est permis dans certaines conditions pour stabiliser le pH afin d'éviter l'acidose pour de faibles valeurs de pH ou l'alcalose pour des valeurs de pH supérieures ou égales à 8 (ADEME, 2014). La variation de pH du milieu étant fonction de la quantité de gaz produit nous donne déjà une idée sur la pression du gaz qui à son tour est aussi fonction du substrat, du chargement journalier et de l'utilisation du gaz produit.

2.3.3 Évolutions de la pression gaz

De même que le pH et la température, la pression du gaz obtenue est l'une des paramètres les plus importantes de contrôle et de surveillance de la digestion anaérobie. Car une bonne production de biogaz est synonyme du bon fonctionnement du système. Ainsi l'évolution de la pression dans les deux installations a été représentée dans la figure 2.7 suivante.

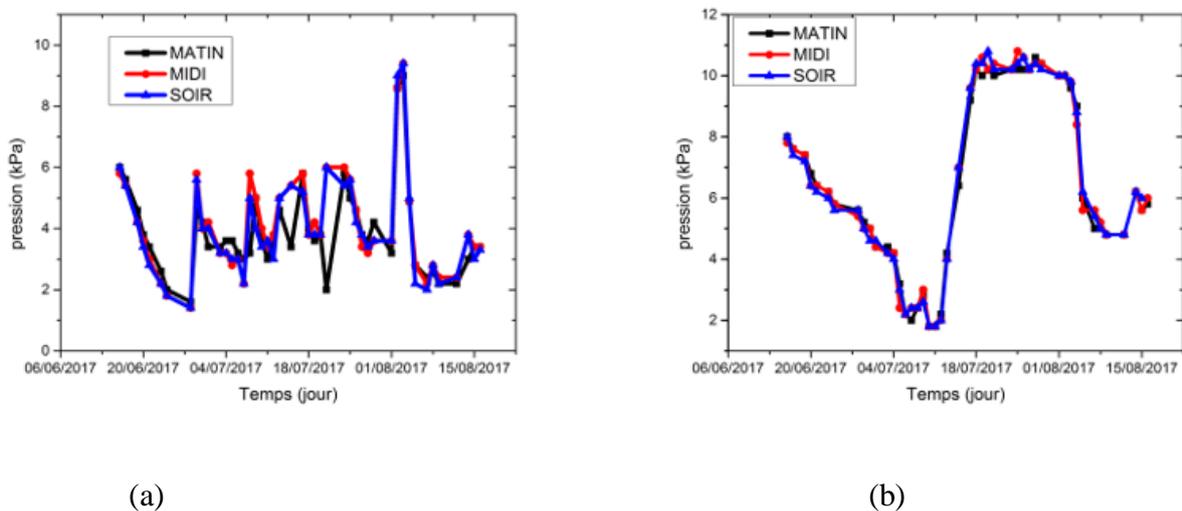


Figure 2. 7 : Evolution de la pression du gaz au niveau du BioA (a) et dans le BioC (b) en fonction du temps.

La pression au niveau du BioA varie globalement de 0,9 à 9,4 kPa, avec une légère variation pendant les heures de prises. La plupart du temps, la pression est inférieure à 6 kPa. Par contre pour le BioC, la pression oscille entre 1,8 et 10,8 kPa et est beaucoup plus stable lors des heures de prise, avec des valeurs souvent supérieures à 6 kPa. En effet, un digesteur de 10 m³ qui

fonctionne normalement peut atteindre une valeur de 12 kPa. Mais cette valeur dépend des conditions expérimentales. Dans le cas ci-présent, les digesteurs ne sont pas chargés tous les jours, car il n'y a pas d'utilisation journalière du biogaz produit. Puisque le chargement n'est pas régulier, il serait très difficile de parler en termes de rendement exact en gaz produit. Un autre phénomène à prendre en considération est que la totalité du gaz produit n'est pas utilisée et cela pourrait être à l'origine des chutes brusques de pression dans les biodigesteurs. En effet l'accumulation du gaz au niveau du dôme pourrait affecter la population bactérienne qui est surfacique. Néanmoins, l'analyse élémentaire du gaz nous a permis de constater que la pomme de cajou telle qu'introduite dans le BioA aurait un pouvoir inhibiteur sur l'activité microbienne du milieu et cela influencerait directement la production du biogaz du fait de l'inhomogénéité du mélange. En outre la pression du gaz s'épuise souvent très vite lors des tests d'allumage ou lorsque la sortie du gaz est connectée à l'analyseur de gaz. Cependant ces effets néfastes à la production du biogaz n'ont pas été notés dans le cas du BioC, qui peut garantir donc une cuisson pendant plusieurs heures. Dans le cas du BioA, il serait donc judicieux de prétraiter la pomme avant d'effectuer le mélange et ce pour de futures échéances.

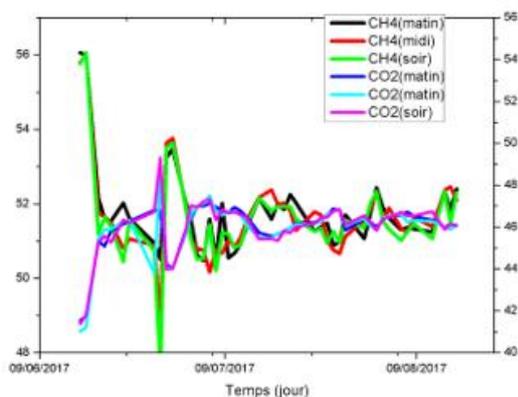
2.3.4 Analyses élémentaires du biogaz

L'analyse élémentaire d'un gaz a pour but de déterminer sa composition chimique. Elle repose sur trois principes, qui ne sont rien d'autre que des paramètres métrologiques. Pour se faire nous disposons d'un analyseur de gaz qui nous a permis de mesurer les paramètres que sont le méthane, CH_4 , le gaz carbonique, CO_2 , le sulfure d'hydrogène, H_2S , le dioxygène, O_2 , le pouvoir calorifique inférieur, PCI et le pouvoir calorifique supérieur, PCS.

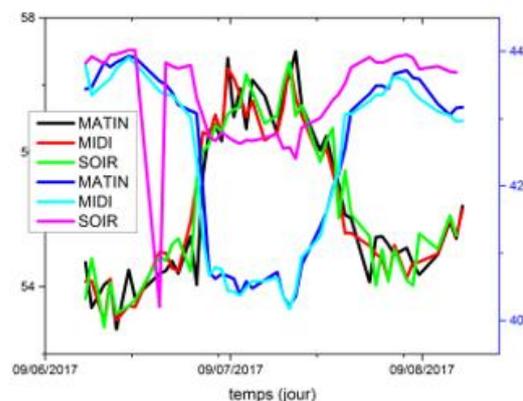
2.3.4.1 Concentration du CH_4 et du CO_2 dans le biogaz des digesteurs

Le CH_4 et le CO_2 sont des paramètres étroitement liés. Mais qui évoluent inversement, c'est-à-dire qu'un gaz disposant d'un pourcentage élevé de CH_4 aura un faible pourcentage de CO_2 et qu'un gaz qui a un taux élevé de CO_2 aura moins de CH_4 que l'autre. Ces deux paramètres renseignent sur le bon fonctionnement du processus (la pression) sur le pouvoir méthanogène du substrat.

A partir des données obtenues, les courbes comparatives suivantes (voir figure 2.8) ont été tracées pour mieux comprendre le comportement des deux digesteurs.



(a)



(b)

Figure 2. 8 : Courbes de variation des concentrations de CH₄ et de CO₂ dans le gaz du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps

Partant de l'allure de ces courbes nous pouvons constater visuellement que ces deux digesteurs ont des fonctionnements différents (en termes de productivité). Cela pourrait se justifier par la composition du substrat mais aussi par les fluctuations de la température et du pH du milieu. En effet, comme nous venons de le voir dans la partie présentation, ces deux digesteurs utilisent des substrats différents en termes de composition ce qui pourrait expliquer cette différence de comportements.

Le biogaz du BioA a des pourcentages qui varient globalement entre 48 et 56 % pour le CH₄ et entre 41 et 49 % pour le CO₂ et ce suivant les heures de prises. Quant au BioC, la concentration de CH₄ oscille entre 53,36 et 57,13 %, et celle de CO₂ entre 40,21 à 43,67 %. On voit donc que la production journalière du BioC est plus riche en méthane. En effet dans le cas du BioA, les faibles concentrations de méthane peuvent s'expliquer par l'utilisation du substrat de pomme de cajou qui dans sa composition élémentaire libère des substances inhibitrices pour la production du biogaz qui reste influencée par la proportion de (15 %) dans le milieu.

Un autre phénomène lié au temps de séjour du substrat de pommes de cajou mélangée à la bouse de vache pourrait expliquer la faiblesse de la production de méthane au niveau du BioA ; en effet le digestat résultant est très moussant comparé à celui du BioC, d'où la production du biogaz continue au niveau de la chambre de sortie (figure 2.9 et 2.10). Ceci est souvent créé par d'autres facteurs tels que l'accumulation de NH₃ et des acides gras de longues chaînes (ADEME, 2014).



Figure 2. 9 : Illustration de digestat à surface moussant au niveau du BioA (chambre de sortie)



Figure 2. 10 : Illustration de digestat à surface peu moussant au niveau du BioC (chambre de sortie)

2.3.4.2 Concentration de l'hydrogène sulfuré (H₂S)

Dans les exploitations agricoles, il peut y avoir des gaz dangereux aux divers endroits où des matières organiques sont entreposées. Si ces gaz ne sont pas correctement gérés, ces endroits peuvent contenir des teneurs dangereuses de gaz comme le sulfure d'hydrogène (H₂S). Mais ici, il est question du H₂S que l'on trouve dans les systèmes de production de biogaz de source organique.

Dans le cadre de la production d'énergie renouvelable, 50 à 70 % du volume de biogaz obtenu est du méthane (CH₄). Le biogaz contient également une forte proportion (de 30 à 50 % en volume) de dioxyde de carbone (CO₂), des traces de gaz comme l'ammoniac (NH₃), l'hydrogène (H₂) et l'azote (N₂), ainsi que du sulfure d'hydrogène (H₂S). Les matières biologiques en entrée (intrants) et les matières du digestat en sortie (dont le fumier) peuvent produire ces gaz lorsqu'elles sont stockées, mélangées ou manipulées dans des systèmes de production de biogaz. Ces gaz sont considérés comme dangereux et peuvent créer une atmosphère dangereuse si la ventilation est insuffisante. Le sulfure d'hydrogène, qui est le plus courant de ces gaz, est aussi le plus dangereux.

Une exposition à des concentrations élevées de H₂S est extrêmement nocive. Le sulfure d'hydrogène réagit immédiatement avec l'hémoglobine du sang et bloque le transport de l'oxygène jusqu'aux tissus et aux organes vitaux du corps. Le tableau 2.3 décrit les effets du H₂S sur la santé humaine.

Tableau 2.3 : Effets du sulfure d'hydrogène (H₂S) sur l'homme

Concentration de H₂S	Effets sur les humains
4 à 10 ppm	Faible odeur détectable (odeur d'œuf pourri), irritation oculaire.
10 à 100 ppm	Odeur repoussante, irritation oculaire, toux, perte de l'odorat au bout de 2 à 15 minutes d'exposition.
100 à 500 ppm	Inflammation oculaire, irritation des voies respiratoires.
500 à 1 000 ppm	Perte de connaissance rapide puis mort.
1 000 ppm	Mort immédiate dès la première inspiration.

Source: *American Society of Agricultural and Biological Engineering Standards*, 2003

Un problème majeur avec du H₂S est que l'odorat humain perd sa capacité à le détecter en cas d'exposition à des concentrations dangereuses pendant des périodes prolongées. Il en

résulte une fausse impression de sécurité. Il ne faut jamais se fier à son odorat pour détecter le H₂S ; il faut utiliser un détecteur de gaz.

Le sulfure d'hydrogène est plus lourd que l'air et stagne donc juste au-dessus de la surface des matières organiques en cours de décomposition. Il n'existe pour le moment aucune norme sur les limites d'exposition au sulfure d'hydrogène dans les exploitations agricoles, mais les employeurs et les possesseurs de biodigester doivent prendre toutes les précautions raisonnables pour protéger leur santé et assurer leur sécurité de mêmes que ceux des employées. L'une des pratiques de gestion optimales utilisées actuellement en Ontario consiste à régler le seuil d'alarme des appareils détecteurs de gaz à 10 parties par million (ppm) pour H₂S, dans les zones où ce gaz est présent. Mais la véritable interrogation nous concernant est de connaître son action sur la population microbienne dans les systèmes anaérobiques. Pour ce faire, observons les graphes obtenus à partir des résultats expérimentaux de nos deux installations.

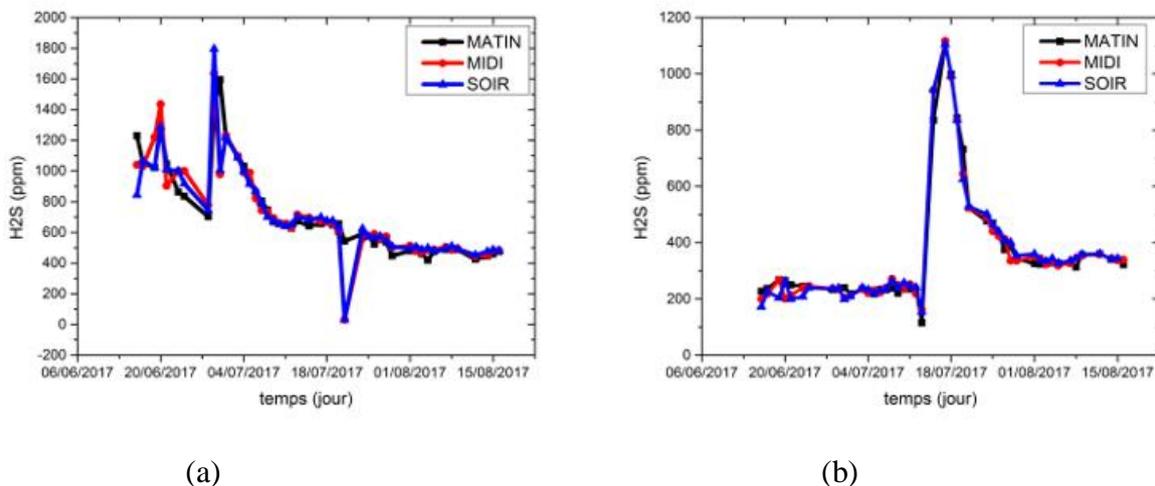


Figure 2. 11 : Courbes de variation de H₂S dans le gaz du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps

Pour ce qui est de la concentration de H₂S au niveau du BioA, elle varie de 419,5 à 1796 ppm et la majeure partie des concentrations enregistrées reste supérieure à 600 ppm. Il n'existe qu'une infime partie qui dépasse le seuil. Quant à celle du BioC, elle varie de 115 à 1117 ppm et la majeure partie des concentrations enregistrées reste inférieure à 400 ppm. Or les valeurs de la concentration en H₂S que la population bactérienne peut supporter, se situent entre 50 et 1000 ppm (Stams *et al.*, 2005). Donc ces résultats illustrent bel et bien l'effet inhibiteur des pommes de cajou tels qu'introduites dans le BioA.

2.3.4.3 Le pouvoir calorifique du biogaz obtenu

Le pouvoir calorifique représente la quantité d'énergie contenue dans une unité de masse ou de volume d'un combustible. On distingue le Pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le Pouvoir calorifique Inférieur (PCI).

✓ Le PCS : Il s'agit de l'énergie dégagée par le combustible en récupérant la chaleur latente de la vapeur d'eau produite par la combustion. Toutes les mesures existantes déterminent cette énergie. Elle reste néanmoins une valeur théorique pour le bois-énergie dans la mesure où il faudrait récupérer la chaleur latente de l'eau via la condensation de la vapeur d'eau des fumées.

Ce type de technologie étant très peu diffusée, on détermine le plus généralement le Pouvoir Calorifique Inférieur. Puisqu'il s'agit de gaz dans notre cas ci présent les valeurs s'affichent directement sur l'écran de l'analyseur de gaz, ce qui a permis d'avoir les courbes suivantes :

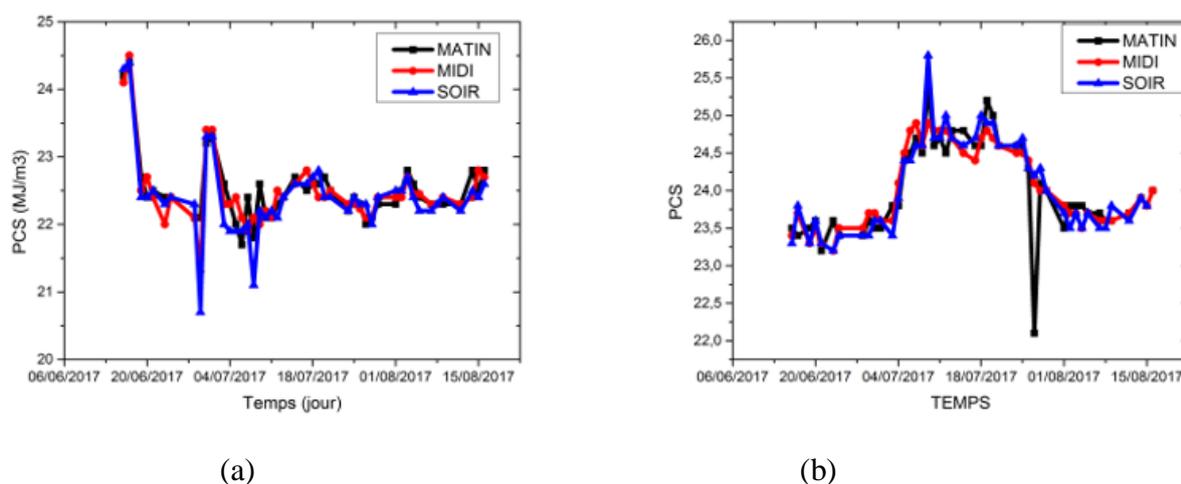


Figure 2. 12 : Courbes de variation du PCS du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps

Ces deux graphes nous révèlent que le PCS au niveau du BioC est toujours supérieur à celui du BioA, quel que soit l'heure de prise et le temps qu'il fait. En effet le PCS est strictement lié à la pression et au pourcentage de CH_4 du gaz considéré. C'est-à-dire plus la pression du digesteur est élevée plus son pourcentage en CH_4 ainsi que son PCS sont grands, ce qui est en parfaite adéquation avec nos résultats.

✓ Le PCI : Il s'agit de l'énergie dégagée par le combustible sans récupérer la chaleur latente de la vapeur d'eau produite par la combustion. Les mesures existantes ne peuvent

déterminer directement cette énergie pour la combustion du bois : il faut la calculer à partir du PCS. Cette énergie est l'énergie théoriquement récupérable par l'utilisateur (dans le cas d'une combustion parfaite). Il s'agit donc de la donnée la plus intéressante à utiliser dans le cas du bois énergie. Mais tel n'est pas le cas aujourd'hui avec les analyseurs de gaz, car les valeurs de PCI s'affichent directement sur l'écran. Ainsi les figures suivantes ont pu être tracées grâce aux données de mesure obtenues sur l'analyseur de gaz.

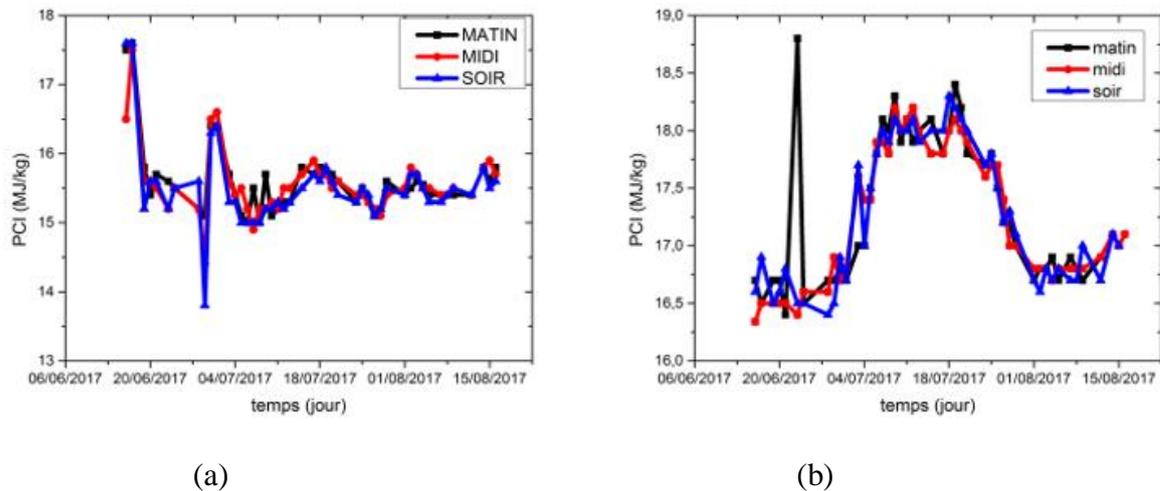


Figure 2. 13 : Courbes de variation du PCI du BioA (a) et celui du BioC (b) en fonction du temps

Comme constaté dans le cas du PCS, les PCI du BioC allant de 16,4 à 18,3 M J/kg sont aussi supérieurs à ceux du BioA qui varient entre 13,8 et 17,6 MJ/kg. Mais l'évolution des PCI est souvent assimilée à celle de la teneur en carbone respectif.

Le pouvoir calorifique est donc une donnée intrinsèque du combustible qui dépend de sa composition propre. Les valeurs rencontrées dans la littérature sont généralement données à l'état anhydre.

2.3.4.4 Concentration d'oxygène dans le gaz obtenu

L'oxygène inhibe quasiment toutes les phases de la méthanisation mis à part l'hydrolyse qui peut persister en milieu aérobie.

Ainsi une accumulation des produits de l'hydrolyse est observée et un arrêt de la production de CH_4 . La principale source d' O_2 dans le digesteur est l'introduction des substrats poreux (comme la paille par exemple) ou par des erreurs de manipulation ou d'étanchéité qui entraînent une entrée d'air dans le digesteur. La présence d'oxygène peut se détecter facilement par un capteur d' O_2 dans le digesteur (mesures en continue). Afin de palier à ce problème, il est préférable

d'utiliser des substrats denses, et dans le cas des pailles, il est recommandé de la défibrer avant (pas de soucis avec la paille piétinée par les animaux présente dans les fumiers).

Concernant notre étude, ce problème ne se pose qu'au niveau du BioA, car le substrat utilisé est un mélange dans lequel il y a de la pomme de cajou qui est fibreuse, mais quant à la bouse de vache, ce problème ne se pose pas. Cependant l'oxygène ne se retrouve dans le gaz produit que sous forme de traces. Comme l'indique les figures suivantes.

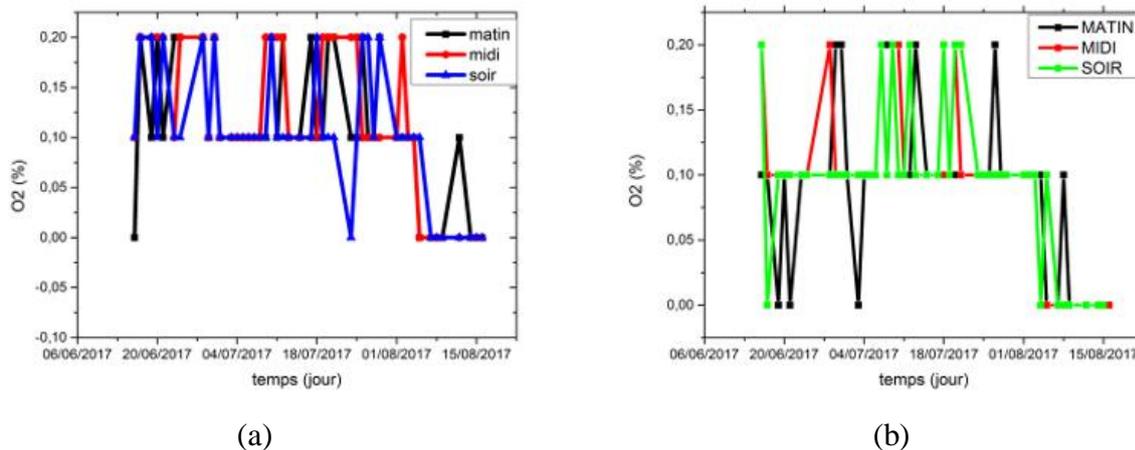


Figure 2. 14 : Variation du pourcentage d'O₂ au sein du BioA (a) et du BioC (b) en fonction du temps

Ainsi, au sein des deux digesteurs le pourcentage d'oxygène semble varié de la même manière en prenant les valeurs allant de 0 à 0,2 (insignifiantes). Dans ce cas de figure la présence de l'oxygène est tout simplement sous forme de trace, et ceci s'explique par le fait que nous évoluons en régime anaérobie c'est-à-dire à l'absence de l'air.

Conclusion du chapitre

L'étude de ces paramètres physiques chimiques et biochimiques nous a permis de comprendre le comportement de ces deux digesteurs. En effet les résultats obtenus nous ont révélé que la pomme de cajou avait un effet inhibiteur sur l'activité bactérienne au niveau du BioA. Et cela a impacté sur tous les autres paramètres (la température du digesteur, la pression du gaz et la composition du biogaz obtenu). D'où la faible concentration de CH₄ au niveau dudit biodigesteur. Mais ce problème ne se pose pas au niveau du BioC, du fait que le substrat utilisé est très homogène. Ce qui nous a permis d'avoir de bons résultats en termes de pression du gaz obtenu. Cependant, ces résultats pouvaient être améliorés si et seulement si le gaz produit était utilisé et que le chargement des digesteurs était régulier.

Ainsi la question que l'on se pose est de savoir si l'utilisation de la pomme de cajou dans la digestion anaérobie ne nécessite-t-elle pas un prétraitement ?

Conclusion et perspectives

La digestion anaérobie est un processus très ancien, dont les secrets demeurent toujours un mystère naturel à percer du point de vu métabolique et de la complexité des réactions mises en jeux dans ces systèmes d'exploitation de biogaz. Mais grâce à des avancées technologiques, il est possible de nos jours de déceler les différentes étapes, les mécanismes, et les facteurs qui influencent ce processus naturel de fermentation et de production de biométhane. Ainsi la présente étude nous a permis d'avoir une idée sur l'évolution des paramètres physico-chimiques et biochimiques du digestat des deux installations sises à l'université. Ces résultats sont en eux-mêmes une avancée majeure dans la caractérisation du biométhane dans notre laboratoire car c'est pour la première fois que nous sommes parvenus à connaître la composition chimique du biogaz obtenu. Et grâce à ces résultats nous avons pu comprendre l'action de la pomme d'acajou telle qu'introduite dans le BioA, d'où l'intérêt de changer d'approche avant l'introduction d'un mélange de substrat ; par prétraitement (pré fermentation ou broyage), ou bien par l'installation de nouveaux systèmes de production beaucoup plus performants (comme un réacteur) qui permettrait de ne pas se limiter simplement sur la caractérisation mais de se lancer dans la production industrielle du biométhane pour une substitution progressive des combustibles fossiles non renouvelables, mais aussi des combustibles traditionnels afin de limiter l'exploitation abusive des forêts.

Il faudra aussi songer à charger journalièrement les digesteurs mais aussi de chercher un réservoir de gaz pour éviter son accumulation dans le dôme.

En perspectives, il serait intéressant de caractériser chaque type de substrat avant de l'introduire dans le digesteur afin de connaître sa composition et son pouvoir méthanogène.

Il serait aussi judicieux de faire l'étude de ces paramètres dans un régime thermophile avec une température bien contrôlée pour connaître avec certitude l'effet de la température sur le rendement mais aussi de diminuer le temps de séjour des substrats à étudier.

Il faudrait par ailleurs penser aussi à l'épuration du produit obtenu pour avoir du méthane pur à 99% et commerciale dans le but de connaître les méthodes d'épuration les plus appropriées.

Référence bibliographique

- [1] ADEME (2014). Guide complet à destination des exploitants d'unités méthanisation. ADEME Bourgogne, p5-12.
- [2] Ahring, B.K. et Westermann, P., (1988). Product inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in a thermophilic coculture. *Applied and Environmental Microbiology* 54(10): 2393-2397.
- [3] Ahring, B. K., Sandberg M. And Angelidaki I. (1995). Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Appl. Microbiol. Biotech.* 43,559-565.
- [4] Batstone D. J., J. Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Poavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist and V.A. Vavilin (2002). Anaerobic digestion model n°1 (ADM1), Scientific and Technical Report N°13 publishing pp.77.
- [5] Bollon Julien (2012). Etude des mécanismes physiques et de leur influence sur la cinétique de méthanisation en voie sèche : essais expérimentaux et modélisation. Thèse de doctorat Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, p36-37-49.
- [6] Boone, D.R. et Xun, L., (1987). Effects of pH, temperature, and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. *Applied and Environmental Microbiology* 53(7):231-235
- [7] Borzacconi, L., Lopez, I. et Anido, C., (1997). Hydrolysis constant and vfa inhibition in acidogenic phase of msw anaerobic degradation. *Water Science and Technology* 36(6/7):479-484.
- [8] Chen, Y., Chen, J.J. et Creamer, K.S., (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review *Bioresource Technology* 99:4044-4064
- [9] EFFEBI Kokoh Rose (2009). Lagunage anaérobie : Modélisation combinant la décantation primaire et la dégradation anaérobie. Thèse de doctorat. Université de Liège Campus d'Arlon, p7-20
- [10] Fall M. (2014). Etude qualitative du biogaz produit à partir des résidus alimentaires et de la bouse de vache. Mémoire de master 2 Ecole Polytechnique de Thiès, p22-71

- [11] Fukuzaki, S., Nishio, N., Shobayashi, M, et Nagai (1990). Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate, and propionate. *Applied and Environmental Microbiology* 56(3): 719-723
- [12] Gourdon, R., (2002). Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles, méthanisables, compostables. RECORD: 153p.n°00-0118/1A
- [13] Gourdon, R. et Vermande, P., (1987). Effec of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pic manure. *Biomass* 13(1): 1-12
- [14] Henze, M., Harremoes, P., LaCour Jansen J. and Arvin E., (1995). Wastewater treatment: *Biological and Chemical Process. Springer Heidelberg*
- [15] Henze, M., and Harremoes, P. (1993). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactor. *Water Science Technology* 15(8): 1-101
- [16] Hwu, C.-S., Tseng, S.-K., Yuan, C.-Y., Kulic, Z. et Lettinga, G., (1998). Biosorption of long –chain fatty acids in uasb treatment process. *Water Research* 32(5) :1571-1579
- [17] IWA task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002). Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1), Scientific and Technical Raport N°13, 88p.ISBN:1900222787
- [18] Laubie, B., Buffière, P., Benbelkacem, H. et Bayard, R., (2011). Anaerobic digestion in dry condition: influence of the moisture content on the specific methanogenic activity. *Water Science and Technology* IN PRESS
- [19] Le Hyaric, R., Chardin, C., Benbelkacem, H., Bollon, J., Bayard, R., Edscudié, R. et Buffière, P., (2011). Influence of substrate concentration and moisture content on the specific methanogenic activity of dry mesophilic
- [20] Lide, D.R., (2001). Handbook of chemistry and physics D.R. Lide, CRC Press LLC. 82
- [21] Lusk, P., Wheeler, P. et Rivard, C., (1996). Deploying. Anaerobic digesters: Current status and future possibilities, National renewable energy Laboratory
- [22] Mata-Alvarez, J., (2003), Biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste. London, IWA Publishing: 3323

- [23] Mora-Naranjo, N., Almar-Provecho, C., Meima, J., Haarstick, A. et Hempel, D.C., (2003), Experimental investigation and modelling of the effect of sulfate on anaerobic biodegradation process in municipal solid waste. *Water Science and Technology* 48(4): 221-227
- [24] Neves, L., Pereira, M.A., Mota, M. et Alves, M.M., (2009). Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids. *Bioresource Technology* 100 : 91-96
- [25] Paing J. (2001). Bilan du carbone et du soufre dans le lagunage anaérobie : contrôle de l'émission d'H₂S pour la réduction des nuisances olfactives. Thèse de doctorat Université Montpellier I ,255p
- [26] Pommier, S., Chenu, D., Quintard, M. et Lefebvre, X., (2007). A logistic model for the prediction of influence of water on the solid waste Methanization in landfills. *Biotechnology and Bioengineering* 97(3): 473-478
- [27] Pullammanapallil, P.C., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G. et Svoronos, S.P., (2001). Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresource Technology* 78:165-169.
- [28] Siegert, I. et Banks, C.J., (2005). The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochemistry* 40:3412-3418
- [29] Stams, A.J.M., Plugge, C.M., De Bok, F.A.M., Van Houten, B.H.G.W., Lens, P., Dijkman, H. et Weijma, J., (2005). Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors. *Water Science and Technology* 52(1-2): 13-20.