



Digestion anaérobie des résidus d'abattoirs de veaux de lait : caractérisation, traitement et modélisation

Thèse

Rafael Rodríguez Méndez

Doctorat en génie civil
Philosophiæ doctor (Ph.D.)

Québec, Canada

© Rafael Rodríguez-Méndez, 2015

Résumé

L'industrie des abattoirs fait face à des restrictions législatives concernant la disposition de leurs résidus. Étant donné que le marché des farines animales est à la baisse, les coûts de transport et de traitement, imposés par les équarrisseurs aux abattoirs, varient de façon imprévisible. Pour certains abattoirs, les coûts de disposition ont été tels, qu'ils sont intéressés à gérer leurs propres déchets. Quoique peu utilisée pour le traitement des résidus d'abattoir, la digestion anaérobie s'avère une alternative intéressante pour cette industrie. Ces déchets offrent un potentiel énergétique élevé grâce à leur teneur importante de lipides. Néanmoins, les lipides et les protéines sont potentiellement inhibiteurs des microorganismes anaérobies.

L'objectif principal de cette thèse a été de mettre au point un procédé CSTR de digestion anaérobie des résidus d'abattoir afin d'optimiser le rendement énergétique. Cette étude a permis de mieux caractériser le substrat pour enrichir l'information disponible dans la littérature, de déceler des indicateurs d'inhibition, de trouver des critères de dimensionnement et de vérifier l'applicabilité du modèle ADM1 à la digestion des résidus d'abattoir.

Cinq expériences ont été réalisées avec des réacteurs CSTR. Trois temps de rétention hydraulique, TRH, et quatre concentrations différentes du substrat d'alimentation, S_0 , ont été testés. Des résidus d'abattoir de veaux de lait (78% de viscères et 22% de sang) ont été utilisés comme substrat d'alimentation.

Les résultats démontrent que des TRH longs et des charges inférieures à $0,5 \text{ kg}_{\text{Lipides}}/\text{m}^3 \cdot \text{j}$ permettent d'obtenir une performance d'épuration maximale. Pour déceler des effets d'inhibition, l'acide palmitique peut être utilisé comme l'indicateur le plus important. Le TRH semble influencer la robustesse et la performance d'épuration face à l'inhibition. L'applicabilité de l'ADM1 pour ce type de résidus a été vérifiée. L'ADM1 a été adapté pour inclure des nouvelles fonctions d'inhibition (compétitive et non-compétitive). Les modifications réalisées à ce modèle ont permis d'obtenir des prédictions satisfaisantes.

Les résidus d'abattoir se sont avérés un substrat idéal pour la bio-méthanisation. Cependant, ces procédés exigent des conditions d'opération strictes. Des procédés anaérobies favorisant la rétention de la biomasse et une meilleure adaptation de l'ADM1 sont des études qui favoriseront le développement de cette filière.

Table des Matières

Résumé.....	iii
Table des Matières.....	v
Liste de figures.....	ix
Liste de tableaux.....	xi
Liste de symboles et abréviations.....	xiii
Remerciements.....	xvii
1. Introduction.....	1
1.1. Problématique de la gestion des résidus d'abattoirs.....	1
1.2. La digestion anaérobie comme solution.....	1
1.3. Caractéristiques des résidus d'abattoirs des veaux de lait.....	2
2. Revue de littérature.....	7
2.1. Caractéristiques générales de la digestion anaérobie.....	7
2.2. Processus de digestion et populations bactériennes.....	8
2.2.1. Désintégration, hydrolyse et acidogénèse.....	9
2.2.2. Acétogénèse.....	11
2.2.3. Méthanogénèse.....	15
2.3. Conditions d'opération de la digestion anaérobie.....	17
2.3.1. Nutriments.....	17
2.3.2. Température.....	20
2.3.3. Le pH.....	23
2.3.4. Configuration des réacteurs.....	25
2.4. Inhibition et toxicité de la digestion anaérobie.....	29
2.4.1. Inhibition et/ou toxicité des AGLC.....	31
2.4.2. Inhibition due à l'ammoniac.....	44
2.5. Expériences de la digestion anaérobie des résidus d'abattoir.....	48
2.6. Modélisation.....	49
2.6.1. Modèles utilisés pour la digestion de boues.....	51
2.6.2. Modèles utilisées pour la digestion des déjections animales.....	53
2.6.3. Modèles utilisées pour la digestion d'effluents agroindustriels.....	56
2.6.4. Modèles utilisés pour la digestion de substrats complexes: résidus d'abattoirs.....	59
2.6.5. Le modèle ADM1.....	62
2.6.6. Récapitulatif des modèles existants.....	73
3. Objectifs du projet de recherche.....	75
4. Matériel et méthodes.....	79
4.1. Plan d'expériences.....	79
4.2. Déroulement des expériences.....	84
4.3. Substrat d'alimentation et inoculum.....	86
4.4. Equipements.....	88
4.5. Analyses de laboratoire.....	92
4.6. Plateforme de modélisation Matlab/Simulink.....	94
5. Caractérisation des résidus d'abattoir de veaux de lait.....	97
5.1. Caractérisation des substrats d'alimentation.....	98
5.1.1. Composition des lipides.....	101
5.1.2. Composition des AGV.....	102
5.1.3. Potentiel méthanogène du substrat.....	103
5.1.4. STV calculés vs STV mesurés.....	104
5.1.5. DCO calculée Vs DCO mesurée.....	106
5.1.6. Macro et Micronutriments.....	109

5.1.7.	Charges organiques appliquées.....	111
5.2.	Caractérisation de la biomasse.....	112
5.2.1.	Analyse des STV de la biomasse.....	114
5.2.2.	Ratio F/M.....	115
5.3.	Récapitulatif de la caractérisation du substrat et de la biomasse.....	117
6.	Dimensionnement et suivi des réacteurs.....	119
6.1.	Identification des conditions d'opération non-inhibitrice (réacteurs R ₁ et R ₂).	121
6.1.1.	Établissement du régime permanent par l'azote.....	122
6.1.2.	Performances des réacteurs R ₁ et R ₂	124
6.1.3.	Suivi des acides gras.....	131
6.1.3.1.	Profil des AGLC en conditions non-inhibitrices.....	133
6.1.3.2.	Profil des AGV en conditions non-inhibitrices.....	137
6.1.4.	Caractéristiques qualitatives des effluents du R ₁ et du R ₂	139
6.1.5.	Récapitulatif des conditions d'opération non-inhibitrices.....	140
6.2.	Identification des conditions d'opération inhibitrices (réacteurs R ₃ , R ₄ et R ₅).	141
6.2.1.	Établissement du régime permanent par l'azote.....	142
6.2.2.	Performances des réacteurs R ₃ , R ₄ et R ₅	144
6.2.3.	Rendement de méthane des réacteurs R ₃ , R ₄ et R ₅	147
6.2.4.	Suivi des acides gras.....	150
6.2.4.1.	Inhibition et ratio AGLC/STV _x	152
6.2.4.2.	Inhibition de la méthanogénèse par les AGLC.....	154
6.2.4.3.	Suivi des AGLC, perturbation et inhibition.....	156
6.2.4.4.	Profil des AGV en conditions inhibitrices.....	161
6.2.5.	Caractéristiques qualitatives des effluents R ₃ , R ₄ et R ₅	161
6.2.6.	Récapitulatif des conditions d'opération inhibitrices.....	163
6.3.	Critères de dimensionnement.....	165
6.3.1.	Préambule.....	165
6.3.2.	Comparaison des variables d'état.....	168
6.3.3.	Dimensionnement; COV en fonction du TRH.....	173
6.3.3.1.	Linéarité entre la COV et le TRH pour la plage des conditions d'opération utilisées.....	174
6.3.3.2.	COV optimale en fonction du TRH.....	175
6.4.	Récapitulatif du dimensionnement et du suivi du procédé.....	177
7.	Adaptations du modèle ADM1.....	179
7.1.	Affluent et conditions initiales pour l'ADM1.....	180
7.1.1.	Fractionnement de l'affluent.....	180
7.1.2.	Conditions initiales des réacteurs.....	182
7.2.	Simulations sans modification aux paramètres bio-cinétiques proposés par l'ADM1.....	188
7.3.	Modifications réalisées à l'ADM1_ABAT.....	193
7.3.1.	Ajout des nouvelles fonctions d'inhibition.....	193
7.3.2.	Calibration ADM1_ABAT.....	196
7.3.3.	Résumé des paramètres utilisées pour l'ADM1_ABAT.....	199
7.4.	Simulations réalisées avec l'ADM1_ABAT.....	200
7.4.1.	Analyse des réacteurs R ₁ et R ₅ avec l'ADM1_ABAT.....	200
7.5.	Récapitulatif de la modélisation des résidus d'abattoir avec l'ADM1.....	206
8.	Conclusion.....	207
	Bibliographie.....	213
	Annexe I.....	223

Annexe II	225
Annexe III	227
Annexe IV	231
Annexe V	233
Annexe VI	237
Annexe VII.....	239
Annexe VIII.....	243

Liste de figures

Figure 2-1.	Étapes de la digestion anaérobie (Batstone <i>et al.</i> , 2002).....	8
Figure 2-2.	Rendement thermodynamique de l'oxydation des acides gras (pH 7; 25°C; Batstone <i>et al.</i> , 2002).	13
Figure 2-3.	Réacteurs à taux de charge élevé: a) UASB, b) EGSB et c) lit fluidisé. (Tiré de Chernicharo, 2007).	26
Figure 2-4.	Réacteur complètement mélangé type CSTR. (Tiré de Chernicharo, 2007)	27
Figure 2-5.	Schéma montrant le processus de la β -oxydation des AGLC. Source, Sousa <i>et al.</i> , 2009.	34
Figure 2-6.	Images au microscope montrant la biomasse chargée d'acide oléique. Source: Pereira <i>et al.</i> (2004).	41
Figure 2-7.	Dégradation séquentielle de lipides. Adapté de Sousa <i>et al.</i> (2008) et de Alves <i>et al.</i> (2007).	44
Figure 2-8.	Evolution des publications de l'ISI sur la modélisation de la digestion anaérobie pendant les 30 dernières années (adapté de Batstone <i>et al.</i> , 2006).	50
Figure 2-9.	Modèle métabolique proposé par Siegrist <i>et al.</i> (2002).....	52
Figure 2-10.	Modèle métabolique proposé par Angelidaki <i>et al.</i> (1999).	54
Figure 2-11.	Modèle métabolique proposé par Costello <i>et al.</i> (1991a).....	57
Figure 2-12.	Modèle métabolique proposé par Lokshina <i>et al.</i> (2003): METHANE.	59
Figure 2-13.	Modèle métabolique proposé par l'ADM1 (Batstone <i>et al.</i> , 2002).	63
Figure 2-14.	Schéma d'une usine de traitement des eaux usées proposé par le BSM2 (Jeppsson <i>et al.</i> , 2006).	66
Figure 2-15.	Taux de dégradation relatifs en fonction du rendement d'énergie, $\Delta G'$, lors du catabolisme du butyrate. Source: Kleerebezem et van Loosdrecht (2006).	72
Figure 4-1.	Plan factoriel d'expériences normalisé 2^2 avec un point central.	80
Figure 4-2.	Substrat d'alimentation utilisé. 78% de viscères et 22% de sang.....	86
Figure 4-3.	Substrat dilué et l'inoculum.....	87
Figure 4-4.	Montage des réacteurs dans le fermenteur.	88
Figure 4-5.	Configuration des réacteurs utilisés lors du plan expérimental.	89
Figure 4-6.	Capteur de CH ₄ BACCap® et son mode de fonctionnement.	90
Figure 4-7.	Volumètre à tambour RITTER®.	91
Figure 5-1.	Écarts des valeurs absolues mesurées vs. calculées de la DCO et des STV.	107
Figure 6-1.	Suivi de l'azote dans le réacteur R ₁	123
Figure 6-2.	Suivi de l'azote dans le réacteur R ₂	123
Figure 6-3.	Performances d'épuration dans le R ₁	125
Figure 6-4.	Performance d'épuration dans le R ₂	125
Figure 6-5.	Rendement et % volumique de CH ₄ du biogaz produit par le R ₁	127
Figure 6-6.	Rendement et % volumique de CH ₄ du biogaz produit par le R ₂	127
Figure 6-7.	Suivi des acides gras dans le R ₁ : lipides, AGLC et AGV.	132
Figure 6-8.	Suivi des acides gras dans le R ₂ : lipides, AGLC et AGV.	132
Figure 6-9.	Évolution des proportions des AGLC dans le R ₁	134

Figure 6-10.	Évolution des proportions des AGLC dans le R ₂	134
Figure 6-11.	Évolution des AGV dans le réacteur R ₁	137
Figure 6-12.	Évolution des AGV dans le réacteur R ₂	138
Figure 6-13.	Caractéristiques qualitatives des effluents du R ₁ et du R ₂	139
Figure 6-14.	Suivi de l'azote dans le réacteur R ₃	143
Figure 6-15.	Performances d'épuration du réacteur R ₃ : DCO, lipides et STV.....	144
Figure 6-16.	Performances d'épuration du réacteur R ₄ : DCO, lipides et STV.....	145
Figure 6-17.	Performances d'épuration du réacteur R ₅ : DCO, lipides et STV.....	145
Figure 6-18.	Suivi des acides gras dans R ₃	150
Figure 6-19.	Suivi des acides gras dans R ₄	150
Figure 6-20.	Suivi des acides gras dans R ₅	151
Figure 6-21.	Proportion d'AGLC par rapport à la biomasse STV _X	153
Figure 6-22.	Rendement de méthane sous différents concentrations d'AGLC.....	155
Figure 6-23.	Suivi des AGLC dans le réacteur R ₃	157
Figure 6-24.	Suivi des AGLC dans le réacteur R ₄	158
Figure 6-25.	Suivi des AGLC dans le réacteur R ₅	158
Figure 6-26.	Aspect final de l'effluent des réacteurs R ₃ , R ₄ et R ₅	162
Figure 6-27.	Compilation des performances d'épuration en régime permanent.....	166
Figure 6-28.	Compilation des rendements de méthane globaux.....	167
Figure 6-29.	Prédiction du rendement de CH ₄ par rapport au TRH (j) et S ₀ (g _{STV/l}).....	169
Figure 6-30.	Prédictions des rendements de CH ₄ . Influence du TRH et du S ₀	170
Figure 6-31.	Corrélation linéaire entre la COV et r, des réacteurs R ₁ à R ₄	174
Figure 6-32.	COV optimales à appliquer en fonction du TRH.....	176
Figure 7-1.	Fractionnement métabolique proposé pour l'ADM1_ABAT.....	182
Figure 7-2.	Simulation du réacteur R ₁ avec ADM1_ABAT (STV, CH ₄ , AGV et lipides).....	189
Figure 7-3.	Simulation du réacteur R ₅ avec ADM1_ABAT (STV, CH ₄ , AGV et lipides).....	191
Figure 7-4.	Effet de la valeur de k _{dec} sur la simulation de l'azote inorganique pour R ₁	198
Figure 7-5.	Simulation des STV pour le réacteur R ₅	201
Figure 7-6.	Simulations du R ₅ ; % et rendement de CH ₄ , AGV et lipides.....	203

Liste de tableaux

Tableau 2-1.	Bactéries mésophiles intervenant dans la désintégration et l'hydrolyse*	10
Tableau 2-2.	Bactéries mésophiles intervenant dans l'acidogénèse *	11
Tableau 2-3.	Thermodynamique des réactions des acides gras*	13
Tableau 2-4.	Micro-organismes impliqués dans l'acétogénèse*	14
Tableau 2-5.	Bactéries méthanogènes et leurs substrats*	16
Tableau 2-6.	Composition chimique des micro-organismes méthanogènes.	19
Tableau 2-7.	Bactéries syntrophiques dégradant des AGLC en co-culture avec des hydrogénotrophes méthanogènes.	37
Tableau 2-8.	Inhibiteurs de la digestion anaérobie de résidus riches en lipides et en azote (g/l).	47
Tableau 2-9.	Fonctions d'inhibition proposées dans le modèle de Siegrist <i>et al.</i> (2002).	53
Tableau 2-10.	Fonctions d'inhibition du modèle de Angelidaki <i>et al.</i> (1999).	56
Tableau 2-11.	Inhibition et régulation de l'hydrogène Costello <i>et al.</i> (1991a).	58
Tableau 2-12.	Fonctions d'inhibition du modèle ADM1 (Batstone <i>et al.</i> , 2002).	64
Tableau 2-13.	Approches utilisées pour simuler les effets des AGLC.	68
Tableau 2-14.	Coefficients stœchiométriques molaires pour l'oxydation des acides gras en fonction de $Y_{x/Ci}$. Pour l'adaptation au modèle ADM1*	70
Tableau 4-1.	Proposition et configuration des charges des essais à réaliser.	83
Tableau 4-2.	COV calculées pour les cinq expériences.	84
Tableau 4-3.	Analyses de laboratoires réalisées pendant les expériences.	92
Tableau 5-1.	Caractérisation du substrat "brut" et des substrats d'alimentation.	99
Tableau 5-2.	Composition en pourcentage des résidus d'abattoirs.	100
Tableau 5-3.	Principaux AGLC rencontrés dans les résidus d'abattoir analysés.	101
Tableau 5-4.	AGV rencontrés dans les résidus d'abattoir analysés.	102
Tableau 5-5.	Rendement de méthane théorique calculé.	104
Tableau 5-6.	Comparaison des STV mesurés et calculés à partir des compositions.	105
Tableau 5-7.	Comparaison de la DCO mesurée et la DCO calculée (g_DCO/l).	107
Tableau 5-8.	Test de saponification. DCO saponifiés Vs. DCO non saponifiés.	108
Tableau 5-9.	Macro et micronutriments dans le S ₂ et teneurs requises par la biomasse.	110
Tableau 5-10.	Charges volumiques appliquées aux expériences réalisées.	112
Tableau 5-11.	Caractérisation du digestat de Valcartier.	113
Tableau 5-12.	Composition des bactéries et de la biomasse de Valcartier (%STV).	114
Tableau 5-13.	Valeurs F/M initiales appliquées aux essais.	116
Tableau 6-1.	Effluent des réacteurs R ₁ et R ₂ en régime permanent.	122
Tableau 6-2.	Rendement global de CH ₄ des réacteurs R ₁ et R ₂ .	129
Tableau 6-3.	Bilan de masse des réacteurs R ₁ et R ₂ .	130
Tableau 6-4.	Performances obtenues sans inhibition.	131
Tableau 6-5.	Proportions moyennes des AGLC dans les R ₁ et R ₂ .	135
Tableau 6-6.	Proportions des AGLC d'autres expériences sans inhibition.	136

Tableau 6-7.	Effluent des réacteurs R ₃ , R ₄ et R ₅ en régime permanent.....	142
Tableau 6-8.	Rendement global de CH ₄ des réacteurs R ₃ , R ₄ et R ₅	148
Tableau 6-9.	Bilan de masse total des réacteurs R ₃ , R ₄ et R ₅	149
Tableau 6-10.	Inhibition de la méthanogénèse provoquée par les AGLC.	156
Tableau 6-11.	AGLC plus abondants dans des procédés inhibés.	160
Tableau 6-12.	Effet moyen sur le rendement de CH ₄ en fonction du S ₀ et du TRH.	171
Tableau 7-1.	Valeurs stœchiométriques du fractionnement de particules, X _C	183
Tableau 7-2.	Adaptation des valeurs stœchiométriques de la teneur en azote.....	184
Tableau 7-3.	Proportions utilisées pour caractériser la biomasse aux conditions initiales.	184
Tableau 7-4.	Concentration des gaz S _{CH₄} et S _{H₂} dans la phase liquide.	186
Tableau 7-5.	Valeurs des variables d'état, des substrats et des conditions initiales.	187
Tableau 7-6.	Constantes d'inhibition utilisées et comparaison à d'autres études.....	197
Tableau 7-7.	Valeurs des paramètres stœchiométriques pour l'ADM1_ABAT.....	199
Tableau 7-8.	Paramètres bio-cinétiques et biochimiques pour l'ADM1_ABAT.....	199
Tableau 7-9.	R ² et ANOVA des simulations (STV, CH ₄ , AGV et lipides).....	205

Liste de symboles et abréviations

Symbole	Description	Unités
$\hat{\mu}$	Taux maximal de croissance bactérien	j^{-1}
$\Delta G'$	Rendement énergétique	kJ/mol
ΔG°	Énergie libre de réaction	kJ/mol
ΔH°	Chaleur de réaction d'une substance	Joules/mol
$ \Delta_{CH_4} $	Changement du rendement de méthane	l_{CH_4}/kg de substrat
$ \Delta_{S_0} $	Changement de la concentration du substrat d'alimentation	g/l
$ \Delta_{TRH} $	Changement du temps de rétention hydraulique	Jours
μ	Taux net de croissance bactérien	j^{-1}
ADM1	Anaerobic digestion model no. 1	
ADM1_ABAT	Anaerobic digestion model no. 1 adapté aux résidus d'abattoir de veaux de lait	
AGLC	Acides gras à longue chaîne	g_{AGLC}/l
AGV	Acides gras à courte chaîne ou volatiles	g_{AGV}/l
ASM	Activated sludge model	
COV	Charge organique volumique en DCO, STV ou en lipides	$g_{DCO}/l \cdot j$, $g_{STV}/l \cdot j$ ou $g_{LIP}/l \cdot j$
CSTR	Réacteur complètement mélangé	
DBO	Demande biologique d'oxygène	g_{DBO}/l ou g_{O_2}/l
DCO	Demande chimique d'oxygène	g_{DCO}/l ou g_{O_2}/l
DCO_{PAR}	Demande chimique d'oxygène des particules	g_{DCO}/l ou g_{O_2}/l
DCO_{SOL}	Demande chimique d'oxygène des substances en solution	g_{DCO}/l ou g_{O_2}/l
DCO_{TOT}	Demande chimique d'oxygène totale	g_{DCO}/l ou g_{O_2}/l
EGSB	Réacteur à lit de boue granulaire expansé	

Symbole	Description	Unités
$f_{ch,XC}$	Fraction des hydrates de carbone dans le substrat particulaire	%
$f_{li,XC}$	Fraction des lipides dans le substrat particulaire	%
$f_{pr,XC}$	Fraction de protéines dans le substrat particulaire	%
$f_{SI,XC}$	Fraction de substances solubles inertes dans le substrat particulaire	%
$f_{XI,XC}$	Fraction de particules inertes dans le substrat particulaire	%
HBu	Acide butyrique	g/l
HPr	Acide propionique	g/l
HVa	Acide Valérique	g/l
Hyd. Carb.	Hydrates de carbone	
IASB	Réacteur à lit flottante de boues	
$I_{i,j}$	Degré d'inhibition de l'agent inhibiteur "i" qui affecte le processus métabolique de dégradation du produit "j"	% ou sans unités
K_a	Coefficient de dissociation acide/base	Moles/l
$k_{A/B,i}$	Taux de conversion pour la dissociation acide/base du composé "i"	l/mole·j
$K_{dec,i}$	Taux de lyse ou de mortalité du groupe bactérien "i".	j^{-1}
$K_{I,i,j}$	Constante d'inhibition de l'agent "i" pour laquelle le taux de transformation du produit ou du processus "j" diminue deux fois (50% d'inhibition)	g/l
$k_{m,i}$	Taux maximale de consommation du substrat "i"	$g_{substrat}/g_{biomasse} \cdot j$
$K_{S,i}$	Constante de demi-saturation du substrat "i"	g/l
LIP	Lipides	
n	Numéro de moles	
N_{aa}	Teneur d'azote dans les acides aminés	moles/g

Symbole	Description	Unités
NADH ou NAD ⁺	Nicotinamide adéninedinucléotide réduit ou oxydé	moles/l
N _{bac}	Teneur en azote des bactéries	moles/g _{DCO}
N _i	Teneur en azote des substances inertes	moles/g _{DCO}
N _{org}	Azote organique	g _N /l
NT _{bac,i}	Teneur du nutriment i dans la biomasse	g _{n,i} /g _{STV}
NTK	Concentration d'azote total Kjeldahl	g _N /l
NT _r	Concentration du nutriment requise dans l'affluent	g _n /l
N _{XC}	Teneur en azote des particules	moles/g _{DCO}
P	Pression	atm ou bar
<i>pH_{UL}; pH_{LL}</i>	Limite supérieur et inférieur du pH	Sans unités
Q	Débit d'alimentation du réacteur	l/j
R	Nombre de Reynolds	J/moles·K
<i>r</i>	Taux d'enlèvement du substrat.	g/l·j
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ , R ₅	Noms des réacteurs utilisés dans ce projet de recherche	
R ²	Coefficient de corrélation de Pearson	
S _{va} ⁻¹ , S _{bu} ⁻¹ , S _{pro} ⁻¹ , S _{ac} ⁻¹ .	Concentration d'AGV ionisées: valérique, butyrique, propionique et acétique respectivement	g _{DCO} /l
S ₀	Concentration du substrat d'alimentation à l'affluent (en DCO ou en STV)	g/l
S ₁ , S ₂ , S ₃ , S ₄	Noms donnés aux différents substrats utilisés pour alimenter les réacteurs	
San ⁻ ; Scat ⁺	Concentration d'anions et de cations	moles/l
SBR	Réacteur en batch séquentiel	
S _i	Concentration de l'agent inhibiteur	g/l
S _i	Concentration du produit ou du substrat "i"	g/l ou moles/l
S _{ic}	Concentration du carbone inorganique	moles/l

Symbole	Description	Unités
S_{IN}	Concentration de l'azote inorganique	moles/l
ST	Solides totaux	g_{ST}/l
STV	Concentration des solides totaux volatiles	g_{STV}/l
STV_x	Concentration de la biomasse	g_STV_x/l
T	Température	°C ou Kelvin
TRH	Temps de rétention hydraulique	Jours (j)
TRS	Temps de rétention de solides	Jours (j)
UASB	Réacteur à flux ascendant à lit de boues en floes	
V_{gaz}	Volume de la phase gazeuse du réacteur	l
V_{liq}	Volume de la phase liquide du réacteur	l
X_C	Concentration du substrat particulaire	g_{DCO}/l
X_{ch}	Concentration des hydrates de carbone	g_{DCO}/l
X_i	Concentration des bactéries consommant le substrat "i": sucres (su), acides aminés (aa), AGLC (fa), acides valérique et/ou butyrique (c4), acide propionique (pro), acide acétique (ac) et hydrogène (h2)	g_STV_x/l ou g_DCO_x/l
X_I	Concentration de particules inertes	g/l
X_{lip}	Concentration de lipides	g_{DCO}/l
X_{pr}	Concentration de protéines	g_{DCO}/l
$Y_{X/S}$	Rendement bactérien	g_{STV}/g_{DCO} ou g_{DCO}/g_{DCO}
ρ_j	Taux de transformation ou de production du processus "j"	$g/l \cdot j$

Remerciements

La gota de agua que da la nube; como regalo para la flor; en vapor se desvanece; cuando se levanta el sol; y nuevamente al cielo sube; hasta la nube que la soltó... En el paisaje siempre nevado; acurrucados sobre el volcán; hay millones de gotitas; convertidas en cristal. En el invierno la nieve crece, en el verano la funde el sol. La gotita sube y baja; baja y sube; al compás de esta canción; ahí va la hormiga con su paraguas y recogiendo las enaguas... porque el chorrito la salpico y sus chapitas le despintó. CRI-CRÍ el grillito cantor (Francisco Gabilondo Soler).

Il y a longtemps, mon Père me conseilla de chercher à être toujours entouré de personnes sages, comme cela, un jour, peut être, moi aussi je pourrais devenir sage. La sagesse comme moyen d'atteindre le bonheur, "il n'y a que cela, il me disait". Je ne l'atteindrai peut être jamais, mais la chance d'en être entouré, personne ne peut le nier.

Pour l'accomplissement de cette étape professionnelle, j'ai eu la chance de réaliser mes travaux de recherche doctorale, accompagné et dirigé par Paul Lessard et Yann Le Bihan; il n'y a pas de mots pour exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude. Leurs conseils, leur vision, leur persévérance et surtout leur amitié m'ont encouragé à accomplir ce succès intellectuel. Je vous remercie de tout mon cœur d'avoir partagé votre savoir et votre amitié avec moi. Les festins de Paul au Perle Noir seront toujours présents dans mes souvenirs.

Pour réaliser mes recherches, le CRIQ m'a permis d'utiliser ses installations où j'ai passé des moments inoubliables. J'ai côtoyé des gars vraiment "cool", j'apprécie et remercie: les encouragements de Gerardo Buelna, les conseils de l'alchimiste Sylvain Savard qui m'ont aidé à "trouver la réponse", les explications d'Olga Solomatnikova sur la chimie organique, les conversations avec Rino, Nicolas, Marc et Richard-François, l'aide de Marie-Josée Hardy qui payait mes factures et réglait les affaires de la bourse et l'appui de Laurent Coté, directeur du secteur environnement. Je remercie fortement tous les techniciens qui ont collaboré au déroulement de mes expériences de laboratoire; à Jean Nadeau pour ses conseils, son aide précieuse lors de la résolution de problèmes complexes et pour son amitié et sa patience. À Louise Thibault qui nous aidait à calibrer les capteurs et se fâchait quand mes réacteurs avaient "explosé" ou quand mes échantillons dégageaient des "arômes" dans le labo; à Odette, Éric, Mathieu, Alain, Stéphane et Johanne. Je remercie

également tous mes copains d'études avec qui j'ai passé de bons moments et de belles discussions, Caroline Du-Four, Catherine Bourgault, Queralt Plana, Yanelcy Alferes, Savannah Tik, Giulia Bachis, Bertrand Vallet, Jean Bernier, Thomas Thibault, et Santatriniana.

Je veux aussi exprimer ma gratitude à la générosité des professeurs Ulf Jeppsson, Christian Rosen et Darko Vrecko de l'université de Lund (Suède) qui ont partagé avec nous le code de programmation de l'ADM1 et nous ont permis l'adaptation du modèle pour les résidus d'abattoir de veaux de lait.

Ma gratitude au CONACyT qui a octroyé la bourse d'études, à l'Université Laval et aux belles filles du secrétariat du département de génie Civil qui réglaient efficacement tous les trucs administratifs, toujours en temps et en ordre.

Cette thèse est dédiée à ma famille; à Carolina qui mets de l'ordre et joie dans ma vie, à mon fils Apolo sans qui je n'aurais pas eu le congé paternité qui m'a permis de finir la rédaction et à mes enfants Citlalli, Matheus et Ursula qui me demandent tout le temps qu'est ce que je fais dans la vie et pourquoi je ne travaillais pas comme le font les autres papas de leurs amis. Je veux aussi dédier cette thèse à mes parents: doña Cuca et don Manuel, à mes beaux-parents: vovózinha Rosa et vovôzinho Pedro, à mes frères qui me filaient les logiciels dont j'avais besoin, à Dani et Mathieu, à mes compadres Maria-Josée et Juan, Fabienne et Cato, Marion et Jean Alexandre, Militza et Romualdo[†], Angel et Maria-Elena, Serge Baillargeon et Dominique, à Bionest qui m'a donné l'opportunité de travailler dans mon domaine, pour la première fois au Québec.

1. Introduction

1.1. Problématique de la gestion des résidus d'abattoirs

Un des maillons de l'industrie de transformation de la viande sont les abattoirs. On y abat les animaux et découpe en quartier la viande. Auparavant, on vendait les résidus impropres à la consommation aux équarrisseurs qui produisaient, entre autres, des farines animales à partir de ceux-ci (Le Bihan, 2008).

Depuis la crise de la maladie de la vache folle (ACIA 2006; ACIA 2008), la demande pour la farine animale pour l'alimentation du bétail a chuté. Dans ce contexte, ce sont les abattoirs qui payent les équarrisseurs pour disposer de leurs résidus; les prix payés sont tels que certains abattoirs sont intéressés par la gestion de leurs propres déchets (Le Bihan, 2008). De plus, étant donné que le marché des farines animales bovines est à la baisse, les coûts de transport et de traitement font varier de façon imprévisible les frais de disposition.

Au Québec, il semble difficile d'évaluer le volume de résidus générés par l'industrie des abattoirs de bœufs et de veaux (ISQ, 2007; Statistique Canada, 2010; MAPAQ, 2010), mais on estime qu'entre 100 000 et 200 000 tonnes de résidus seraient générées chaque année. Des solutions économiquement viables pour la gestion de ces résidus devront, alors, être proposées.

1.2. La digestion anaérobie comme solution

La digestion anaérobie de ces résidus s'avère une possibilité intéressante. En effet, considérant les coûts liés à l'énergie, le bénéfice obtenu grâce à la production de biogaz, s'avère une solution des plus avantageuses et ce particulièrement pour l'industrie des abattoirs qui consomme beaucoup d'énergie (systèmes de convoyage, production de froid, de chaleur et de vapeur, machines de découpage et de nettoyage). L'énergie produite par le biogaz pourrait être utilisée pour répondre

aux besoins internes d'électricité ou de chaleur. De plus, les abattoirs pourraient diminuer l'incertitude entre les coûts et bénéfices possibles et futurs liés à la disposition de ces résidus. Par exemple, les besoins énergétiques de l'abattoir, pour lequel le projet a été réalisé, sont de 300000 m³ de gaz naturel par année et la production potentielle obtenue à partir de la digestion anaérobie de leurs résidus est de 300% supérieure aux besoins requis (Le Bihan, 2008).

La digestion anaérobie des résidus biodégradables comporte, ainsi trois avantages:

- I. la réduction des coûts d'opération par génération d'électricité et/ou de chaleur,
- II. la réduction des coûts de disposition grâce à la réduction du volume produit et d'un effluent plus homogène et apte pour la valorisation agricole; les boues produites ont une valeur fertilisante appréciable, et
- III. la valorisation énergétique d'un résidu (diminution des émissions par substitution de combustible).

En effet, le gaz méthane est produit lors de la digestion et il peut être utilisé comme source d'énergie. Le procédé contribue à diminuer les mauvaises odeurs et à stabiliser les résidus, réduisant ainsi les impacts sur l'environnement. La biomasse (boues) obtenue de la fermentation anaérobie peut être utilisée comme fertilisant agricole selon les lois en vigueur et le type de résidus traités (MDDEP, 2008).

1.3. Caractéristiques des résidus d'abattoirs des veaux de lait

Les résidus d'abattoir sont très riches en matière organique et leur biodégradabilité peut être supérieure à 90% de la demande chimique en oxygène (DCO) (Cuetos *et al.*, 2008). Généralement, les résidus des abattoirs sont à l'état semi-solide et la teneur en solides totaux volatiles (STV) peut être supérieure à 40% (Salminen *et al.*, 2000; Le Bihan, 2006).

Ce type de résidus comporte deux caractéristiques qui rendent le traitement complexe : leurs teneurs élevées en protéines (azote organique) et en lipides (Salminen *et al.*, 2000 ; Wang et Banks, 2003; Lokshina *et al.*, 2003) et dans une moindre mesure leur manipulation et adaptation due à la nature visqueuse et hétérogène.

Il est connu que l'hydrolyse transforme les protéines en acides aminés. Ensuite, les acides aminés sont dégradés par fermentation produisant entre autres de l'ammoniac (NH_3); ce dernier à l'état non ionisé, étant inhibiteur des bactéries méthanogènes. De plus, l'hydrolyse des lipides produit des acides gras à longue chaîne (AGLC). De faibles concentrations de AGLC sont inhibitrices et parfois toxiques pour les bactéries méthanogènes et les bactéries acétogènes (Lokshina *et al.*, 2003; Salminen *et al.*, 2000; Wang et Banks, 2003; Jeganathan *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2008). Les AGLC et l'azote ammoniacal seraient, alors, les inhibiteurs principaux de la digestion anaérobie des résidus d'abattoirs, et c'est, sur l'ensemble des populations bactériennes. Ces effets inhibiteurs provoquent, alors, une diminution du rendement de dégradation et de production de biogaz.

La digestion anaérobie des résidus d'abattoir présente alors une singularité spéciale, offrant un potentiel méthanogène important mais en même temps un risque d'inhibition élevé, dû principalement à la concentration de protéines (entre 30 et 50%) et de lipides (entre 40 et 60%), ainsi qu'à une teneur élevée en solides totaux (ST; entre 46 et 48%). De ce fait, les expériences réalisées avec ce type de résidus recommandent des charges organiques volumiques (COV) faibles, inférieures à $3 \text{ kg}_{\text{STV}}/\text{m}^3 \cdot \text{j}$ (Lokshina *et al.*, 2003; Jarvis *et al.*, 1999; Le Bihan, 2008; Salminen et Rintala, 2002a).

À l'extérieur du Québec, seulement quelques usines traitant des résidus d'abattoirs ont été répertoriées dans la littérature. La première, consiste en un réacteur sans agitation et à alimentation intermittente installé chez une population rurale au Ghana (Aklaku *et al.*, 2006). La charge volumique se situe aux environs de $0,02 \text{ kg}_{\text{DBO}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$. La deuxième, à Linköping (Suède), qui opère depuis 1996, traite en codigestion des résidus d'abattoir à 75% sur 100000 tonnes traitées par année;

la charge volumique est d'environ $3,4 \text{ kg}_{\text{ST}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{j}^{-1}$ et le rendement moyen est de $1000 \text{ l}_{\text{CH}_4} / \text{kg}_{\text{ST}}$. Ce procédé consiste en deux réacteurs CSTR de 3700 m^3 chacun et opérant en parallèle à 38°C et un TRH moyen de 50 jours (Ek et al., 2011). D'autres procédés ont aussi été construits en Angleterre pour traiter des résidus d'abattoirs de bovins dont, le sang, le contenu des estomacs et des solides sédimentés des eaux de lavage. Parmi les sept plus grands, on trouve un digesteur CSTR de 950 m^3 traitant entre 40 et 50 tonnes par jour (TRH \approx 20j) avec un rendement de $260 \text{ l}_{\text{CH}_4} / \text{kg}_{\text{DCO}}$ (Banks et Wang, 1999).

D'autre part, Lokshina *et al.* (2003) ont modélisé, à l'échelle laboratoire, le comportement en batch d'un réacteur traitant des résidus de volailles; quoique de même type, les résidus de volaille ont des caractéristiques différentes de ceux des abattoirs de veaux de lait. Leurs conclusions suggèrent des temps de rétention hydraulique (TRH) longs (>20j) pour amoindrir les effets inhibiteurs des AGLC. Salminen et Rintala (2002a) ont réalisé aussi des tests sur des résidus de volailles et suggèrent également des TRH longs et des faibles charges.

D'autres expériences suggèrent la co-digestion avec d'autres types de substrats pour diminuer les effets inhibiteurs de certaines substances (Sasaki *et al.*, 2002; Neves *et al.*, 2009; Wang et Banks, 2003; Cuetos *et al.*, 2008), mais les industriels ne sont pas en faveur d'une telle approche, car cela les oblige à gérer d'autres types de résidus en augmentant leurs frais d'exploitation. De plus, ils ne sont pas intéressés à devenir des entreprises de gestion de résidus.

Une première expérience pour le traitement des résidus d'abattoirs au Québec a été réalisée au CRIQ. En effet, une entreprise d'abattage ayant comme objectif la réduction des coûts associés à la disposition des déchets, a subventionné un projet de recherche et de développement pour traiter ses résidus par digestion anaérobie. Le substrat à traiter contenait les viscères et le sang provenant de veaux de lait (Le Bihan, 2006).

Les résultats obtenus au CRIQ ont mené à recommander qu'un réacteur à écoulement de type complètement mélangé, pourrait offrir une solution adéquate (Le Bihan, 2006). La charge organique appliquée était de $0,8 \text{ kg_STV}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{réacteur}}$. À cette charge, les conditions d'opération ont été stables (Le Bihan, 2006). D'autres expériences, pour la digestion des résidus d'abattoirs (sang et contenu des intestins), montrent que des charges appliquées allant jusqu'à $7 \text{ kg_ST}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{réacteur}}$ permettent d'obtenir un procédé fonctionnel (Wang et Banks, 2003).

Le Bihan (2006) a observé dans un réacteur type complètement mélangé dégradant des résidus d'abattoirs, des concentrations d'acides gras volatiles de 2344 mg/l. L'acide acétique était dominant avec une concentration de 1532 mg/l. Cette concentration est répertoriée dans la littérature et ne représente pas une inhibition importante à des $\text{pH}>7$. Les acides gras volatiles non-ionisés, autre que l'acétate, sont des inhibiteurs pour les bactéries acidogènes impliquées dans l'hydrolyse des solides (Lokshina *et al.*, 2003; Speece, 1996).

Une revue bibliographique a été réalisée pour repérer les travaux réalisés sur la digestion anaérobie, la digestion des résidus d'abattoirs et les possibles modèles existants pour le contrôle et l'optimisation du procédé. Cette revue permettra d'établir les objectifs et les hypothèses du projet ainsi que le matériel et méthode à utiliser pour construire un modèle adapté aux caractéristiques du substrat à dégrader.

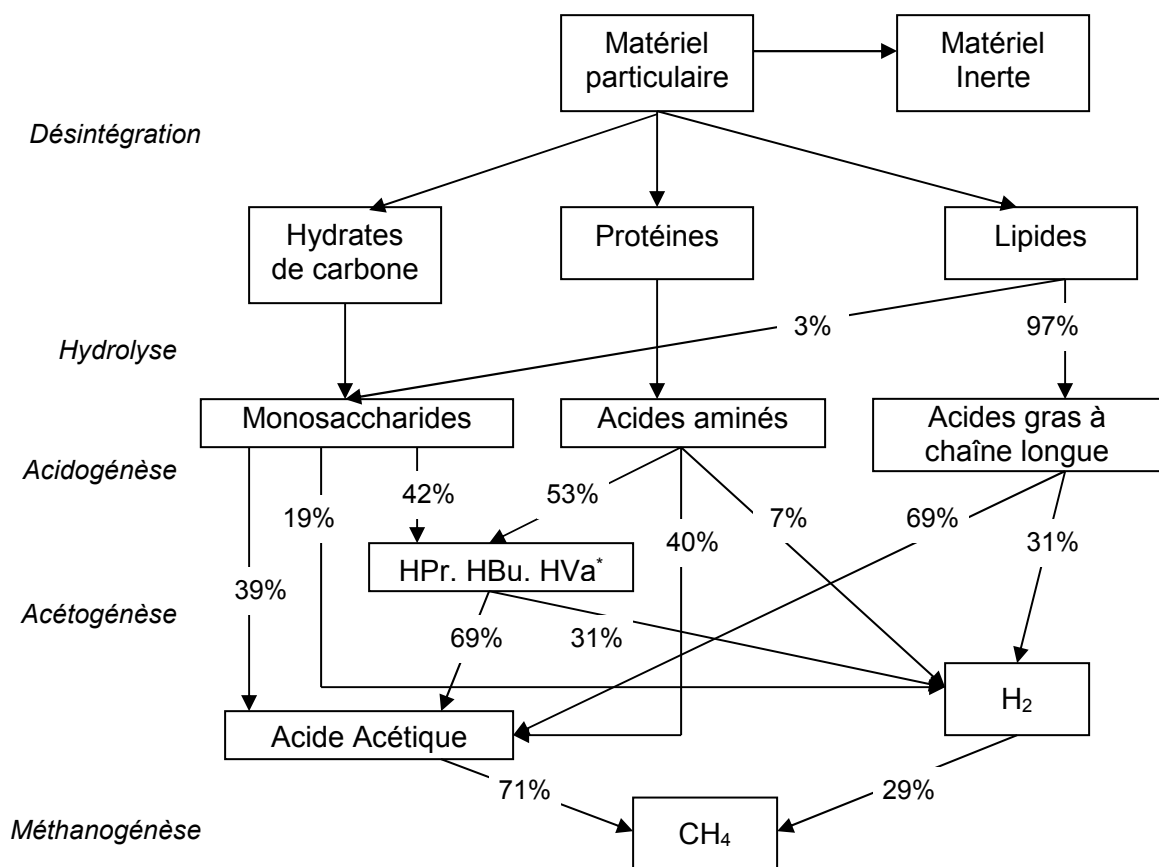
La section suivante traite des caractéristiques générales de la digestion anaérobie, des configurations des réacteurs de digestion et ensuite des modèles mathématiques qui ont été développés pour prédire le comportement de la digestion anaérobie sous plusieurs configurations et conditions d'opération.

2. Revue de littérature

2.1. Caractéristiques générales de la digestion anaérobie

La fermentation anaérobie a des avantages par rapport à la digestion aérobie. Son rendement énergétique positif, et la capacité à traiter de fortes charges organiques, soit de 3,2 à 32 kg_{DCO}/m³·j pour la fermentation anaérobie contre 0,5 à 3,2 kg_{DCO}/m³·j pour la digestion aérobie (limitée par le transfert d'oxygène) (Speece, 1996). Également, la faible production de boue font de ce procédé une application idéale pour le traitement des eaux agro-industrielles ayant des fortes concentrations en DCO (Speece, 1996; Garzón-Zúñiga et Buelna, 2014).

La digestion anaérobie peut être représentée par un procédé à cinq étapes (Bastone *et al.*, 2002): 1) la désintégration, 2) l'hydrolyse, 3) l'acidogénèse, 4) l'acétogénèse et 5) la méthanogénèse (voir figure 2-1).



Notes: * HPr, HBU et HVA: acides propionique, butyrique et valérique respectivement

Figure 2-1. Étapes de la digestion anaérobie (Batstone *et al.*, 2002).

2.2. Processus de digestion et populations bactériennes

Différentes populations bactériennes interviennent dans chaque processus de digestion, décrit à la figure 2-1. De toutes les méthodes utilisées actuellement, seules la culture et l'isolement bactériens permettent de déterminer quels micro-organismes sont associés à chaque étape de digestion. Cependant, cette méthode présente des inconvénients importants, notamment la difficulté de cultiver des micro-organismes en anaérobiose et l'identification des micro-organismes. La fraction des micro-organismes cultivables est évaluée à 1% environ (Moletta, 2008).

L'énorme diversité bactérienne permet d'assurer la stabilité du processus de digestion pour lequel différents phénotypes peuvent réaliser les mêmes fonctions de dégradation. Les techniques moléculaires permettent actuellement d'identifier la richesse spécifique des digesteurs anaérobies en identifiant la séquence de l'ADN des micro-organismes. Par exemple, sur un petit digesteur de 0,6 litre, jusqu'à 9000 phénotypes pourraient y être présents (Moletta, 2008).

2.2.1. Désintégration, hydrolyse et acidogénèse

Il est généralement accepté que les bactéries ne consomment du substrat que sous la forme soluble. Donc, la désintégration du substrat particulaire en composés polymères est réalisée comme première étape de dégradation enzymatique (Gujer et Zehnder, 1983). Les différents composés désintégrés peuvent être groupés en quatre fractions principales: 1) hydrates de carbone, 2) protéines, 3) lipides et 4) inertes (Gujer et Zehnder, 1983; Batstone *et al.*, 2002; Lokshina *et al.*, 2003).

Ensuite, l'étape de l'hydrolyse permet la solubilisation du substrat particulaire en monomères ou polymères solubles. Dans cette deuxième étape de dégradation, des monomères tels que des monosaccharides, acides aminés et des acides gras à longue chaîne seront produits à partir des hydrates de carbone, des protéines et des lipides respectivement. Le tableau 2-1 montre quelques espèces microbiennes qui interviennent dans les deux premières étapes.

Tableau 2-1. Bactéries mésophiles intervenant dans la désintégration et l'hydrolyse*.

Substrats	Espèces	Produits
Hydrates de carbone	<i>Cellulomonas spp.</i> <i>Ruminococcus albus</i> <i>Clostridium spp.</i> <i>Butyrivibrio fibrisolvens</i> <i>Bacteroides succinogenes</i> <i>Acetivibrio cellulolyticus</i>	Monosaccharides
Protéines	<i>Bacillus spp.</i> <i>Clostridium spp.</i> <i>Staphylococcus spp.</i> <i>Bifidobacterium spp.</i> <i>Peptococcus anaerobius</i>	Acides aminés
Lipides	<i>Anaerovibrio lipolytica</i> <i>Syntrophomonas spp.</i> <i>Bacillus spp.</i> <i>Mycobacterium</i>	AGLC

*Adapté de Gerardi (2003) et de Moletta (2008).

Les bactéries responsables de la désintégration et de l'hydrolyse sont principalement acidogènes (tableau 2-1). Les vitesses de croissance sont relativement rapides (temps de dédoublement de quelques heures). Cependant, la désintégration et l'hydrolyse de la matière solide biodégradable est généralement la réaction limitante dans un procédé anaérobie (Moletta, 2008).

En ce qui concerne la troisième étape, l'acidogénèse, deux processus de dégradation sont réalisés par des bactéries spécialisées. Le premier est appelé fermentation et utilise principalement les monosaccharides et les acides aminés pour les transformer principalement en acides gras volatiles, en acide acétique et en dioxyde de carbone. Cette fermentation est réalisée par des bactéries acidogènes.

Le deuxième processus de dégradation, qui appartient surtout à l'étape de l'acétogénèse, est une oxydation des AGLC qui sont ensuite transformés en acide acétique et en hydrogène principalement, mais aussi en acide propionique s'il s'agit d'un AGLC qui a une teneur en carbone impaire. Cette oxydation est réalisée par des bactéries acétogènes syntrophes. Ces bactéries requièrent la présence de

bactéries hydrogénotrophes (association syntrophe) pour maintenir une thermodynamique favorable liée à la concentration de H₂, laquelle doit être maintenue à des concentrations inférieures à 1x10⁻⁶ kg_{DCO} m⁻³_{liquide} (7x10⁻⁵ bar_{gaz}).

Le tableau 2-2 donne quelques espèces microbiennes qui interviennent dans la troisième étape, l'acidogénèse (fermentation et oxydation).

Tableau 2-2. Bactéries mésophiles intervenant dans l'acidogénèse *.

Substrats dégradés	Bactéries responsables	Produits de la dégradation
Monosaccharides	<i>Acetivibrio spp.</i> <i>Clostridium spp.</i> <i>Acetobacterium spp.</i> <i>Cellulomonas</i>	Butyrate, propionate, acétate, H ₂ , CO ₂ .
Acides aminés	<i>Bacillus spp.</i> <i>Micrococcus aerogenes</i> <i>Clostridium acidurici</i> <i>Micrococcus lactilyticus</i>	Valérate, butyrate, propionate, acétate, H ₂ , CO ₂ , NH ⁺ ₄ .
AGLC (étape acétogénèse)	<i>Syntrophomonas wolfei</i> <i>Syntrophomonas sapovorans</i> <i>Syntrophomonas wolinii</i> <i>Anaerovibrio lypolitica</i> <i>Anaerovibrio glycerini</i> <i>Propionibacterium spp.</i> <i>Mycobacterium</i>	AGLC, propionate acétate, H ₂ .

*Adapté de Gerardi (2003), Moletta (2008) et Batstone et al., (2002).

2.2.2. Acétogénèse

L'oxydation des AGLC et des acides gras volatiles (AGV) est réalisé à partir d'un processus microbien appelé β-oxydation où l'hydrogène est l'accepteur principal d'électrons. En effet, l'hydrogène H₂ est produit via oxydation des nucléotides de pyridine réduite et de la ferrédoxine, soit un transfert d'électrons aux protons (Gujer et Zehnder, 1983).

Dans cette étape, des bactéries appelées "acétogènes" utilisent les intermédiaires métaboliques, principalement l'acide valérique, butyrique, propionique et des AGLC. Trois types de micro-organismes sont retrouvés dans les environnements anaérobies; 1) les acétogènes producteurs d'hydrogène, 2) les bactéries homoacétogènes oxydant l'acétate, et 3) les bactéries sulfatoréductrices.

En ce qui concerne la digestion des résidus d'abattoir, l'influence des homoacétogènes et sulfatoréductrices est faible. En effet, la concentration de sulfate n'est pas suffisante pour que les sulfatoréductrices dominent sur les producteurs d'hydrogène. De plus, la compétition pour l'acétate des bactéries homoacétogènes ne devrait pas être très importante par rapport aux méthanogènes acétotrophes. Ceci est dû principalement à la thermodynamique endothermique de l'oxydation de l'acétate et aux conditions d'opération mésophiles moins favorables aux homoacétogènes (Moletta, 2008).

Les réactions thermodynamiques de la β -oxydation sont endothermiques. Pour qu'elles puissent avoir lieu (réaction exothermique), la concentration de l'hydrogène doit rester faible. Les bactéries hydrogénotrophes sont capables de consommer l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour former du méthane; cette réaction est exothermique. Cette différence thermodynamique va permettre aux bactéries acétogènes de réaliser les réactions métaboliques d'oxydation. Pour cette association, les microorganismes réalisant la β -oxydation sont, ainsi nommés bactéries acétogènes syntrophes.

Autrement dit, les hydrogénotrophes doivent maintenir la concentration de H_2 suffisamment basse pour que les réactions thermodynamiques des acétogènes soient favorables. Cette interaction entre acétogènes et hydrogénotrophes est une association syntrophe. Le tableau 2-3 montre les énergies libres de réaction, ΔG° , et les concentrations de H_2 (atm) nécessaires pour que le rendement énergétique, $\Delta G'$, soit exothermique (favorable).

Tableau 2-3. Thermodynamique des réactions des acides gras*.

Substrat	Réaction	ΔG° (kJ/mol)	ppH ₂ (atm) pour que $\Delta G' < 0$
Propionate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	+71,67	$< 10^{-5}$
Butyrate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + \text{H}^+$	+48,10	$< 10^{-5}$
Palmitate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}^- + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CH}_3\text{COO}^- + 14\text{H}_2 + 7\text{H}^+$	+404,80	$< 10^{-5}$
H ₂ , HCO ₃ ⁻	$\text{H}_2 + \frac{1}{4}\text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4}\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-33,92	N/A

*Adapté de Moletta (2008) et de Batstone *et al.* (2002); pH =7, $\Delta G'$ a été calculé en modifiant seulement la pression partielle de H₂.

Comme montré dans le tableau 2-3, il faut que la pression partielle de H₂ soit inférieure à environ 1×10^{-5} atm pour que le rendement thermodynamique soit favorable à la plupart des acides gras. De façon graphique, il est possible d'observer la plage des pressions partielles du H₂ pour que les quatre réactions aient lieu en même temps (figure 2-2).

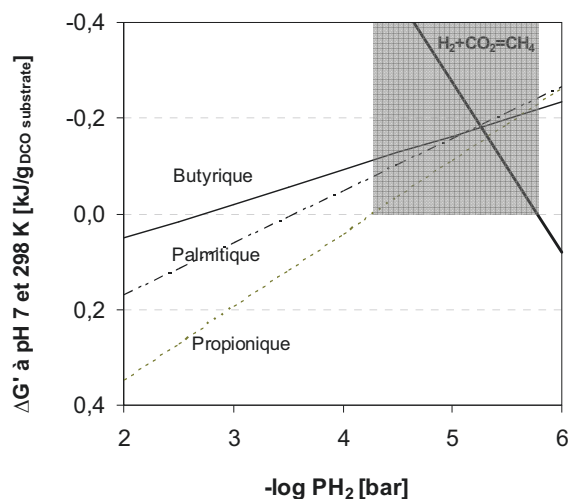


Figure 2-2. Rendement thermodynamique de l'oxydation des acides gras (pH 7; 25°C; Batstone *et al.*, 2002).

L'oxydation des acides gras et la méthanisation peuvent se réaliser en même temps seulement dans un intervalle de concentrations de H₂ assez étroit (figure 2-2; $10^{-4,5} < \text{PH}_2 < 10^{-5,5}$ bar).

La croissance des micro-organismes impliqués dans cette étape, dépend donc de la consommation immédiate de l'H₂ par des espèces qui prélèvent l'hydrogène. Le tableau 2-4 donne les espèces syntrophes et leurs partenaires associés.

Tableau 2-4. Micro-organismes impliqués dans l'acétogénèse*.

Syntrophes	Substrat	Partenaire
<i>Syntrophomonas wolfei</i>	Du butyrate (C4) au laurate (C12)	<i>Methanobacterium</i>
<i>Thermosyntropha lipolytica</i>	Butyrate, oléate, linoléate, stéarate	<i>Methanobrevibacter</i> <i>Methanospirillum</i>
<i>Syntrophomonas wolini</i>	Propionate	<i>Methanogenium</i>

*Moletta (2008)

Dans des conditions stables d'opération, la distance entre la production et consommation de H₂ est très courte (<76µm), de ce fait, le temps de résidence de l'hydrogène est alors inférieur à 0,4 seconde. La rapidité de consommation de l'H₂, empêche donc, l'accumulation de H₂ et permet ainsi une robustesse suffisante pour la dégradation des acides gras (Gujer and Zehnder, 1983).

D'autre part, les vitesses de croissance des micro-organismes acétogènes sont assez lentes comparées aux micro-organismes acidogènes; des temps de dédoublement entre 1 et 7 jours contre 4 et 9 heures respectivement (Moletta, 2008; Gujer et Zehnder, 1983; Batstone *et al.*, 2002). Cette différence peut provoquer la chute du pH et donc l'inhibition des bactéries méthanogènes hydrogénotrophes ce qui peut provoquer l'augmentation de la pression partielle de l'H₂. Ainsi des TRH trop courts, là où des systèmes de rétention de la biomasse n'existent pas, peuvent avoir des impacts négatifs importants sur la digestion anaérobie.

De cette façon, des pressions partielles de 7×10^{-5} bar de H₂ affectent de 50% le taux de conversion du propionate, et le taux de conversion du butyrate et du valérate sont affectés de 50% si la pression partielle de l'H₂ est de 2×10^{-4} bar (Batstone *et al.*, 2002). D'autre part, Resch *et al.* (2006) et Speece (1996) mentionnent que l'acide propionique ne peut pas être transformé en une molécule d'acide acé-

tique, si la pression partielle de H₂ est supérieure à 100 ppm ($-\log P_{H_2} \approx 4 \text{ bar}$) et ceci a un rôle crucial dans tout le processus.

Le propionate est aussi inhibiteur, à des concentrations élevées, pour les organismes producteurs et consommateurs d'AGV. Des concentrations allant jusqu'à 8 g/l de propionate (concentration totale; ionisé et non ionisé) peuvent être tolérées (Aguilar *et al.*, 1995; Speece, 1996). Comme la consommation du propionate est fonction de la pression partielle du H₂, alors, le contrôle de cette dernière est important (Speece, 1996).

2.2.3. Méthanogénèse

L'acétate, l'H₂ et le CO₂, qui ont été produits dans les étapes précédentes, sont utilisés comme substrats dans la dernière étape: la méthanogénèse. Ils sont transformés en méthane et en dioxyde de carbone. Les méthanogènes sont capables aussi d'utiliser comme substrat, d'autres molécules simples comme le formate, le méthanol et la méthylamine, voir tableau 2-5.

Deux groupes de micro-organismes sont impliqués dans cette dernière transformation: les bactéries méthanogènes hydrogénotrophes et les bactéries méthanogènes acétotrophes. Les méthanogènes sont des organismes anaérobies stricts appartenant au domaine des *Archaea* (Atlas et Bartha, 2002).

Presque toutes les espèces méthanogènes peuvent consommer l'H₂ et le CO₂ pour produire du méthane. Au contraire, seulement quelques espèces méthanogènes sont capables d'utiliser l'acétate comme substrat d'alimentation (Schön, 2009). Le tableau 2-5 montre les espèces méthanogènes les plus représentatives et leurs substrats.

Tableau 2-5. Bactéries méthanogènes et leurs substrats*.

Espèce méthanogène	Substrat
<i>Methanobacterium formicicum</i>	Dioxyde de carbone, hydrogène, formate.
<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	Dioxyde de carbone, hydrogène, monoxyde de carbone
<i>Methanobrevibacter spp.</i>	Dioxyde de carbone, hydrogène, formate
<i>Methanospirillum hungatei</i>	Dioxyde de carbone, hydrogène, formate.
<i>Methanocorpusculum spp.</i>	Dioxyde de carbone, hydrogène, monoxyde de carbone
<i>Methanogenium spp.</i>	Dioxyde de carbone, hydrogène, monoxyde de carbone
<i>Methanococcus frisius</i>	Dioxyde de carbone, hydrogène, méthanol, méthylamine
<i>Methanococcus mazei</i>	Acétate, méthanol, méthylamine
<i>Methanosarcina bakerii</i>	Acétate, dioxyde de carbone, hydrogène, méthanol, méthylamine
<i>Methanosaeta concilii</i>	Acétate

*Adapté de Gerardi (2003), Moletta (2008) et Atlas et Bartha (2002).

La vitesse de croissance des hydrogénotrophes est l'une des plus rapides parmi les micro-organismes qui interviennent dans la digestion anaérobie, avec des temps de dédoublement entre 6 et 17 heures. Par contre, la croissance des acétotrophes est plus lente avec un temps de dédoublement supérieur à 2 jours. Elle peut être la réaction limitante pour un procédé anaérobie dégradant un substrat soluble (Schön, 2009; Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991a; Gujer et Zehnder, 1983; Batstone *et al.*, 2002).

D'autre part, presque 70% du méthane vient de la consommation de l'acétate (figure 2-1). De plus, comme les concentrations en H₂ sont généralement assez faibles (10⁻³ mg_{Dco}/l) par rapport au K_s des hydrogénotrophes (≈ 0,6 mg_{Dco}/l), le taux d'enlèvement de l'hydrogène et de croissance sont généralement équivalents à 1% de leur potentiel maximal de consommation. Étant donné que l'abondance d'acétate sera généralement supérieure à celle de l'H₂, alors, on peut en déduire que les concentrations des acétotrophes seront dominantes sur les hydrogénotrophes (Gujer et Zehnder, 1983). Les bactéries hydrogénotrophes sont générale-

ment plus résistantes aux changements environnementaux que les bactéries acétotrophes (Schön, 2009).

2.3. Conditions d'opération de la digestion anaérobie

2.3.1. Nutriments

Les micro-organismes anaérobies sont sensibles au manque ou à l'excès de nutriments; En effet, une dose inadéquate ou excessive de ceux-ci provoque l'inhibition de leur métabolisme et même l'arrêt de leur synthèse.

Les éléments considérés comme macronutriments sont principalement l'azote et le phosphore et pour des charges élevées, la proportion théorique des macronutriments en relation à la DCO dans un réacteur semble être la suivante: $DCO/N/P=350/7/1$ (Henze et Harremoës, 1983; Speece, 1996). Alors que pour de faibles charges (au-dessous de $0,5 \text{ kg COD/kg VSS}\cdot\text{d}$), le ratio serait le suivant: $DCO/N/P= 1000 / 7 / 1$ (Henze et Harremoës, 1983; Speece, 1996).

En ce qui concerne les micronutriments, les bactéries méthanogènes ont besoin de cobalt, fer, nickel et soufre. Ces micronutriments sont critiques pour que leurs systèmes enzymatiques fonctionnent de façon adéquate (Gerardi, 2003; Speece, 1996).

Le cobalt est important comme activateur des systèmes enzymatiques pour que les bactéries puissent transformer de façon efficace l'acétate en méthane. En ce qui concerne le fer, presque tous les organismes vivants en ont besoin, et pour que le fer soit assimilé par les micro-organismes, il doit être présent sous la forme soluble (i. e. Fe^{2+} en solution). Le nickel est un élément essentiel pour les méthanogènes. Par exemple l'enzyme F_{430} contient du nickel, et elle est une enzyme impliquée dans la formation de méthane. Ainsi, la présence de nickel augmente le taux d'utilisation d'acétate pour la formation de méthane, et son absence diminue le taux de production.

Le sulfure est la source principale du soufre pour les organismes méthanogènes. Le soufre est un nutriment essentiel pour les bactéries. Pour que le sulfure soit disponible pour les bactéries, il doit être sous la forme réduite non ionisée, c'est-à-dire sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S). La forme non ionisée du H_2S existe à des concentrations plus ou moins élevées de sulfure et à des pH inférieurs à 6,8. D'autres sources de soufre assimilable sont la cystéine et la méthionine, deux acides aminés contenant du soufre ou des groupes thiol ($-SH$). Une concentration entre 0,001 et 1 mg/l de soufre sous forme H_2S-S est recommandée pour une croissance optimale des micro-organismes (Gerardi, 2003; Speece, 1996).

D'autres micronutriments qui peuvent être importants sont le molybdène, le tungstène, le sélénium, le baryum, le calcium, le magnésium et le sodium. Plusieurs cas existent où la déficience ou l'absence des nutriments ont été confondues avec des symptômes de toxicité ou d'inhibition, autrement dit, des effets de toxicité sont généralement attribués aux procédés anaérobies qui sont en dysfonctionnement et non pas une déficience de nutriments (Gerardi, 2003; Speece, 1996).

Les nutriments inorganiques qui sont critiques pour la conversion de l'acétate en méthane (la réaction critique qui contrôle tout le processus anaérobie) sont les macronutriments: azote et phosphore et les micronutriments cobalt, nickel et soufre (Gerardi, 2003).

La composition élémentaire des micro-organismes peut être utilisée pour estimer les concentrations requises des macro et micro nutriments dans le substrat d'alimentation S_0 . Le tableau 2-6 donne les concentrations des nutriments contenus dans les cellules des micro-organismes (Chernicharo, 2007).

Tableau 2-6. Composition chimique des micro-organismes méthanogènes.

Macronutriments		Micronutriments	
Élément	Concentration (g/kg _{STV-biomasse})	Élément	Concentration (mg/kg _{STV-biomasse})
Azote	65	Fer	1800
Phosphore	15	Nickel	100
Potassium	10	Cobalt	75
Soufre	10	Molybdène	60
Calcium	4	Zinc	60
Magnésium	3	Manganèse	20
		Cuivre	10

Source: Chernicharo (2007).

À partir des valeurs montrées au tableau 2-6, la concentration requise dans le substrat d'alimentation peut être calculée, équation (2-1) (Chernicharo, 2007):

$$NT_r = S_0 \times Y_{X/S} \times NT_{bac,i} \times \frac{ST}{STV} \quad (2-1)$$

Où

NT_r = concentration du nutriment requise dans l'affluent (g_n/l),

S_0 = concentration du substrat dans l'affluent (g_{Dco}/l),

$Y_{X/S}$ = rendement bactérien (g_{STV}/g_{Dco}),

$NT_{bac,i}$ = teneur du nutriment i dans la biomasse (g_{n,i}/g_{STV}; = valeurs du tableau 2-6)

ST/STV = ratio pour les micro-organismes entre les solides totaux et les solides totaux volatiles ($\approx 1,14$ g_{ST,X}/g_{STV,X}).

La digestion anaérobie a besoin d'un apport suffisant de nutriments. Si le substrat à dégrader ne contient pas les nutriments ainsi que les quantités requises pour satisfaire les besoins microbiologiques, des apports supplémentaires de nutriments doivent être considérés pour assurer le bon fonctionnement du procédé.

2.3.2. Température

La digestion anaérobie est influencée par la température de différentes façons. Cette dernière agit sur la sélection des micro-organismes impliqués dans la dégradation et en même temps sur la cinétique des réactions biologiques et physico-chimiques, notamment les constantes de dissociation, la solubilité de substrats (lipides), les coefficients de transfert liquide↔gaz et les constantes de dégradation bactérienne tels que la croissance, le rendement et la lyse des micro-organismes.

On estime que l'activité méthanogène peut exister dans une plage de température entre 4 et 100 °C. Cette amplitude de température offre des possibilités extraordinaires de traitement sans oublier qu'une vaste variété d'espèces intervient dans le processus de dégradation (Moletta, 2008; Speece, 1996).

En général, pour la digestion anaérobie, toutes les vitesses de réaction augmentent avec la température. On peut distinguer, trois plages de température pour lesquelles différentes espèces de micro-organismes sont adaptées (Tchobanoglous et al, 2003):

- I. Psychrophiles: températures entre 4 et 20 °C
- II. Mésophiles: températures entre 20 et 40 °C, optimum de 35 °C (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991b)
- III. Thermophiles: températures entre 50 et 100 °C, optimum de 65°C (Speece, 1996)

Le mode d'opération mésophile est le plus utilisé en digestion anaérobie. En effet, il permet des conditions d'opération plus stables que la température thermophile et des vitesses cinétiques supérieures aux conditions de digestion psychrophile.

Les conditions thermophiles d'opération améliorent l'hydrolyse des solides et la vitesse de dégradation, ce qui permettrait une diminution de la taille des réacteurs. D'autre part, la température élevée diminue la présence de pathogènes dans l'ef-

fluent. Par contre, le processus thermophile est parfois moins stable à cause d'une production rapide d'AGV et d'H₂ qui peut inhiber la méthanisation. De plus, le bilan énergétique d'un procédé thermophile pourrait être semblable à celui du procédé mésophile.

Pour le traitement des effluents urbains en région tropicale et tempérée, la digestion à des températures psychrophiles-mésophiles s'avère une solution intéressante du point de vue économique, notamment, lors de l'élimination du chauffage de gros volumes d'eau. En région tropicale, la digestion anaérobie par lagunage est utilisée pour certains effluents agroindustriels (ex., lisier de porc); ces procédés peuvent atteindre des températures supérieures à 20 °C grâce à la radiation solaire et n'utilisent aucun système de chauffage.

D'autre part, les vitesses cinétiques psychrophiles sont inférieures aux conditions de digestion mésophile, donc des temps de désintégration et d'hydrolyse plus longs et des rendements bactériens plus faibles. Des grandes concentrations de biomasse sont donc nécessaires pour maintenir la robustesse du procédé. De plus, les bactéries méthanogènes sont plus affectées par des basses températures que les acétogènes ce qui pourrait augmenter la concentration des AGV et diminuer ainsi le pH (Moletta, 2008; Speece, 1996; Pavlostathis & Giraldo-Gomez, 1991b).

Pavlostathis et Giraldo-Gomez (1991b) ont présenté une synthèse sur les modèles existants entre la cinétique de réactions et la température. En général, les modèles utilisent l'équation d'Arrhenius comme base de calcul. Des valeurs appropriées des coefficients de température pour chaque paramètre physico-chimique ou bio-cinétique, par exemple le taux de consommation maximal du substrat, k_m , et la constante de demi-saturation, K_s , les constantes de la loi de Henry ainsi que les coefficients de dissociation acide/base K_a , doivent être trouvées.

Les équations de van't Hoff-Arrhenius (Batstone et al., 2002), de O'Rourke et de Buhr et Andrews (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991b), présentées par les équations

tions (2-2), (2-3), (2-4) et (2-5) montrent la forme générale et une adaptation pour les paramètres k_m , K_s et μ .

$$K_2 = K_1 \times \text{EXP} \left[\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (2-2)$$

$$k_m = 6,67 \left[10^{[-0,15(35-T)]} \right]; \text{ pour } 25^\circ\text{C} \leq T \leq 35 \quad (2-3)$$

$$K_s = 2235 \left[10^{[0,046(35-T)]} \right]; \text{ pour } 25^\circ\text{C} \leq T \leq 35 \quad (2-4)$$

$$\mu = 0,324e^{[0,06(T-35)]} - 0,02e^{[0,14(T-35)]}; \text{ pour } 45^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C} \quad (2-5)$$

Où:

K_1 , K_2 = paramètres physico-chimiques ou bio-cinétiques. Valeur K_1 à T_1 connue et K_2 à estimer.

ΔH° = chaleur de réaction de la substance (Joules/mol)

R = nombre de Reynolds égal à $8,324 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$

T_1 = température où K_1 est connu (Kelvin).

T_2 = température pour laquelle K_2 veut être estimé (Kelvin)

k_m = taux maximal de consommation du substrat ($\text{g}_{\text{DCO-substrat}}/\text{g}_{\text{DCO-biomasse}} \cdot \text{j}$)

K_s = constante de demi-saturation ($\text{g}_{\text{DCO}}/\text{l}$)

μ = taux net de croissance bactérien. $\mu = \frac{\hat{\mu} S}{K_s + S} - k_d$

2.3.3. Le pH

Le pH est une autre variable d'opération importante dans la digestion anaérobie. La concentration des ions H^+ modifie les équilibres des acides et des bases faibles dans l'environnement bactérien (AGV , $AGLC$, $NH_3 \leftrightarrow NH_4^+$, $H_2S \leftrightarrow HS^-$). En général, les formes non-ionisées de ces substances inhibent la digestion anaérobie (Moletta, 2008).

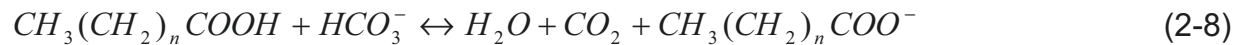
À des pH acides ou basiques, les acides et les bases faibles non-ionisés peuvent pénétrer la paroi bactérienne et se dissocier dans à l'intérieur. Alors, en changeant le pH cellulaire, les acides ou les bases perturbent l'homéostasie cellulaire. (Batstone, 2002).

L'homéostasie est le mécanisme interne de régulation dans les organismes et dans les cellules. Cette propriété permet de maintenir l'équilibre physico-chimique du contenu cellulaire. Quand ces conditions sont perturbées, alors les fonctions cellulaires réagissent devant l'environnement externe. L'énergie cellulaire est alors utilisée pour maintenir l'équilibre interne au lieu d'être utilisé pour l'anabolisme ce qui équivaut à une diminution du rendement bactérien (Batstone et al., 2002; Callen, 2000).

Généralement, les systèmes de digestion anaérobie requièrent une alcalinité importante qui servira de pouvoir tampon dans le digesteur. Les concentrations de CO_2 dans la phase gazeuse sont généralement élevées par rapport à l'air ambiant, entre 20% et 50%. La solubilité moyenne du CO_2 favorise la formation d'acide carbonique dans les réacteurs anaérobies et parfois l'alcalinité du milieu n'est pas suffisante pour maintenir les équilibres carbonatés à des pH neutres (équations 2-6 et 2-7) :



De plus, l'hydrolyse des acides gras consomme l'alcalinité et forme du gaz carbonique, ce qui augmente sa concentration dans la phase gazeuse (équation 2-8).



D'autre part, les substrats riches en azote organique ou en azote ammoniacal augmentent l'alcalinité en formant des ions bicarbonate, (équation 2-9; Tchobanoglous et al., 2003).



L'alcalinité sert donc de contre poids à l'acidogénèse et à l'acétogénèse et empêche la chute du pH. Grâce à l'alcalinité, la digestion anaérobie peut se dérouler dans des conditions plus stables et robustes.

Le pH idéal diffère entre les diverses populations anaérobies. Pour les bactéries acidogènes, un environnement acide est préférable tandis que pour les bactéries acétogènes et méthanogènes un environnement neutre est non inhibiteur. De façon générale une gamme de pH entre 4 et 6,5 est optimale pour les bactéries acidogènes. Par contre, pour les acétogènes et les méthanogènes, la plage optimale de pH se situe entre 6,5 et 8,2 (Speece, 1996; Demirel et Yenigün, 2002; Mynt et al., 2007). Cependant, pour que le processus global soit stable, des pH proches de 7 sont recommandés (Moletta, 2008).

2.3.4. Configuration des réacteurs

La configuration du réacteur joue un rôle crucial sur l'efficacité de la digestion anaérobie. Évidemment, les conditions hydrauliques et environnementales ont un rôle sur la dynamique des écosystèmes microbiens.

Dans chaque écosystème, différentes espèces microbiennes se développent. Cette sélectivité est due aux conditions environnementales qui leur sont imposées tels que la charge volumique, la température, le pH, le temps de résidence hydraulique et de solides, la vitesse d'agitation et la composition du substrat. Le choix du système de digestion à appliquer dépendra des caractéristiques physicochimiques de l'affluent à digérer

Les principaux systèmes de digestion anaérobie utilisés dans le traitement des effluents urbains et industriels peuvent se classifier en deux grandes catégories: écosystèmes homogènes (complètement mélangé) et écosystèmes hétérogènes (piston).

Les principaux systèmes de digestion anaérobie homogènes sont le réacteur complètement mélangé (CSTR), le réacteur en batch séquentiel mélangé (SBR), le lit fluidisé, et le réacteur à lit de boue granulaire expansé (EGSB).

D'autre part, le réacteur piston (plug-flow), les biofiltres à flux descendant et ascendant, le réacteur à flux ascendant à lit de boue en floccs (UASB) et les étangs anaérobies sont parmi les systèmes hétérogènes les plus couramment utilisés. Une description détaillée des différentes configurations des réacteurs est donnée par Chernicharo (2007), Speece (1996) et Tchobanoglous *et al.* (2003).

Avec l'avancement de la recherche dans le traitement anaérobie des effluents, des systèmes à taux de charge élevés ont été développés, notamment les réacteurs UASB (Lettinga *et al.*, 1980), l'EGSB et les lits fluidisés (Chernicharo, 2007). Ces systèmes permettent des TRH aussi courts qu'une heure et des charges volu-

miques allant jusqu'à 30 kg_{DCO}/m³·j (Gerardi, 2003; Tchobanoglous *et al.*, 2003; Speece 1996). La figure 2-3 présente les dits systèmes.

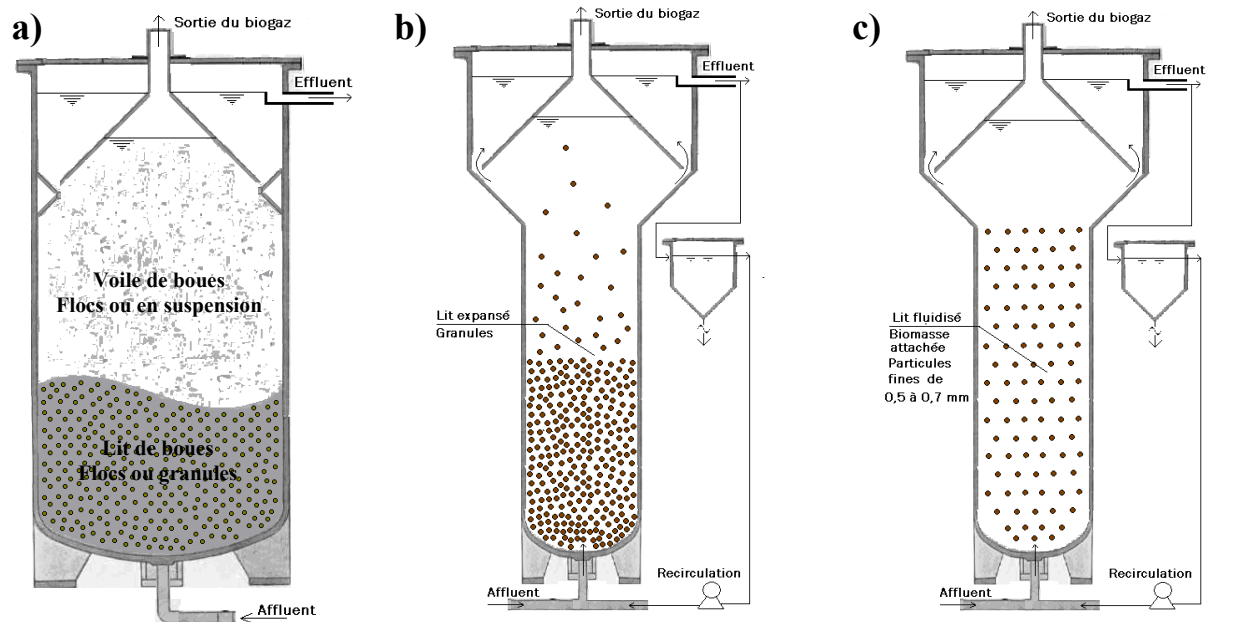


Figure 2-3. Réacteurs à taux de charge élevé: a) UASB, b) EGSB et c) lit fluidisé. (Tiré de Chernicharo, 2007).

Toutefois, l'utilisation des systèmes à taux de charge élevé sont applicables lorsque l'effluent à traiter est composé principalement de DCO soluble (Castilla *et al.*, 2000). Si le substrat à digérer comporte une grande portion de solides en suspension, des colmatages peuvent subvenir dans les biofiltres.

De plus, l'hydrolyse des solides a besoin de TRH beaucoup plus grands que ceux utilisés dans l'UASB, les lits fluidisés et l'EGSB (Castilla *et al.*, 2000). La friction entre les solides en suspension et les floes ou granules serait aussi un autre effet indésirable, puisque cela provoque une désagrégation des floes ou des granules (Zeeman et Sanders, 2001; Chernicharo, 2007; Sayed *et al.*, 1984).

Une forte teneur en matière lipidique peut modifier le poids spécifique des floes ou des granules bactériennes qui perdent ainsi leur propriété à décanter. Autrement

dit, la dégradation des lipides peut former de la mousse et celle-ci peut avoir des effets de lessivage de la biomasse par lixiviation ou wash-out bactérien (Gerardi, 2003; Sayed *et al.*, 1984).

Ainsi, pour le traitement des effluents à forte concentration de solides en suspension ou des effluents riches en matières grasses, le réacteur de type CSTR serait mieux adapté (Moletta 2008; Zeeman et Sanders, 2001). Des TRH plus longs seront alors nécessaires pour permettre l'hydrolyse des solides en suspension. La figure 2-4 montre les caractéristiques principales d'un réacteur de type CSTR.

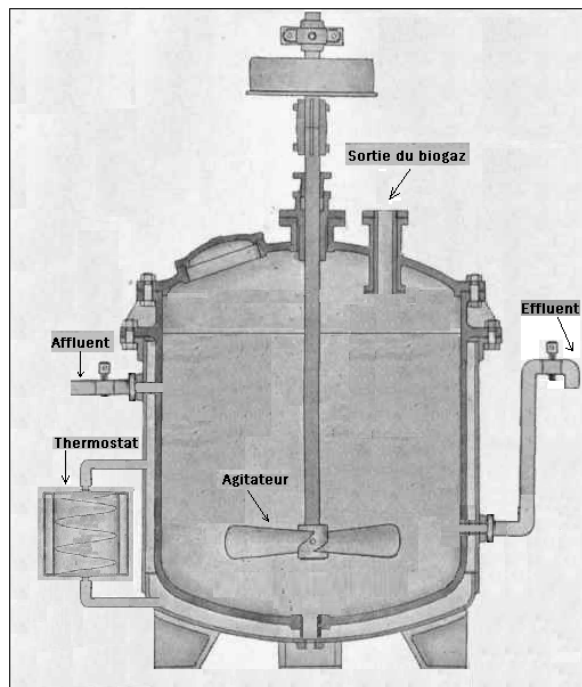


Figure 2-4. Réacteur complètement mélangé type CSTR. (Tiré de Chernicharo, 2007)

Tel que vu dans la section 2.3.3, la méthanisation comporte deux plages de pH optimal : la première pour les bactéries acidogènes et la deuxième pour les acétogènes et méthanogènes. De ce fait, la digestion anaérobie peut être divisée en deux phases. En effet, les bactéries acidogènes ont des taux de croissance plus rapides. Le développement bactérien pour chaque plage de pH peut alors être fa-

vorisé, en utilisant deux réacteurs, connectés en série, avec des TRH différents. Ce type de configuration est appelée "two-stage anaerobic digestion".

Pohland et Gosh (1971) ont été parmi les premiers à observer les avantages de la digestion anaérobie en deux phases. Leur configuration permet, pour le premier réacteur, le développement de conditions acidogènes ($\text{pH} < 6,7$) grâce à des TRH plus courts que le taux de croissance des méthanogènes, empêchant ainsi leur développement. Dans le deuxième réacteur, des TRH plus longs favorisent la croissance de bactéries acétogènes et méthanogènes.

La configuration à deux phases permettrait alors l'hydrolyse et la production d'AGV dans le 1^{er} réacteur, appelé phase d'hydrolyse, tandis que la méthanisation aurait lieu dans le 2^{ème} réacteur, appelé digesteur. Cette configuration favorise la sélection et l'enrichissement des différentes populations bactériennes, lesquelles ont des caractéristiques de croissance, physiologiques, métaboliques et nutritionnelles différentes ainsi qu'une sensibilité différente face à des environnements inhibiteurs.

Une meilleure efficacité dans la production de méthane et de l'enlèvement de la DCO, ainsi que des charges volumiques appliquées plus grandes, seraient parmi les principaux effets bénéfiques de la configuration à deux phases. Une meilleure stabilité du procédé et une réduction des micro-organismes pathogènes a aussi été observée (Demirel et Yenigün, 2002; Kim *et al.*, 2004a; Wang et Banks, 2003; Rincón *et al.*, 2009; Pohland et Gosh, 1971).

Par contre, Zeeman et Sanders (2001) et Moletta (2008) ont une opinion différente sur l'utilisation des procédés à deux-phases, surtout quand il s'agit d'effluents riches en lipides puisque ces derniers ne seraient pas dégradés sans la présence de bactéries méthanogènes hydrogénotrophes (relation syntrophique). De plus, certaines protéines ne sont pas dégradées sous des conditions acides. La configuration à deux-phases serait adéquate quand les effluents à traiter sont facilement fermentescibles et peuvent amorcer rapidement l'acidogénèse, comme c'est le cas des sucres.

D'autres configurations de réacteurs à milieu fixé utilisent le charbon actif comme support pour la biomasse, d'autres utilisent la zéolite ou la bentonite. L'avantage de ces matériaux est leur capacité d'adsorption des substances toxiques organiques (p. ex. le chloroforme, les AGLC). Une fois adsorbées, les bactéries ont plus de temps pour les dégrader et s'adapter à des niveaux de toxicité élevés. Une fois que les substances toxiques sont digérées, la capacité d'adsorption du charbon actif est rétablie (Speece, 1996; Moletta, 2008).

2.4. Inhibition et toxicité de la digestion anaérobie

Les micro-organismes anaérobies sont sensibles à la présence de certains composés chimiques organiques et inorganiques tels que les AGLC, les AGV, l'ammoniac (NH_3), le sulfure d'hydrogène (H_2S), les sels minéraux et certains composés synthétiques fabriqués par l'homme (composés xénobiotiques) tels que les pesticides, les antibiotiques, les détergents, les hydrocarbures, les composés aromatiques, les phénols, les plastifiants, les hormones ou les composés organochlorés comme le chloroforme entre autres (Batstone *et al.*, 2002; Speece, 1996; Resch *et al.*, 2006; Salminen *et al.*, 2001; Tchobanoglous *et al.*, 2003; Moletta, 2008). L'accumulation de certains composés tels que les AGV ou les AGLC, ainsi que la production de biogaz, sont des indicateurs utilisés couramment pour déceler des effets d'inhibition dans les procédés anaérobies. Parmi les AGV, la dégradation de l'acide propionique est la plus sensible aux effets d'inhibition, donc, l'accumulation de cet acide peut servir d'indicateur d'inhibition (Lokshina *et al.*, 2003; Boe *et al.*, 2010).

La présence de composés inhibiteurs dans des concentrations au-delà de la capacité d'adaptation des communautés microbiennes, se traduit par une inhibition des fonctions physiologiques des micro-organismes et de façon globale, par une diminution de la capacité de dégradation du procédé (Moletta, 2008; Speece, 1996). Certains composés sont aussi réputés être létaux pour les bactéries anaérobies quand leur concentration dépasse le seuil de toxicité.

Les termes utilisés, en digestion anaérobie, pour décrire les effets adverses des composés organiques et inorganiques sur les populations bactériennes, définis par Speece (1996) et reformulés par Batstone *et al.* (2002) sont comme suit:

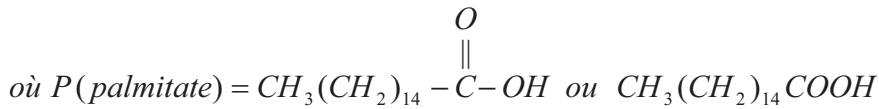
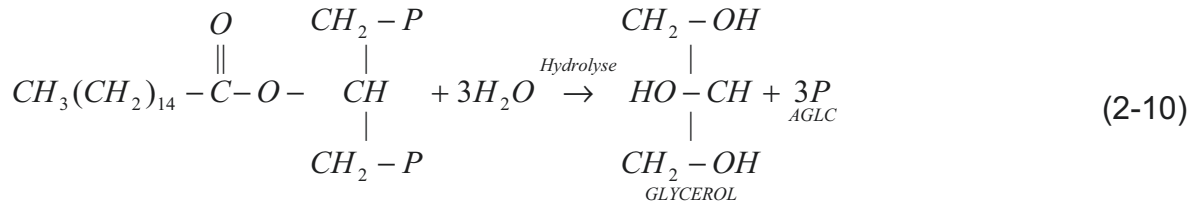
- Inhibition biocide ou bactéricide: toxicité réactive, effet adverse, létal ou non, qui affecte le métabolisme bactérien, généralement irréversible, par exemple de fortes concentrations d'AGLC, d'antibiotiques et de détergents entre autres.
- Inhibition bio-statique: toxicité non réactive, généralement réversible, par exemple l'inhibition des produits de la dégradation tels que les AGV, l'azote ammoniacal ou le sulfure d'hydrogène, le pH et tout ce qui perturbe l'homéostasie cellulaire (voir la section 2.3.3 pour une description détaillée de l'homéostasie).

Tel que montré dans la section 1.3, les résidus des abattoirs sont généralement très riches en lipides, principalement en glycérol tripalmitate, trioléate et tristéarate (Kim *et al.*, 2004b; Palatsi *et al.*, 2010; Hwu *et al.*, 1998; Salminen *et al.*, 2000). Ces résidus comportent donc, des potentiels inhibiteurs ou toxiques importants. En effet, des quantités importantes d'AGLC libres sont produites lors de l'hydrolyse des lipides.

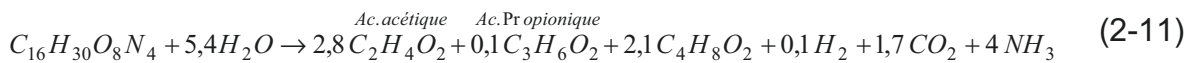
D'autre part, la dégradation des protéines et des acides aminés contenus dans ce type de substrat, causent, dans une moindre mesure, de possibles effets inhibiteurs dus à la production d'ammoniac, surtout à des pH supérieurs à 8,5. Les équations (2-10) et (2-11) montrent la dégradation stœchiométrique des lipides et des protéines.

Dégradation des lipides;

Lipide : glycérol tripalmitate



Dégradation de protéines

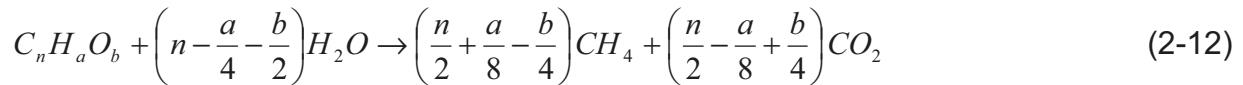


2.4.1. Inhibition et/ou toxicité des AGLC

Les relations syntrophiques entre les micro-organismes acétogènes et hydrogénotrophes, les processus de dégradation/inhibition des AGLC, et le maintien des conditions thermodynamiques favorables à la β -oxydation des acides gras (pression partielle d' H_2), font de la digestion anaérobie des résidus d'abattoirs, riches en lipides, un procédé plus complexe à comprendre et à contrôler que la digestion anaérobie des substrats riches en hydrates de carbone tels que les boues d'épuration, les déjections animales et les effluents des usines de transformation de fruits et légumes. Ceci, exige d'une part, la compréhension des processus de dégradation des lipides et d'autre part, la compréhension des phénomènes d'inhibition des AGLC sur une grande partie des communautés bactériennes.

L'un des intérêts d'utiliser des effluents riches en huiles et graisses, en digestion anaérobie, est leur teneur élevée en énergie. En effet 22 grammes d'acide stéarique et de glucose donnent 1 et 0,4 mole de CH_4 respectivement, soit une diffé-

rence de 60%, c'est-à-dire 150% plus de CH₄ pour le même poids, tel que calculé par l'équation 2-12 (Gujer et Zehnder, 1983).



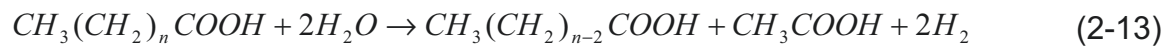
D'autre part, en plus des effets inhibiteurs et/ou toxiques des AGLC sur différentes populations bactériennes, la digestion des effluents riches en AGLC a toujours été évitée, car la flottation des boues et la perte par lavage ou lixiviation de la biomasse a lieu, lors de l'adsorption des AGLC sur la paroi cellulaire des bactéries (Rinzema *et al.*, 1993; Sousa *et al.*, 2009; Hwu *et al.*, 1998).

Le processus de dégradation anaérobie des lipides est réalisé à travers la rupture enzymatique des graisses par un groupe d'estérases appelées lipases. Cette rupture divise les lipides en deux fractions, des AGLC et du glycérol principalement. Le taux d'hydrolyse de lipides n'est pas limitant et les vitesses de dégradation sont assez élevées (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991a).

Les AGLC sont des molécules composées d'une tête hydrophile, un groupe carboxyle et une queue hydrophobe aliphatique. La longueur et le degré de saturation des queues aliphatiques peuvent varier. En général, les AGLC contiennent plus de 5 carbones.

Généralement, les AGLC sont sous leur forme ionisée quand le pH de l'environnement aqueux est neutre. Même si les effluents riches en lipides comportent une grande variété d'AGLC dans leur composition, le palmitate et l'oléate sont les AGLC saturés et insaturés les plus abondants respectivement (Kim *et al.*, 2004b; Palatsi *et al.*, 2010; Hwu *et al.*, 1998; Salminen *et al.*, 2000; Sousa *et al.*, 2009).

Suite à l'hydrolyse des huiles et graisses, la dégradation anaérobie des AGLC s'effectue via la β -oxydation dans laquelle l'hydrogène est le principal accepteur d'électrons. L'hydrogène moléculaire (H_2) est produit à travers l'oxydation de la ferrédoxine et des di-nucléotides de pyridine réduits, c'est-à-dire un transfert d'électrons aux protons H^+ . À chaque cycle de β -oxydation deux carbones sont enlevés de la chaîne de l'AGLC pour produire de l'acide acétique et de l'hydrogène. La stœchiométrie de cette réaction ainsi que le cycle de β -oxydation sont montrés à l'équation 2-13 et à la figure 2-5 respectivement (Gujer et Zehnder, 1983; Sousa *et al.*, 2009).



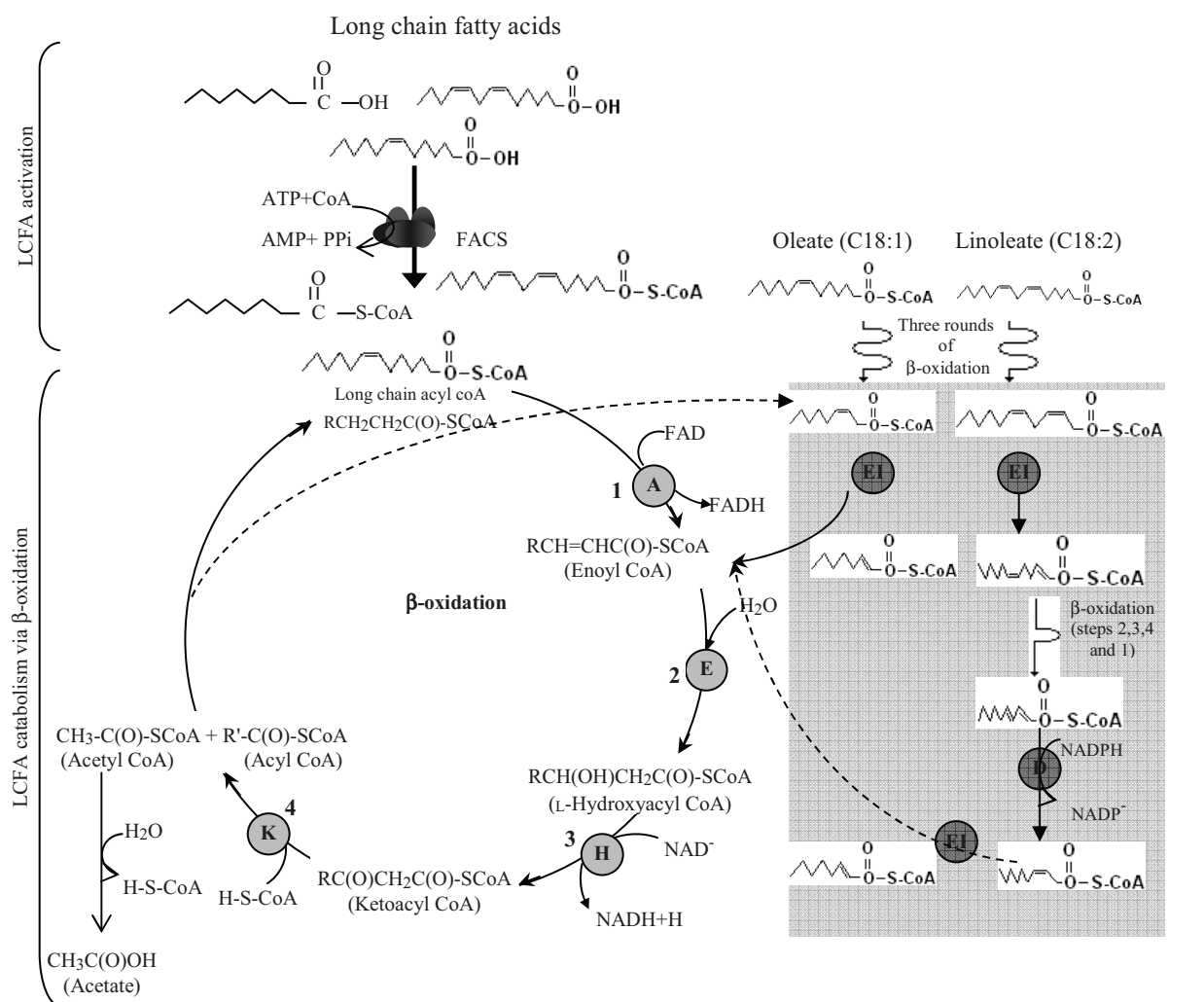


Figure 2-5. Schéma montrant le processus de la β-oxidation des AGLC. Source, Sousa et al., 2009.

À partir de la figure 2-5, on observe dans la partie gauche la β-oxidation des AGLC saturés et à droite l'hydrogénation des AGLC insaturés. Les AGLC insaturés sont d'abord hydrogénés pour ensuite rentrer au cycle de la β-oxidation.

Les AGLC peuvent être classifiés selon la nature de leurs liaisons carbone. Les AGLC qui possèdent des liaisons carbonées simples (C-C) sont appelés saturés. Les AGLC qui possèdent une ou plusieurs liaisons carbonées doubles sont appelés insaturés (C=C) avec des conformations isomères *cis* ou *trans*. Ces diffé-

rences ont des impacts tant sur leur biodégradabilité que sur leur distribution spatiale dans le milieu anaérobie.

Les AGLC insaturés ont des surfaces moléculaires supérieures aux AGLC saturés et s'entassent plus difficilement les uns sur les autres, augmentant l'effet émulsifiant. L'organisation spatiale est aussi influencée par la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Plus cette dernière est longue, plus les interactions de type van der Waals augmentent et favorisent l'attraction entre les molécules adjacentes (meilleure adsorption). La solubilité des AGLC dans l'eau est faible et diminue au fur et à mesure que la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente (Sousa *et al.*, 2009).

D'autre part, les expériences de Kim *et al.* (2004b) et Lalman et Bagley (2002) montrent que l'inhibition de l'activité méthanogène par les AGLC insaturés est plus sévère que celle par les AGLC saturés. Par exemple, Lalman et Bagley (2002) ont observé que le taux de dégradation du butyrate a été réduit de 92% et 77% en présence d'acide linoléique (C18:2) et oléique (C18:1) respectivement. Par contre, l'acide stéarique (C18:0) a provoqué une inhibition de seulement 25%.

Les méthanogènes acétotrophes ainsi que les acétogènes syntrophiques seraient aussi sensibles en présence d'acides insaturés tel que décrit par Kim *et al.* (2004b). Par contre, il semble que les bactéries méthanogènes hydrogénotrophes soient peu affectées par la présence des AGLC (Lalman et Bagley, 2002; Hanaki *et al.*, 1981).

Tel que décrit précédemment (figure 2-5), la dégradation des AGLC se réalise par β -oxydation. Cependant, différents micro-organismes sont impliqués en fonction du type d'AGLC (saturé ou insaturé). C'est au milieu des années 80 que des bactéries syntrophiques dégradant des AGLC ont commencé à être isolées. *Syntrophomonas sapovorans* a été la première bactérie identifiée capable de dégrader des AGLC saturés et insaturés en co-culture avec *Methanospirillum hungatei* (Sousa *et al.*, 2009).

Jusqu'à présent, quatorze espèces de bactéries syntrophiques capables de dégrader des AGLC ont été isolées et identifiées en cultures pures avec des bactéries hydrogénotrophes, (voir tableau 2-7; Sousa *et al.*, 2009). Parmi ces 14 espèces de bactéries, seulement *S. sapovorans*, *S. curvata*, *S. zehnderi* et *Thermosyntropha lipolytica* ont été capables de dégrader des AGLC insaturés (avec une ou deux doubles liaisons C=C; Sousa *et al.*, 2009).

Actuellement, il n'est pas certain que d'autres micro-organismes, n'appartenant pas aux familles des *Syntrophomonadaceae* ou *Syntrophaceae*, soient capables de dégrader des AGLC, mais, il est possible que des micro-organismes apparentées aux espèces *Clostridium*, *Thermotoga*, *Coprothermobacter* et *Anaerobaculum* soient impliqués dans la dégradation des AGLC.

De plus, des expériences ont démontré que les différences entre les bactéries syntrophiques utilisant des AGLC insaturés et celles utilisant des AGLC saturés ne sont pas très connues encore (Sousa *et al.*, 2009). En effet, des communautés différentes de micro-organismes se sont développées utilisant comme substrat l'oléate (C18:1) ou le palmitate (C16:0).

Tableau 2-7. Bactéries syntrophiques dégradant des AGLC en co-culture avec des hydrogénotrophes méthanogènes.

Microorganisme acéto- gène	Substrat utilisé avec l'organisme syntrophique associé										Organisme Syntrophique
	(C4:0)	(C6:0)	(C8:0)	(C10:0)	(C12:0)	(C14:0)	(C16:0)	(C18:0)	(C18:1)	(C18:2)	
<i>Syntrophomonas bryan- tii</i>	+	+	+	+	-	-	-	-	NT	NT	<i>Methanospirillum hungatei</i> <i>Desulfovibrio sp.</i> E70
<i>Syntrophomonas celli- cola</i>	+	+	+	-	-	-	NT	NT	NT	NT	<i>Methanobacterium formicicum</i> <i>Desulfovibrio sp.</i> G11
<i>Syntrophomonas curva- ta</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<i>Methanobacterium formicicum</i>
<i>Syntrophomonas erecta</i>	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	<i>Methanospirillum hungatei</i>
<i>Syntrophomonas erecta</i> <i>sporosyntropha</i>	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	<i>Methanobacterium formicicum</i>
<i>Syntrophomonas palmi- tatica</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	<i>Methanobacterium formicicum</i>
<i>Syntrophomonas sapo- navida</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	<i>Methanospirillum hungatei</i> <i>Desulfovibrio sp.</i> G11
<i>Syntrophomonas sapo- vorans</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<i>Methanospirillum hungatei</i>
<i>Syntrophomonas wolfei</i> <i>methylbutyratica</i>	+	+	+	-	-	-	-	-	NT	NT	<i>Methanobacterium formicicum</i>
<i>Syntrophomonas wolfei</i> <i>wolfei</i>	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	<i>Methanospirillum hungatei</i> <i>Desulfovibrio sp.</i> G11
<i>Syntrophomonas</i> <i>zehnderi</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<i>Methanobacterium formicicum</i>
<i>Syntrophus aciditroph- icus</i>	+	+	+	NT	NT	NT	+	+	NT	NT	<i>Methanospirillum hungatei</i> <i>Desulfovibrio sp.</i> G11
<i>Syntrophothermus</i> <i>lipocalidus</i>	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	<i>Methanobacterium thermoau- totrophicum</i>
<i>Thermosyntropha lipo- lytica</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	<i>Methanobacterium</i> souche JW/VS-M29

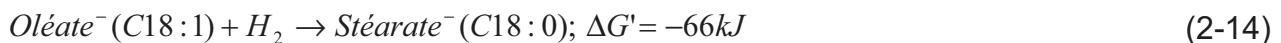
Notes: +, dégradé; -, non dégradé; ±, pauvrement dégradé, NT, non-testé. Les numéros entre parenthèses indiquent le nombre de carbones et le nombre de liaisons doubles. Acides Butyrique (C4:0); Caproïque (C6:0); Caprylique (C8:0); Caprique (C10:0); Laurique (C12:0); Myristique (C14:0); Palmitique (C16:0); Stéarique (C18:0); Oléique (C18:1); Linoléique (C18:2). Source : Sousa *et al.*, 2009.

Il semble que les AGLC insaturés soient d'abord hydrogénés ou saturés avant d'entrer dans le cycle de la β -oxydation. Autrement dit, pour que les AGLC insaturés puissent entrer dans le cycle catabolique de la β -oxydation, il faut réduire les doubles liaisons C=C en utilisant de l' H_2 . De cette façon, par exemple, l'oléate (C18:1) serait métabolisé en deux étapes, d'abord l'hydrogénation pour former le stéarate (C18:0) et ensuite la β -oxydation (équation 2-14).

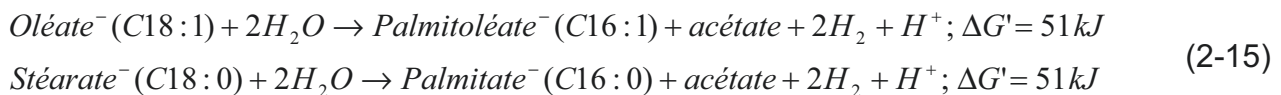
Admettant que les AGLC insaturés soient dégradés en deux étapes (saturation et β -oxydation), on ne sait pas encore si un ou plusieurs micro-organismes sont impliqués dans ces étapes. En effet, certaines bactéries syntrophiques peuvent utiliser des AGLC insaturés comme seule source de carbone et d'énergie, mais, quelques bactéries acidogènes sont capables d'hydrogéner des AGLC insaturés (Sousa *et al.*, 2009).

D'autre part, il est possible que le cycle catabolique de la β -oxydation puisse avoir lieu avant l'hydrogénation des liaisons doubles (C=C). En effet, les acides oléique (C18:1), palmitique (C16:0) et myristique (C14:0) sont des intermédiaires de la dégradation de l'acide linoléique (C18:2), mais, l'acide stéarique (C18:0) n'a pas été détecté. La thermodynamique des réactions d'hydrogénation et de β -oxydation est favorable si la pression partielle de l' H_2 est basse. Par exemple, pour une pression partielle de 1 Pa d'hydrogène, les énergies libres de Gibbs pour ces deux réactions sont telles que le montrent les équations (2-14) à (2-16) (Sousa *et al.*, 2009):

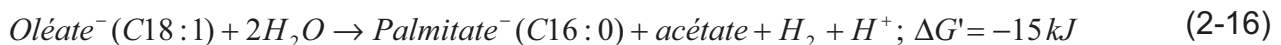
Hydrogénation :



β -Oxydation :



Hydrogénation + β -Oxydation :



La toxicité et l'inhibition des AGLC sur les bactéries méthanogènes acétotrophes et acétogènes ont été mises en évidence par plusieurs recherches. Cette toxicité serait due à l'adsorption des AGLC sur la paroi cellulaire, qui empêcherait le passage de nutriments vers la cellule (Batstone *et al.*, 2002; Angelidaki et Ahring, 1992). La perte de biomasse par flottaison et lixiviation serait aussi un effet secondaire qui provoque l'arrêt de l'activité méthanogène (Sayed *et al.*, 1984; Pereira *et al.*, 2004).

La lixiviation de la biomasse par adsorption des AGLC a été observée aussi par Hanaki *et al.* (1981) qui ont démontré que les lipides sont hydrolysés rapidement en AGLC. De cette hydrolyse, seule une petite fraction d'environ 10% se trouve sous forme de surnageant, tandis que 90% est adsorbé rapidement sur la biomasse (24 hrs). Ils mentionnent que les AGLC sont les plus proéminents des inhibiteurs de la digestion anaérobie. L'affirmation de cette inhibition a été mise en évidence lors de la chute de l'activité méthanogène suite au contact de la biomasse avec les AGLC.

Par contre, Pereira *et al.* (2004) montrent que la diminution de l'activité méthanogène suite au contact de la biomasse avec les AGLC est un effet d'ordre temporel, résultant surtout des limitations de transfert de masse. En effet, des dommages ou la mort des bactéries méthanogènes n'ont jamais été observés directement après avoir été mises en contact avec des AGLC (Sousa *et al.*, 2007; Sousa *et al.*, 2009).

Palatsi *et al.* (2010) ont observé le même phénomène de non-toxicité des AGLC où lors des tests sur l'ADN, avant et après l'ajout des AGLC, ils démontrent que les microorganismes se sont adaptés physiologiquement aux AGLC et qu'il n'y a pas eu un processus de sélectivité microbienne, autrement dit, il n'y a pas eu un changement significatif dans la composition de la communauté microbienne.

D'autre part, si les AGLC ne provoquent pas des effets toxiques, mais que l'inhibition apparente est liée à des limitations de transport cellulaire, alors, les AGLC tendent à former des nappes ou des mousses flottantes et de ce fait provoquent des problèmes de flottaison et de perte de la biomasse par lessivage ("wash-out").

Les travaux de Pereira *et al.* (2004) n'ont jamais trouvé de phénomènes de lyse bactérienne suite à une exposition aux AGLC. Pour démontrer ce qui précède, ils ont alimenté avec de H_2/CO_2 , de l'acétate, du butyrate et du propionate, des fioles de fermentation inoculées avec des boues issues de digesteurs anaérobies saturés d'AGLC. Leurs résultats démontrent que le substrat H_2/CO_2 a été métabolisé plus rapidement que les autres substrats utilisés et sans temps de latence.

Les affirmations de Pereira *et al.* (2004) sont consistantes avec celles de Lalman et Bagley (2002) et Hanaki *et al.* (1981) qui ont aussi observé que les bactéries méthanogènes hydrogénotrophes sont peu affectées par la présence des AGLC. D'ailleurs, Salminen *et al.* (2001) démontrent aussi des processus de minéralisation des AGLC suite à une surcharge en AGLC dans un réacteur batch complètement mélangé.

Etant donné que la taille des molécules H_2/CO_2 est inférieure à celles des AGV utilisés, les limitations de transport causées par les AGLC sont moins sévères, ce qui explique que la vitesse de dégradation ait été plus grande pour le substrat H_2/CO_2 . Une fois que les boues adsorbées d'AGLC étaient mises en batch, la minéralisation de ces dernières avait lieu et l'activité des méthanogènes acétotrophes augmentait. La figure 2-6 montre l'aspect de la biomasse avant et après l'ajout d'acide oléique. Les images prises par microscope électronique ont permis d'observer l'adsorption des AGLC sur la biomasse et ont aidé à déterminer l'activité bactérienne, par fluorescence, après l'ajout des AGLC (figure 2-6 a et b). En effet, la dégradation comporte une période de latence et une diminution de la capacité de dégradation des AGLC dans les boues plus chargées d'AGLC (Pereira *et al.*, 2004).

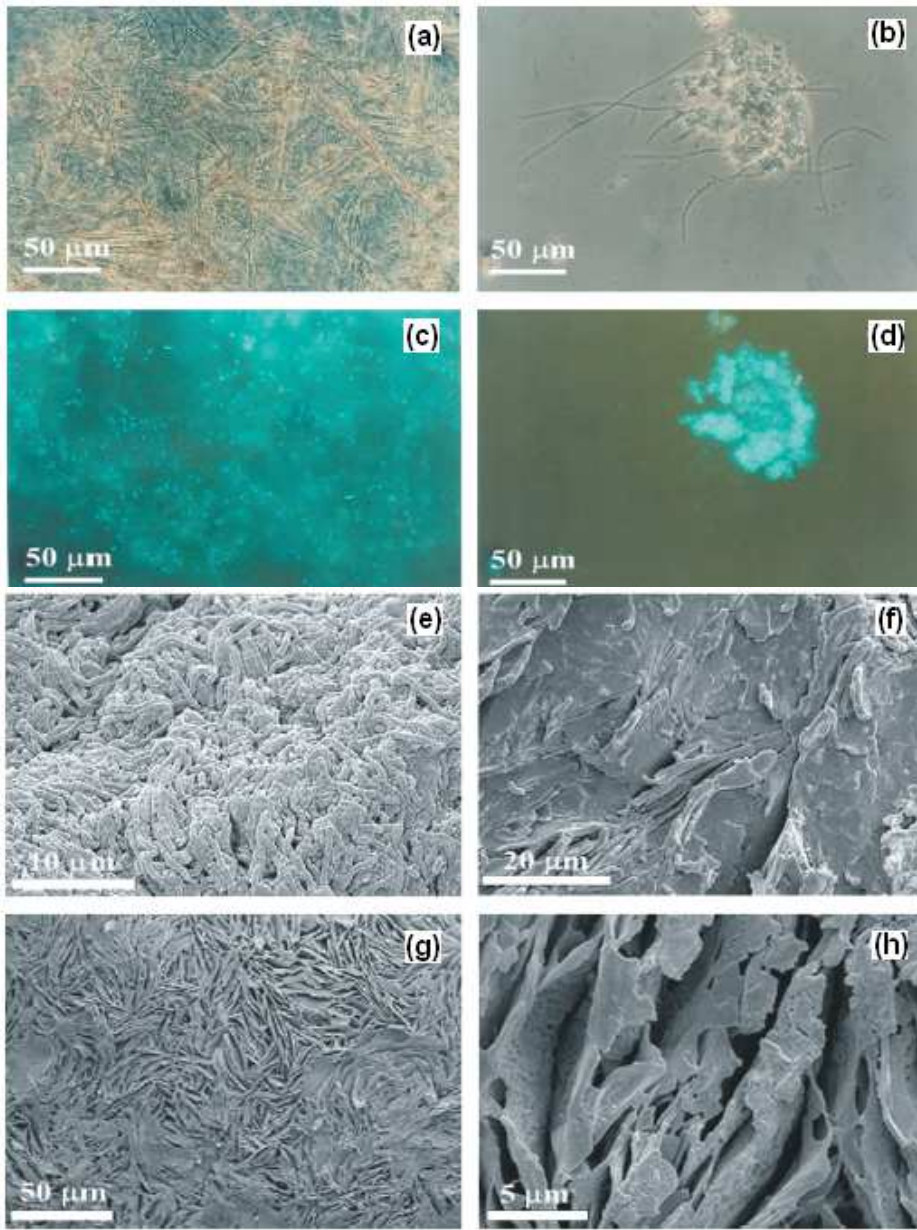


Figure 2-6. Images au microscope montrant la biomasse chargée d'acide oléique. Source: Pereira *et al.* (2004).

A partir de la figure 2-6 on note:

- * des zones blanchâtres (a, b) qui montrent la présence d'oléate et diminuent l'auto-fluorescence de la biomasse méthanogène dans (c) et (d),
- * la biomasse avant (e) et après (f) l'ajout d'acide oléique,
- * la matrice des AGLC en train de piéger les populations bactériennes dans (a), (g) et (h) et
- * la structure cristalline de cette matrice AGLC-biomasse est nettement observée dans (h).

Les résultats obtenus par Pereira *et al.* (2004), Hanaki *et al.* (1981), Salminen *et al.* (2001), démontrent que l'effet des AGLC dans la diminution de l'activité méthanogène spécifique est un phénomène réversible entre 1 et 5 gDCO_{LCFA}/gDCO_{biomasse}. Par contre, d'autres études démontrent qu'en concentrations élevées, les AGLC sont bactéricides ou exercent des effets toxiques (Angelidaki et Ahring, 1992; Batstone *et al.*, 2002).

Ainsi, quand des effluents riches en lipides doivent être digérés, il est suggéré d'utiliser une approche de dégradation séquentielle: d'abord une accumulation et une adsorption des AGLC sur la biomasse, suivie d'une période de dégradation (Salminen *et al.*, 2001; Pereira *et al.*, 2004). En effet, les techniques conventionnelles de rétention de la biomasse (tels que la granulation ou l'attachement de la biomasse) ne sont pas fonctionnelles pour la dégradation des substrats riches en lipides puisque ces dernières empêchent la formation de biofilms ou des granules et provoquent la flottaison et la lixiviation de la biomasse.

Différentes configurations de réacteurs pour le traitement des lipides ont été développées. La première propose d'utiliser un réacteur de type UASB ou CSTR où l'adsorption des lipides sur la biomasse est favorisé, ensuite la matrice AGLC-biomasse sort du réacteur par flottaison et mise dans des réacteurs en batch où

les AGLC sont transformés en biogaz (Salminen et al., 2001; Sousa et al., 2008), voir figure 2-7a.

Une autre configuration a été développée par Alves et al. (2007) avec un réacteur alimenté en continu appelé Lit Flottant de Boues Anaérobies (Inverted Anaerobic Sludge Bed, IASB). À la place d'un d'agitateur, un système de recirculation est installé du fond du réacteur vers l'affluent, ceci permet en même temps l'adsorption des lipides à la paroi cellulaire de la biomasse; la matrice AGLC-biomasse flotte donc sur le réacteur. Au fur et à mesure que la biomasse dégrade les AGLC, alors, par densité elle tombe de nouveau au fond du réacteur et le cycle recommence de nouveau, voir figure 2-7b.

D'autre part, le taux de dégradation des AGLC (via β -oxydation) devient limitant quand des effets d'inhibition sont présents ou quand les TRH sont trop courts. Par contre, si le TRH est suffisamment supérieur au TRH_{min} des bactéries acétogènes syntrophiques dégradant des AGLC, les vitesses de dégradation, par exemple, du palmitate serait 11 fois plus rapides que celles des protéines et 80 fois plus rapides que celles des hydrates de carbone (Pavlostathis et Giraldo-Gomez, 1991a). Le tableau 2-8 montre un résumé des concentrations inhibitrices pour les AGLC les plus couramment rencontrés dans les effluents riches en lipides.

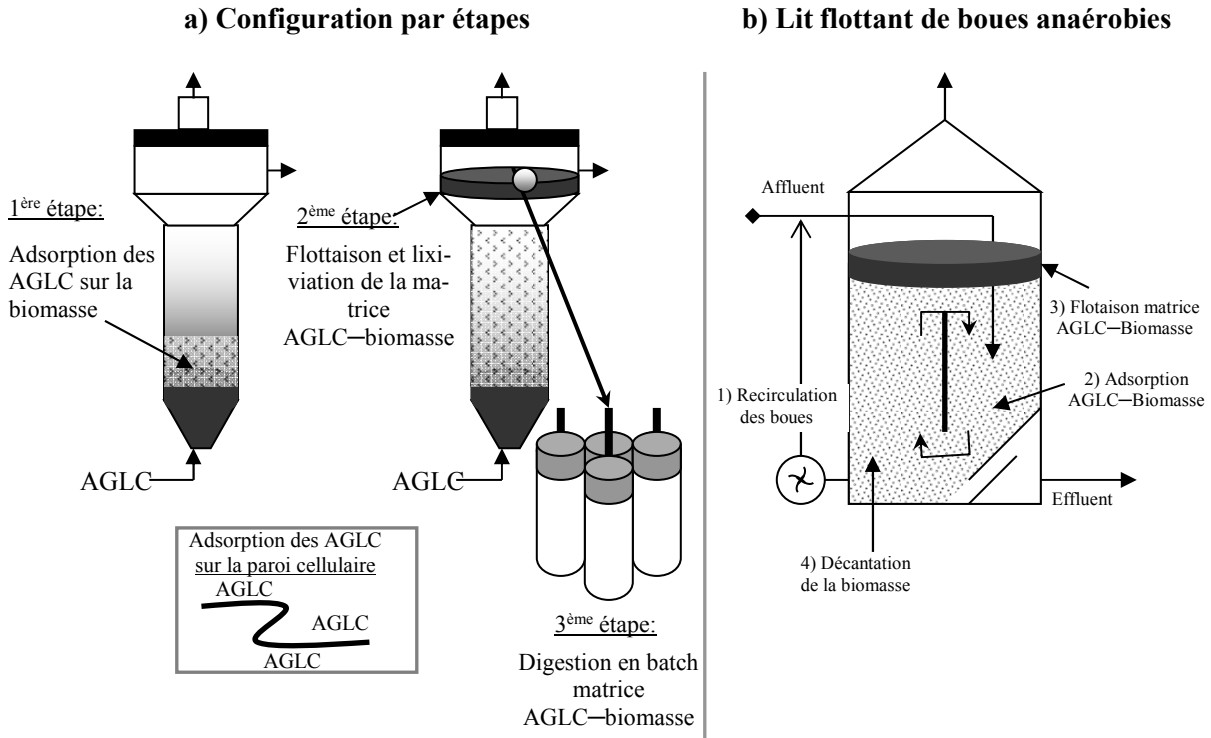


Figure 2-7. Dégradation séquentielle de lipides. Adapté de Sousa *et al.* (2008) et de Alves *et al.* (2007).

2.4.2. Inhibition due à l'ammoniac

Comme pour tous les acides et bases faibles, l'inhibition par l'azote ammoniacal, principalement à l'état libre (ammoniac: NH_3), se traduit par une perturbation de l'homéostasie cellulaire provoquant des changements du pH cellulaire. En effet, l'ammoniac se dissocie quand il traverse la membrane cellulaire par transport passif. D'autre part, cette inhibition ne serait pas biocide, autrement dit, le taux de lyse ne serait pas directement affecté par la présence d'azote ammoniacal (Batstone *et al.*, 2002).

Selon Tchobanoglous *et al.* (2003) le seuil d'inhibition de la concentration en azote serait de 100 mg/l de $\text{NH}_3\text{-N}$. Néanmoins, des concentrations plus élevées peuvent être tolérées après un long temps d'acclimatation. De fait, les travaux de Resch *et al.* (2006) ont démontré que des concentrations allant jusqu'à 1200 mg/l de $\text{NH}_3\text{-N}$

peuvent être atteintes sans observer des effets inhibiteurs, à des pH inférieurs à 8,15 sur un réacteur CSTR à 37,5°C. Cependant, le rendement de dégradation de la DCO a été réduit de 12% et les concentrations des AGV ont augmenté. Une réduction de 7,8% du rendement de production de méthane a aussi été observée.

D'autre part, Chen *et al.* (2008) et Angelidaki *et al.* (1993) mentionnent que des effets inhibiteurs, à 50% du rendement de méthane, surviennent à des concentrations de NH₃-N entre 220 et 260 mg/l pour un réacteur de type CSTR à 55°C. Nakakubo *et al.* (2008) ont quant à eux observé des effets inhibiteurs à 50% du rendement de méthane à des concentrations de 11 g/l de NH₄⁺ soit une concentration de NH₃ de 1,45 g/l sur des CSTR opérés à 51°C.

En général, pour des boues adaptées aux effluents riches en azote, des concentrations entre 3 et 4 g/l de NH₄⁺ peuvent être tolérées (Siegrist *et al.*, 2005). Les expériences de Le Bihan *et al.* (2013) démontrent, lors de la digestion de résidus de table, qu'une concentration d'azote ammoniacale de 3800 mg/l de NH₄⁺ (≈460 mg_NH₃/l; pH: 8,1) n'a pas affecté les performances d'un procédé anaérobie. En ce qui concerne l'ammoniac, NH₃, l'inhibition d'une biomasse anaérobie adaptée commence à partir de concentrations entre 0,7 et 1,1 g/l (Nielsen et Angelidaki, 2008).

Tel que montré dans l'équation 2-9, l'azote ammoniacal a un pouvoir tampon important (augmentation d'alcalinité). Généralement, le pH et la production de biogaz sont utilisés comme indicateurs principaux pour contrôler et suivre la stabilité d'un procédé anaérobie, un pH neutre indique que le procédé est stable (Boe *et al.*, 2010). Cependant, quand il y a des affluents riches en azote organique et en lipides, le contrôle, à partir du pH, d'un procédé anaérobie peut parfois être difficile. En effet, le réacteur peut contenir des concentrations inhibitrices d'acides gras et en même temps afficher un pH neutre grâce au pouvoir tampon d'un milieu alcalin riche en azote ammoniacal (Angelidaki *et al.* 1993).

Le tableau 2-8 montre un résumé des concentrations inhibitrices provoquées par l'azote et par les AGLC les plus couramment rencontrés dans les effluents riches en lipides.

Tableau 2-8. Inhibiteurs de la digestion anaérobie de résidus riches en lipides et en azote (g/l).

	Koster et Cramer, 1987	Chen <i>et al.</i> , 2008	Speece, 1996	Aguilar <i>et al.</i> , 1995	Jegana- than <i>et al.</i> , 2006	Salminen <i>et al.</i> , 2001	Hanaki <i>et al.</i> , 1981	Lalman et Bagley, 2002.	Angelidaki et Ahring, 1992	Kim <i>et al.</i> , 2004b
NH _x		I _{60-TAN} =4 à 6 I _{50-FA} = 0,22								
Propionique			I ₄₀ = 5 3 non inhibé 8 toléré	I ₂₇ = 6 I ₄₆ = 8						
Caprique	I ₅₀ = 1,0									
Laurique	I ₅₀ = 0,9									
Myristique	I ₅₀ = 1,1									
Palmitique					I ₅₀ =0,26	I ₁₀₀ =2 à 6	I ₅₀ =0,3			I ₅₀ =1,5
Stéarique						I ₁₀₀ =0,6 à 2		I ₂₅ =0,1	I ₅₀ =0,5	I ₅₀ =1,5
Oléique	I ₅₀ = 1,2					I ₁₀₀ =0,2 à 0,4	I ₇₀ =1,0 I ₅₀ =0,6	I ₈₀ =0,1	I ₅₇ =0,2	I ₅₀ =0,9
Linoléique								I ₉₂ =0,1		I ₅₀ =0,2
Observations	Batch, 30°C			Batch, 37°C	UASB, 35°C	CSTR, 31°C	Batch, 37°C	Batch, 21°C, dégradation du butyrate	Batch, 55°C	Batch, 35°C

TAN: azote ammoniacal total (NH₃+NH₄⁺ représenté comme NH₄⁺); FA: azote ammoniacal libre non-ionisé (NH₃).

2.5. Expériences de la digestion anaérobie des résidus d'abattoir

Les expériences réalisées avec la digestion anaérobie des résidus d'abattoir sont peu nombreuses, en effet, quelques cas à l'échelle réelle ont été repertoriés: (1) un digesteur localisé à Ejura (Ghana) traite les résidus issus de l'abattage de bœufs, moutons et chèvres principalement, (2) un autre à Linköping (Suède) traite des résidus d'abattoir en codigestion, et (3) en Angleterre environ sept digesteurs type CSTR traitent en co digestion des résidus d'abattoir de bovins (Aklaku et al., 2006; Ek et al., 2011; Banks et Wang, 1999).

D'autres travaux pilotes ont été réalisées notamment par Vavilin et al. (1994; 1996), Salminen et Rintala (2002a), Lokshina et al. (2003), Siegrist et al. (2005), Wang et Banks (2003), Cuetos et al. (2008), Sasaki et al. (2002). Dans ces travaux les effets inhibiteurs des AGLC et de l'azote ammoniacal sont mis en évidence. Cependant, plusieurs recherches utilisent des substances synthétiques et d'autres ont été réalisées sur un laps de temps ne permettant pas d'obtenir des conditions d'opération stables. Elles concluent donc que le milieu bactérien une fois habitué à un environnement riche en lipides est capable de supporter les effets d'inhibition des AGLC et obtenir des rendements énergétiques importants (Cuetos et al., 2008; Resch et al., 2006). Ces conclusions diffèrent des recommandations de Salminen et Rintala (2002a) et de Lokshina et al. (2003), ainsi que celles de Lalman et Bagley (2002) lesquelles prônent l'utilisation des TRH longs (TRH>50j) et des COV faibles (COV<1 g_{STV}/l.j).

Il existe aussi peu d'information concernant les indicateurs d'inhibition d'un procédé anaérobie dégradant des résidus d'abattoir. Également, peu d'information est disponibles sur la façon dont ces indicateurs évoluent au fil du temps lorsqu'un réacteur est en train de subir des inhibitions. Par exemple, les travaux de Lalman et Bagley (2002) utilisent l'accumulation de l'acide butyrique comme indicateur d'inhibition provoqué par les AGLC. D'autre part, Batstone et al. (2002) et Boe et al. (2010) recommandent d'utiliser le pH et de surveiller l'accumulation des AGV tels

que l'acide propionique et acétique. Cependant, aucune étude n'utilise l'évolution des concentrations des AGLC comme indicateur d'inhibition.

D'autre part, Il faut tenir compte, lors de la digestion des résidus d'abattoir, que la présence d'azote ammoniacal en fortes concentrations provoque un effet tampon important. Donc, quand il s'agit des effets d'inhibition provoqués par des acides gras, l'utilisation du pH, comme indicateur d'inhibition, peut devenir trompeuse. Par exemple, Le Bihan (2006) a observé un pH supérieur à 7, tandis que la concentration des AGV s'élevaient à plus 2000 mg/l et ce pour un réacteur traitant des résidus d'abattoirs.

Le peu d'information concernant les caractéristiques des résidus d'abattoir de veaux de lait, les conditions d'opération favorables pour la dégradation de ces résidus et l'utilisation des indicateurs d'inhibition lors de leur digestion, incite à orienter le présent projet vers ces voies de recherche.

2.6. Modélisation

La modélisation des procédés biologiques est un outil efficace qui permet de mieux comprendre les phénomènes biochimiques et physico-chimiques. Le but principal est donc de prédire le comportement d'un bioprocédé. En plus de la prédiction, la modélisation permet aussi d'étudier les impacts que certains paramètres exercent sur la performance des bioréacteurs.

Concernant la digestion anaérobie de résidus d'abattoir, l'utilisation d'un modèle adapté aux caractéristiques de ces résidus s'avère un outil précieux pour le dimensionnement et le contrôle efficaces de ce type de bioprocédés. La quête bibliographique parmi les modèles existants est présentée dans cette section.

La modélisation de la digestion anaérobie a commencé vers la fin des années soixante avec le travail d'Andrews (1969). Les premiers modèles étaient relativement simples et l'approche principale de modélisation était l'étape limitante de di-

gestion ("bottleneck"), de ce fait, les étapes qui avaient les cinétiques de réaction les plus lentes, contrôlaient le taux global de digestion, comme par exemple, la méthanogénèse ou l'hydrolyse de particules.

Depuis, il y a eu plus de 1600 publications sur la modélisation de la digestion anaérobie. De ce volume publié presque 75% a été réalisé récemment (Batstone *et al.*, 2006; Donoso-Bravo, 2011), tel que montré à la figure 2-8.

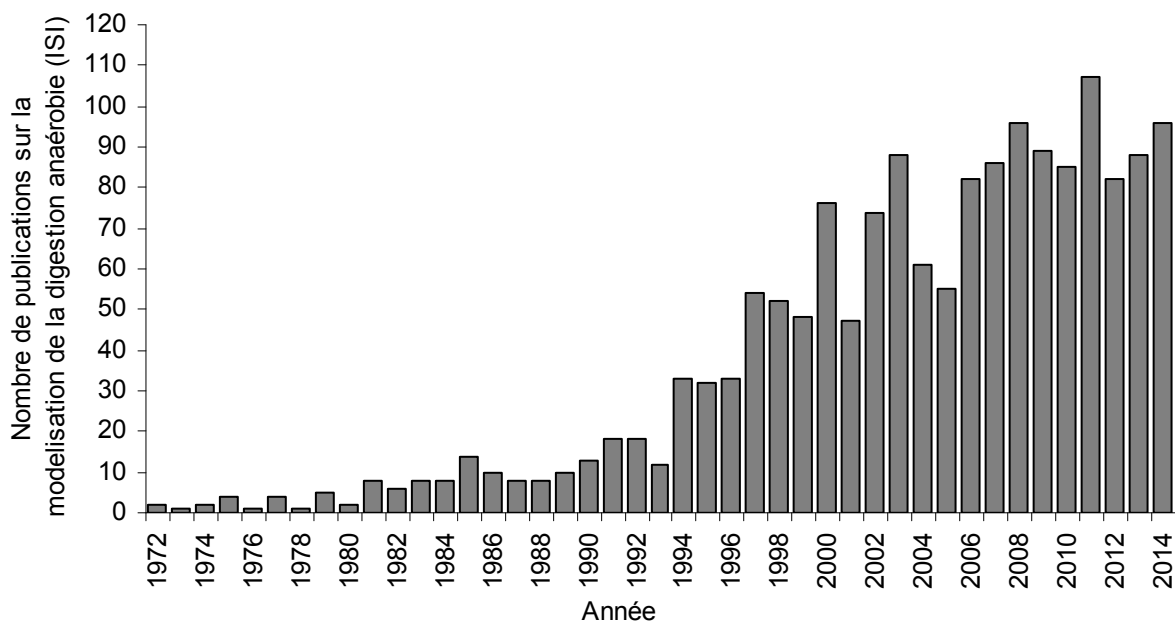


Figure 2-8. Evolution des publications de l'ISI sur la modélisation de la digestion anaérobie pendant les 30 dernières années (adapté de Batstone *et al.*, 2006).

Des modèles mathématiques ont été développés pour contrôler, prédire, optimiser et mieux comprendre le comportement de la digestion anaérobie. Cependant, la plus grande partie de ces modèles est utilisée pour la digestion de boues d'épuration, de fumiers et de lixiviats de résidus solides municipaux (Tomei *et al.*, 2009; Gavala *et al.*, 2003).

Un survol des modèles développés entre 1969 et 1991 a été réalisé par Desjardins et Lessard (1992). Cette étude décrit de modèles simples à une ou deux étapes; fermentation acide et méthanogénèse hétérotrophe et des modèles plus complexes de jusqu'à quatre étapes; hydrolyse, acidogénèse, acétogénèse et méthanogénèse. Depuis, les modèles ont été développées et adaptés pour simuler la digestion des substrats spécifiques (boues d'épuration, lisier, résidus agroindustriels).

Le développement des modèles a ainsi évolué au fil du temps. Une deuxième génération a pris alors en compte la concentration des AGV en incorporant les étapes d'acétogénèse et méthanogénèse (Desjardins et Lessard, 1992). La pression partielle d'hydrogène a alors été utilisée comme agent régulateur des réactions acétogènes. À ce moment là, on tient compte des différents groupes bactériens pour la méthanogénèse hydrogénotrophe et acétotrophe (Mosey, 1983).

Ensuite, en fonction des comportements microbiologiques, face à des environnements hostiles, d'autres modèles ont ajouté d'autres processus de dégradation ainsi que des nouvelles populations bactériennes. Ces modèles utilisent des cinétiques plus détaillées, des effets d'inhibition et des substrats plus complexes (Gujer et Zendher, 1983; Siegrist et al., 1993; Angelidaki et al., 1999; Vavilin et al., 1994; Lokshina et al., 2003).

2.6.1. Modèles utilisés pour la digestion de boues

Parmi les modèles développées pour la digestion des boues d'épuration, le modèle de Siegrist et al., (1993, 2002) peut être considéré comme l'un des plus complets et a été utilisé à l'échelle pilote avec des variations dans la charge organique ainsi que dans des digesteurs pleine échelle traitant des mélanges de boues primaires, secondaires et tertiaires. Le modèle adapte les étapes de digestion proposées par Gujer et Zenhder (1983), ces étapes sont montrées à la figure 2-9.

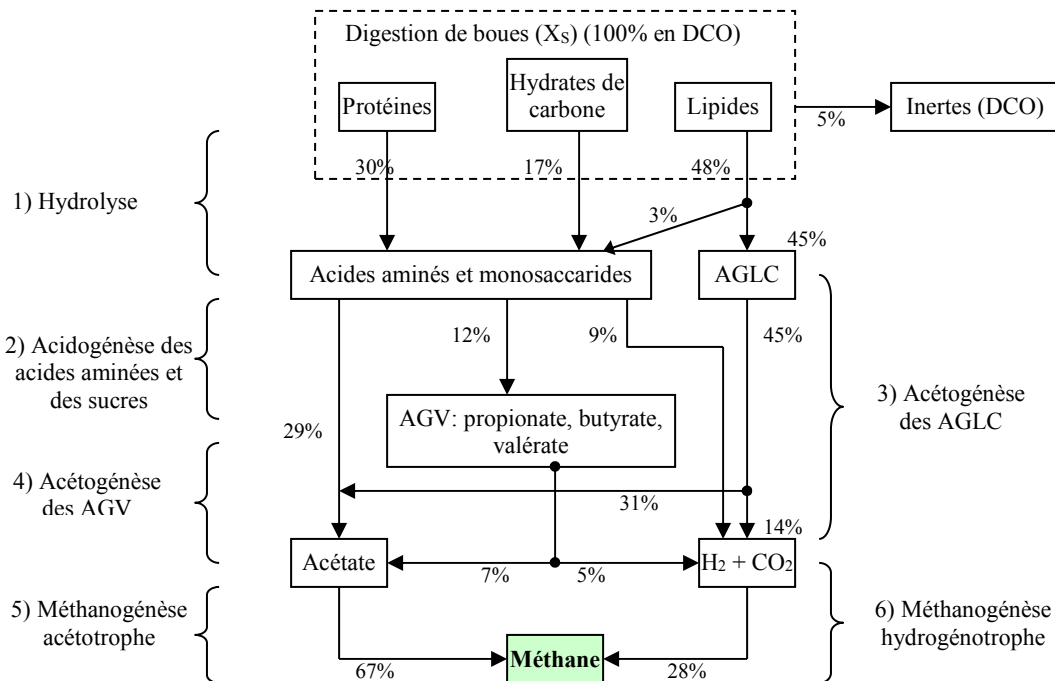


Figure 2-9. Modèle métabolique proposé par Siegrist *et al.* (2002).

Le modèle permet ainsi de simuler de façon dynamique un réacteur CSTR avec six processus métaboliques de dégradation:

- hydrolyse des particules
- acidogénèse d'acides aminés et de sucres;
- oxydation des AGLC,
- oxydation des AGV (le modèle considère un seul AGV, l'acide propionique)
- méthanisation à partir de l'acide acétique
- méthanisation à partir de l'hydrogène (H₂) et du CO₂.

Le modèle de Siegrist *et al.* (2002), propose des inhibitions non-compétitives qui vont affecter principalement les processus d'acidification, de dégradation des AGLC, des AGV et de l'acide acétique, tel que présenté au tableau 2-9.

Tableau 2-9. Fonctions d'inhibition proposées dans le modèle de Siegrist *et al.* (2002).

Équation	Agent inhibiteur	Processus affecté
$I_{ac,j} = \frac{K_{I,ac,j}}{K_{I,ac,j} + S_{ac}}$	Acide acétique	Acétogénèse des AGL et de l'acide propionique
$I_{H_2,j} = \frac{K_{I,H_2,j}}{K_{I,H_2,j} + S_{H_2}}$	Hydrogène	Acétogénèse des AGLC et des AGV
$I_{NH_3,j} = \frac{K_{I,NH_3,j}}{K_{I,NH_3,j} + S_{NH_3}}$	Ammoniac	Acétogénèse des AGV et méthanogénèse acétotrophe
$I_{pH,j} = \frac{K_{I,pH,j}}{K_{I,pH,j} + S_{pH}}$	pH	Acidogénèse, acétogénèse des AGV et méthanogénèse

D'autres modèles appliqués pour la digestion des boues sont apparus récemment, notamment le modèle UCTADM1 (Sötteman *et al.*, 2005a et 2005b). L'UCTADM1 est un modèle simplifié où le glucose serait le seul produit d'hydrolyse du substrat d'alimentation. Le substrat d'alimentation, lui aussi aurait une seule formulation chimique. Selon la pression partielle d'hydrogène, les produits de la dégradation du glucose sont l'acide propionique, acétique et l'hydrogène. Les simulations de ce modèle ont donné des résultats similaires aux résultats expérimentaux.

2.6.2. Modèles utilisés pour la digestion des déjections animales

Plusieurs modèles ont été développés pour prédire le comportement de la digestion anaérobie des fumiers et des lisiers (Angelidaki *et al.*, 1999; Mynt *et al.*, 2007; Simeonov *et al.*, 1996; Chen et Hasimoto., 1978; Hill *et al.*, 1983; Hill, 1985; Hill, 1982). Ces substrats sont riches en azote ammoniacal et donc les modèles sont adaptés pour tenir compte de l'inhibition provoquée par ce composé.

Les procédés alimentés avec des résidus riches en azote montrent un effet d'auto-régulation du pH et une capacité tampon pour supporter des composés non-

ionisées (NH_3 et acides gras). En effet, quand la concentration d'ammoniac excède le seuil d'inhibition, alors les acides organiques s'accumulent dans les digesteurs; ensuite, le pH diminue, ceci provoque alors une diminution de la concentration de NH_3 . Ce phénomène aide, dans une certaine mesure (concentrations des AGV et de NH_x), à auto-stabiliser le procédé.

Le premier modèle qui tient compte du mécanisme autorégulateur du pH a été développé par Angelidaki et al. (1993). Le modèle a été utilisé pour simuler des réacteurs CSTR en laboratoire et à plein échelle en utilisant principalement le fumier de bovins comme substrat d'alimentation. Plus tard, ce modèle a été modifié (Angelidaki et al., 1999) pour tenir compte de la dégradation des protéines et des lipides. La figure 2-10 montre les étapes de dégradation proposées par ce modèle.

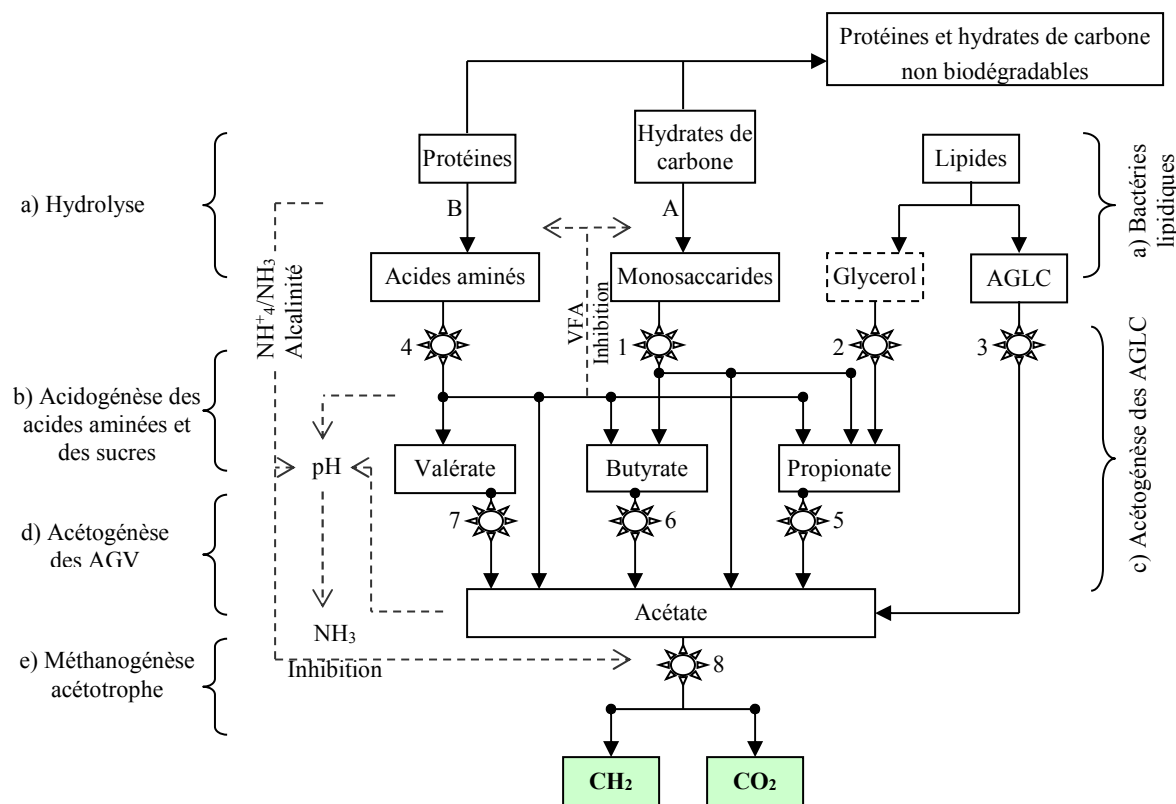


Figure 2-10. Modèle métabolique proposé par Angelidaki et al. (1999).

Il est possible constater que la dégradation métabolique, décrite à la figure 2-10, n'intègre pas le processus de méthanogénèse hydrogénotrophe. En effet, selon les auteurs, la cinétique de l'hydrogène est très rapide et insensible si on la compare aux autres processus. Lors des simulations, le rôle de régulation, la production et la consommation d' H_2 n'étaient pas pertinents pour ce type de substrats.

À partir de la figure 2-10, le modèle propose presque les mêmes processus de dégradation que le modèle présenté à la figure 2-9. D'autre part, la figure 2-10 montre, numérotée de 1 à 8, les populations bactériennes spécialisées pour la dégradation de chaque substance:

- (A) hydrolyse des hydrates de carbone,
- (B) hydrolyse des hydrates de protéines,
- (1) bactéries acidogènes du glucose
- (2) bactéries lipolytiques,
- (3) bactéries acétogènes des AGLC,
- (4) bactéries acidogènes des acides aminés,
- (5) bactéries acétogènes du propionate,
- (6) bactéries acétogènes du butyrate,
- (7) bactéries acétogènes du valérate,
- (8) bactéries méthanogènes acétotrophes.

Le modèle tient compte aussi des effets d'inhibition des différents sous produits métaboliques, mais à la différence de celui proposé par Siegrist et al., (2002), les inhibitions provoquées par les AGLC et l'acétate sont de type Haldane tel que le montre le tableau 2-10.

Tableau 2-10. Fonctions d'inhibition du modèle de Angelidaki *et al.* (1999).

Processus	Composé inhibiteur	Type d'inhibition
Hydrolyse des hydrates de carbone et des protéines	AGV totaux	Non-compétitive
Acidogénèse du glucose	AGLC	Non-compétitive
Hydrolyse des lipides	AGLC	Non-compétitive
Acétogénèse des AGLC	AGLC	Haldane
Acétogénèse des AGV	AGLC Acétate	Non-compétitive Haldane
Méthanogénèse	AGLC NH ₃	Non-compétitive Non-compétitive

2.6.3. Modèles utilisés pour la digestion d'effluents agroindustriels

Les modèles utilisés pour des substrats riches en hydrates de carbone comme les mélasses et les effluents de distilleries sont surtout inspirés des travaux de Mosey (1983). À partir du glucose, ces modèles utilisent principalement les mécanismes régulateurs de l'hydrogène (H₂) pour déterminer la formation des AGV (Costello *et al.*, 1991a; Costello *et al.*, 1991b; Tartakovsky *et al.*, 2002).

L'hypothèse principale de ces modèles est la formation des acides propionique, butyrique et acétique en fonction de la disponibilité d'hydrogène. Ainsi, la concentration de la molécule qui transporte l'hydrogène, nicotinamide adénine dinucléotide sous forme réduite et/ou oxydée (NADH, NAD⁺), exerce le contrôle du taux de consommation et du mélange des AGV formés. Le ratio NADH/NAD⁺ est donc fonction de la pression partielle de l'hydrogène (H₂).

À la différence du modèle de Mosey (1983), le modèle de Costello *et al.* (1991a) considère que l'acide lactique est aussi un sous produit important de la dégradation anaérobie du glucose. Tel que le montre la figure 2-11, ce modèle considère cinq groupes de bactéries et la différence principale par rapport au modèle de Mosey est la dégradation du glucose en acides butyrique, acétique et lactique. Ces

étapes sont toutes contrôlées par l'hydrogène à travers des réactions d'oxydo réduction du NAD^+ .

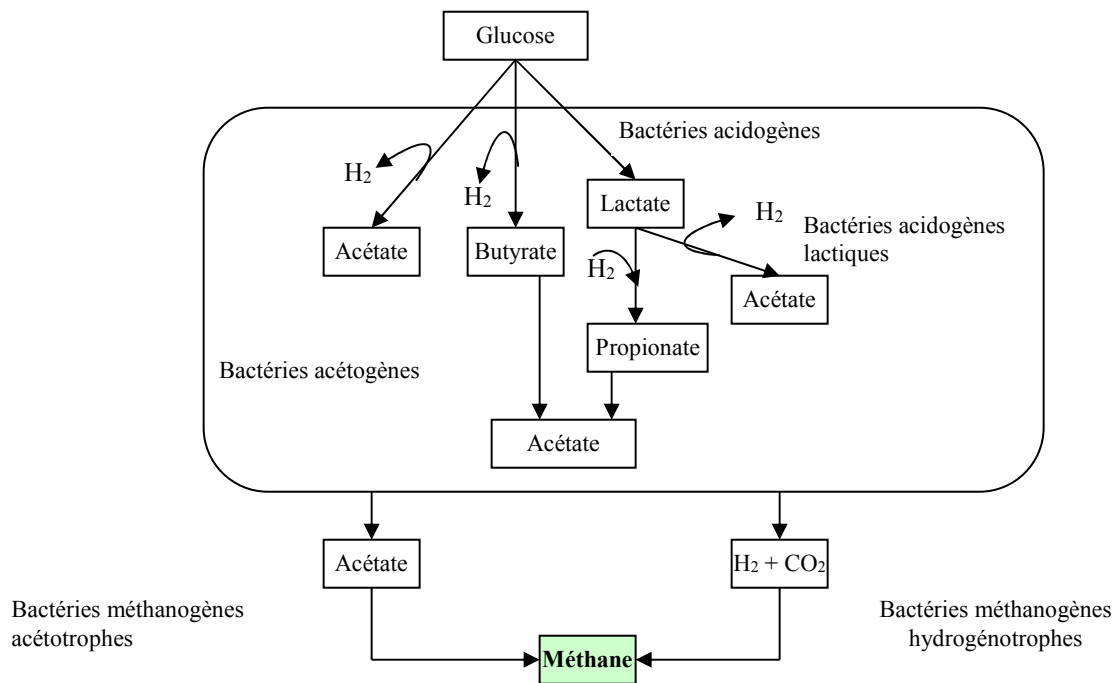


Figure 2-11. Modèle métabolique proposé par Costello *et al.* (1991a).

À partir de la figure 2-11, il est possible de constater qu'il y a seulement cinq processus métaboliques. Concernant l'inhibition, le modèle utilise une inhibition non-compétitive provoquée par l'hydrogène (H_2). Les différents produits de dégradation sont contrôlés par la concentration de l'hydrogène (H_2) tel que présenté au tableau 2-11.

Tableau 2-11. Inhibition et régulation de l'hydrogène Costello *et al.* (1991a).

Processus	Inhibiteur	Régulation des produits de la dégradation			
		Propionate	Butyrate	Acétate	Lactate
Acidogénèse du glucose	$\frac{1}{1 + zn}$	NA	$\frac{zn}{(1 + zn)^2}$	$\frac{1}{(1 + zn)^2}$	$\frac{zn}{(1 + zn)}$
Acidogénèse du lactate	$\frac{1}{1 + zn}$	$\frac{zn}{(1 + zn)}$	NA	$\frac{1}{1 + zn}$	NA
Acétogénèse du propionate	$\frac{1}{1 + zn}$				
Acétogénèse du butyrate	$\frac{1}{1 + zn}$				

Notes: non-applicable (NA); $zn = 2000 \times p_{H_2}$ (p_{H_2} : pression partielle d'hydrogène et atm).

D'autres facteurs d'inhibition sont aussi pris en compte dans le modèle de Costello *et al.* (1991a), une fonction d'inhibition empirique non-compétitive provoquée par le pH, une autre fonction d'inhibition compétitive provoquée par l'acide acétique sur les acétogènes et une inhibition non-compétitive provoquée par les AGV sur les acidogènes.

Costello *et al.* (1991b) ont utilisé le modèle pour simuler trois études de cas. Différents substrats ont donc été utilisés dans ces trois simulations: mélasses, mélanges d'amidon et de mélasses et charges ponctuelles de sucre. Le modèle a simulé assez bien les différentes concentrations d'AGV pour le procédé utilisant la mélasse comme substrat d'alimentation.

D'autre part, le modèle de Costello *et al.* (1991a) a été utilisé par Keller *et al.* (1993) pour simuler un procédé bi-phasique de digestion de mélasses sous différentes charges organiques. Ils ont inclus une cinétique physico-chimique pour estimer le pH pendant le temps. Leurs simulations prédisent de façon adéquate le pH, la concentration des AGV à l'effluent et la production et la qualité du biogaz.

2.6.4. Modèles utilisés pour la digestion de substrats complexes: résidus d'abattoirs.

Parmi les modèles repérés, l'un des plus utilisés pour la digestion de résidus d'abattoir est celui développé par Vavilin et al. (1994). Leur modèle appelé "METHANE" comportait originellement trois étapes: (hydrolyse-acidogénèse-méthanogénèse). Plus tard, "Méthane" a été modifié par Salminen *et al.* (2000) et Lokshina *et al.* (2003).

La nouvelle version du modèle METHANE comporte quatre étapes métaboliques et huit processus de dégradation. Ce modèle a été utilisé pour modéliser et simuler la digestion anaérobie de résidus riches en lipides et en protéines. Le modèle est structuré en quatre étapes: hydrolyse, fermentation acide, acétogénèse et méthanogénèse. La figure 2-12 montre le modèle métabolique proposé par cette dernière version de "METHANE".

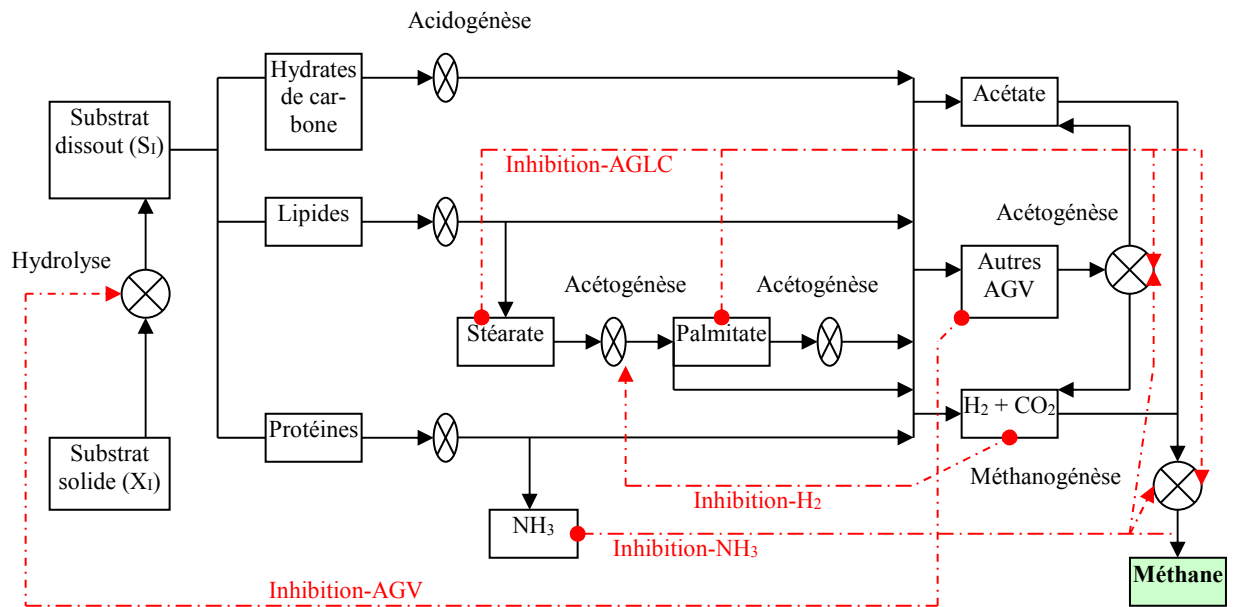


Figure 2-12. Modèle métabolique proposé par Lokshina *et al.* (2003): METHANE.

À partir de la figure 2-12, on observe que le modèle comporte deux processus qui n'apparaissent pas dans les modèles décrits auparavant; deux substrats solubles;

le stéarate et le palmitate et deux différents groupes bactériens pour les dégrader. Ces nouveaux substrats proviennent de l'hydrolyse des lipides.

Une cinétique de premier ordre a été utilisée pour représenter l'hydrolyse du substrat particulier et une fonction d'inhibition due aux AGV est appliquée, tel que le montre la figure 2-12. L'affinité au substrat a été simulée utilisant une fonction de type Monod pour les bactéries acidogènes, acétogènes et acétotrophes. En ce qui concerne les hydrogénotrophes, deux fonctions de Monod ont été utilisées, la première pour représenter l'affinité à l'hydrogène et la deuxième pour le dioxyde de carbone.

Une fonction d'inhibition non-compétitive, décrite dans Salminen *et al.* (2000), est utilisée pour décrire les effets inhibiteurs dus aux AGV, à l'ammoniac (NH₃) et aux AGLC. Elle utilise les concentrations de ces composés à l'état non-ionisé, comme le montre l'équation (2-17).

$$I_i = \left[1 + \left(\frac{S_I}{K_{I,99\%}} \right) \left(\ln(99) \left[\ln \left(\frac{K_{I,99\%}}{K_{I,50\%}} \right) \right]^{-1} \right) \right]^{-1} \quad (2-17)$$

où S_I est la concentration de l'agent inhibiteur (non-ionisé), $K_{I,50\%}$ et $K_{I,99\%}$ sont les constantes de l'inhibition pour lesquelles le taux de dégradation du procédé diminue de 2 et 100 fois respectivement ($I_{50\%}=1/2$; $I_{99\%}=1/100$).

L'inhibition thermodynamique due à la concentration de l'hydrogène est représentée par la fonction de l'équation (2-18):

$$I_{H_2} = \frac{1}{1 + (P_{H_2} / K_{I,H_2})^4} \quad (2-18)$$

où, P_{H_2} est la pression partielle d'hydrogène (bar) et K_{I,H_2} est la constante d'inhibition due à l' H_2 . Les auteurs ont augmenté à la quatrième puissance pour tenir compte de la grande variabilité de la concentration du H_2 . Cela permet de rendre le modèle plus sensible quand H_2 dépasse le seuil d'inhibition d'environ 1×10^{-4} bar (Resch *et al.*, 2006).

Le modèle METHANE a été utilisé pour prédire le comportement de la digestion anaérobie de résidus d'abattoir de volailles (Salminen *et al.*, 2000; Lokshina *et al.*, 2003). Selon leurs déterminations expérimentales, les résidus d'abattoir de volaille seraient composés de 50% de protéines, 31% de lipides et 19% d'hydrates de carbone. Leurs résultats des simulations sont très proches des résultats expérimentaux.

D'autres modèles ont été aussi développés pour la digestion des effluents complexes. Par exemple, Batstone *et al.* (2000a, 2000b) ont développé un modèle structuré à quatre étapes qui comprend dix groupes bactériens et inclut des réactions physico-chimiques pour déterminer le pH et le transfert de gaz. L'inhibition est contrôlée principalement par la pression partielle de l' H_2 et le pH. Tel que proposé par Mosey (1983), la dégradation du glucose est régulée par la concentration de H_2 . Les AGLC ne sont pas considérés comme inhibiteurs. Le modèle a été validé en utilisant des expériences d'un procédé traitant les eaux usées d'un abattoir de porcs; les simulations ont été adéquates.

2.6.5. Le modèle ADM1

Au fil du temps, plusieurs modèles pour décrire la digestion anaérobie ont été développés. Tel que présenté, la plupart du temps, ces modèles ont été construits pour répondre à de besoins spécifiques et presque toujours liées au type de substrat à dégrader.

Dans un effort pour homologuer les modèles existants, l'Association Internationale de l'Eau (IWA) a établi en 1997 un groupe de travail formé par des experts de partout dans le monde. La tâche de ce groupe de travail a été de développer un modèle générique qui puisse servir de plateforme de modélisation pour différentes applications. Ainsi, l'IWA a fait la présentation officiel de l'Anaerobic Digestion Model 1, en septembre 2001 (ADM1; Batstone *et al.*, 2002). Cette plateforme était ainsi attendue comme une suite des modèles ASM.

L'ADM1 tient compte de 5 étapes de digestion. La nouveauté consiste en l'introduction de la 1^{ère} étape qui modélise la désintégration du substrat particulaire transformé en protéines, lipides et hydrates de carbone particuliers. La figure 2-13 montre les étapes métaboliques proposées par l'ADM1.

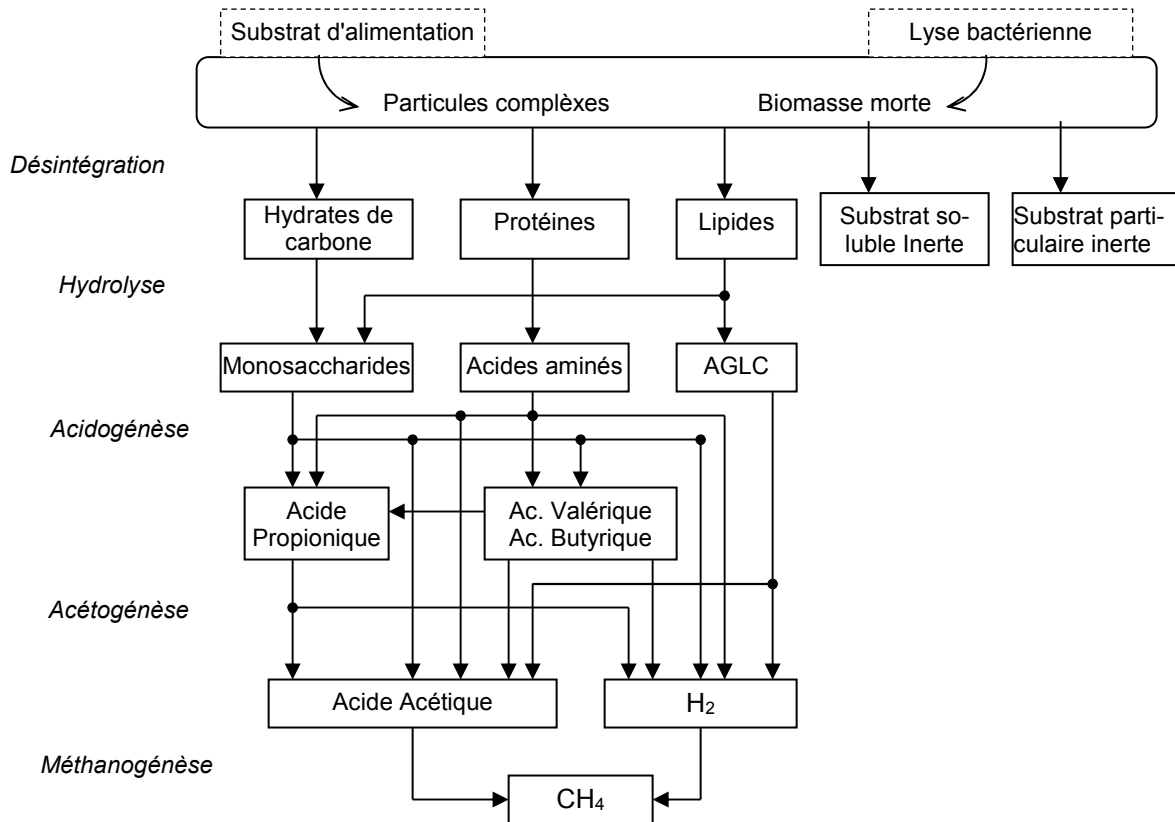


Figure 2-13. Modèle métabolique proposé par l'ADM1 (Batstone *et al.*, 2002).

L'ADM1 est un modèle mathématique structuré, ayant comme unité commune la DCO pour quantifier le substrat à digérer, les produits de la digestion et la biomasse. Le modèle décrit le processus de digestion anaérobie utilisant comme référence un réacteur CSTR alimenté en continu. Les transformations biochimiques incluses dans l'ADM1 sont:

- la désintégration de particules (matériaux composés),
- l'hydrolyse de la DCO particulaire (protéines, lipides et hydrates de carbone),
- 19 processus de dégradation et de lyse bactérienne et
- 24 composantes, sous forme de particules (matériaux composites, hydrates de carbone, protéines, lipides, inertes et 7 groupes bactériens) et sous forme soluble (monosaccharides, acides aminés, AGLC, valérate, butyrate,

propionate, acétate, hydrogène, méthane, carbone inorganique, azote inorganique et inertes solubles).

Les étapes décrites par la figure 2-13 sont représentées dans une matrice de Petersen par des coefficients stœchiométriques et des taux cinétiques de dégradation de premier ordre et de type Monod. D'autre part, les processus physico-chimiques de production, consommation et de transfert des composés gazeux (CH₄, CO₂ et H₂) pour tenir compte de la production du biogaz, sont également inclus dans le modèle ADM1.

Le pH, le NH₃ et l'hydrogène sont utilisés comme des indicateurs d'inhibition, mais grâce à la versatilité du modèle, d'autres fonctions d'inhibition peuvent y être ajoutées. Les fonctions d'inhibition proposées sont montrées au tableau 2-12.

Tableau 2-12. Fonctions d'inhibition du modèle ADM1 (Batstone *et al.*, 2002).

Fonction d'inhibition	Equation	Inhibiteurs	Processus inhibé
Non-compétitive	$I = \frac{K_I}{K_I + S_I}$	NH ₃ et H ₂	Acétogénèse (H ₂), méthanogénèse acétotrophe (NH ₃).
Empirique	$I = \frac{1 + 2 \times 10^{0,5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{0,5(pH - pH_{UL})} + 10^{0,5(pH_{LL} - pH)}}$	pH	Tous les processus
Compétitive par un autre substrat	$I = \frac{S}{S + S_I}$	Valérate et Butyrate	Acétogénèse du valérate et du butyrate (C5 et C4)
Substrat secondaire limitant	$I_{IN,LIM} = \frac{S_{I,IN}}{K_{I,IN,LIM} + S_{I,IN}}$	NH _{TOT} ~0	Tous les processus

L'ADM1 ne doit pas être perçu comme un modèle capable de prédire n'importe quelle condition, au contraire, c'est une plateforme dans laquelle une panoplie d'applications spécifiques peuvent être développées et adaptées. Ainsi, cette plateforme ne décrit pas tous les mécanismes de la digestion anaérobie. Par contre, cet outil permet d'obtenir des prédictions avec un niveau de précision acceptable.

Applications du modèle ADM1:

Les applications de l'ADM1 ont été assez diverses pendant ces dernières années. On peut citer, parmi les applications principales, l'utilisation de l'ADM1 pour la digestion de boues, de lisiers et de résidus agricoles et agroindustriels tels que des effluents d'usines d'huile d'olive. L'ADM1 a été utilisé pour la modélisation de digesteurs mélangés, la modélisation à paramètres distribués pour des réacteurs de type piston, notamment l'UASB, ainsi que la modélisation de biofilms et de granules biologiques (Batstone *et al.*, 2006; Wichern *et al.*, 2008; Boubaker et Ridah, 2008).

D'autre part, dans le cadre du programme européen intergouvernemental de coopération dans la recherche scientifique et technologique (COST), une plateforme générale pour la simulation de la gestion intégrée des eaux usées (benchmark simulation model; BSM1) a été élaborée pour standardiser la comparaison, le contrôle et les stratégies d'opération des usines de traitement des eaux usées (Copp, 2002).

Récemment, en 2006, une nouvelle plateforme de modélisation, BSM2, a été développée avec de nouvelles extensions (Rosen *et al.*, 2006). Le BSM2 considère aussi une sédimentation primaire et secondaire, un épaisseur des boues et un digesteur anaérobie de boues utilisant l'ADM1 comme plateforme de modélisation. Une description de cette interphase entre les modèles Activated Sludge Model (ASM) et ADM1 a été publiée par Vanrolleghem *et al.* (2005). L'objectif du BSM2 est de gérer une usine de traitement des eaux usées comme une unité où tous les processus sont inter-reliés, avec des interactions dont il faut tenir compte, tel que montré à la figure 2-14.

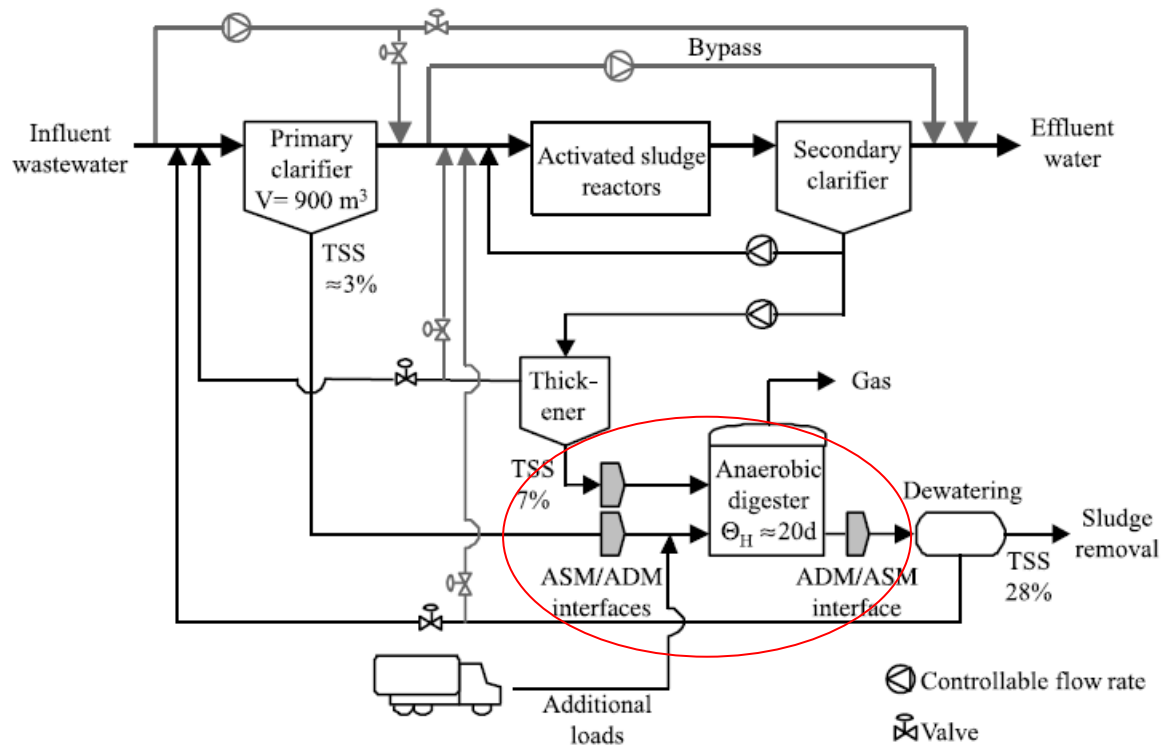


Figure 2-14. Schéma d'une usine de traitement des eaux usées proposé par le BSM2 (Jeppsson *et al.*, 2006).

L'intégration de l'ADM1 dans le projet TELEMAT pour le contrôle à distance de réacteurs anaérobies à taux de charges élevées et la simulation de la réponse d'un respiromètre anaérobie figurent aussi comme des applications alternatives du modèle ADM1. La structure du modèle ADM1 est flexible et permet d'ajouter des extensions pour représenter d'autres processus biologiques et physicochimiques. Des applications visant cette approche ont été réalisées pour la réduction du sulfate (Batstone *et al.*, 2006).

Applications du modèle ADM1 pour des résidus riches en lipides:

Tel que déjà mentionné, les résidus d'abattoirs comportent une teneur importante de lipides (entre 40 et 60 % de lipides). Ces lipides seront ensuite transformés en AGLC lors de l'étape d'hydrolyse.

Étant donné que les applications principales de l'ADM1 sont la digestion des boues d'épuration des eaux usées et la digestion de substrats pauvres en lipides, le modèle ADM1 ne tient pas compte de l'inhibition provoquée par les AGLC. Batstone *et al.* (2002) décrivent cette inhibition comme étant très complexe.

En effet, peu d'applications de l'ADM1 pour la modélisation du traitement de substrats riches en lipides ont été étudiées selon la littérature. Les principales applications de l'ADM1 ont été de modéliser le traitement anaérobie des effluents et des pulpes d'usines de production d'huile d'olive (Boubaker et Ridha, 2008; Kalfas *et al.*, 2006).

Cependant, dans ces études, l'inhibition due aux AGLC n'est pas prise en compte et seuls quelques paramètres cinétiques et stœchiométriques sont estimés dans Kalfas *et al.* (2006) et Boubaker et Ridha (2008). D'autre part Boubaker et Ridha (2008) utilisent une fonction d'inhibition non-compétitive due aux AGV, mais pas due aux AGLC.

Palatsi *et al.* (2010) ont réalisé, avec de substances pures, des tests d'inhibition provoqués par des AGLC. Ensuite, l'ADM1 a été adapté pour simuler les effets d'inhibition provoqués par les AGLC. Pour modéliser la dégradation du butyrate, de l'acétate et de l'H₂/CO₂ pendant la période sans inhibition des AGLC, le modèle ADM1 a été utilisé. En ce qui concerne les périodes d'inhibition, trois approches ont été comparées tel que le montre le tableau 2-13.

Tableau 2-13. Approches utilisées pour simuler les effets des AGLC.

Approche	Modèle	Taux cinétique du processus	Paramètres estimés
A1	IWA ADM1	IWA ADM1	$X_{fa,(0)}$, $k_{m,fa}$
	Cinétique Haldane-dégradation AGLC (ρ_7)	$\rho_7 = k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_s + S_{fa} + \frac{S_{fa}^2}{K_I}} X_{fa} I_{ph} I_{in,lim} I_{h2}$	
A2	Inhibition non-compétitive pour la consommation de l'acétate (ρ_{11})	$\rho_{11} = k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_s + S_{ac}} X_{ac} I_{ph} I_{in,lim} I_{NH3} \frac{K_I}{K_I + S_{fa}}$	$X_{fa,(0)}$, $k_{m,fa}$, K_I
	Inhibition non-compétitive pour la consommation de l'H ₂ (ρ_{12})	$\rho_{12} = k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_s + S_{h2}} X_{h2} I_{ph} I_{in,lim} \frac{K_I}{K_I + S_{fa}}$	
A3	Modèle d'inhibition-adsorption, en remplaçant K_I par K_{IFA} dans ρ_7 , ρ_{11} et ρ_{12} .	$K_{IFA} = \frac{K_I' X_{fa}}{S_{fa}}$	$X_{fa,(0)}$, $k_{m,fa}$, K_I'

Notes: $X_{fa,(0)}$ est la concentration initiale des bactéries acétogènes syntrophiques dégradant les AGLC. Source: Palatsi *et al.* (2010).

Lors de la période d'inhibition, les fonctions d'inhibition de l'ADM1 (approche A1) n'ont pas simulé de façon adéquate les résultats expérimentaux. La fonction d'inhibition-adsorption a été l'approche qui a mieux simulé les résultats expérimentaux (approche A3 du tableau 2-13). L'étude de Palatsi *et al.* (2010) démontre ainsi l'importance du ratio F/M quand des substrats riches en lipides sont utilisés. L'adsorption des AGLC jouent un rôle important dans la cinétique de dégradation d'un procédé anaérobie.

À partir des expériences de modélisation des substrats riches en lipides avec l'ADM1, il est possible de conclure que des adaptations au modèle sont nécessaires pour mieux exprimer le processus d'inhibition des AGLC. Des études plus

approfondies sur les phénomènes de bio-adsorption des AGLC doivent être réalisées pour mieux comprendre la dynamique d'inhibition sur la biomasse (Pereira *et al.*, 2004; Palatsi *et al.*, 2010).

Limites du modèle ADM1:

Il est clair que l'ADM1 comporte de limites puisque tout inclure serait une tâche complexe et peut être inutile pour certaines applications. Néanmoins, quelques observations et critiques au modèle ont été apportées par de recherches récentes (Rosent *et al.*, 2006; Rodriguez *et al.*, 2006a, 2006b; Kleerebezem *et van Loosdrecht*, 2006); les plus importantes sont:

- ❖ Produits de la dégradation du glucose
- ❖ DCO et bilan de masse stœchiométrique
- ❖ Thermodynamique de la dégradation des acides gras

❖ *Produits de la dégradation du glucose*

L'ADM1 comporte des paramètres stœchiométriques fixes pour les produits de fermentation du glucose, alors le processus d'acidogénèse du glucose n'est pas représentatif dans la plupart des systèmes. En effet, les facteurs environnementaux tels que le pH et la concentration d' H_2 régulent les différents produits de dégradation tels que le butyrate, le propionate, l'acétate, l'éthanol et l' H_2 suivant les potentiels redox du milieu (Mosey, 1983).

La simulation par l'ADM1, de la digestion anaérobie des substrats riches en hydrates de carbone, devient ainsi critique. Tel est le cas de la modélisation et la simulation de procédés de production de bio-hydrogène où les mono et polysaccharides sont les substrats les plus couramment utilisés (Rodriguez *et al.*, 2006b; Batstone *et al.*, 2006; Kleerebezem *et van Loosdrecht*, 2006).

Rodriguez *et al.* (2006a et 2006b) ont développé un modèle, à stœchiométrie variable, appelé "Mixed Culture Fermentation Model" (MCF) pour l'inclure dans la

matrice de l'ADM1 pour le processus de dégradation du glucose. De ce fait, le produit principal de la fermentation change de l'acétate au butyrate en fonction des conditions thermodynamiques des réactions cataboliques, soit quand le pH descend de 7 à 5,5 et/ou quand la concentration d'H₂ augmente dans le liquide. Le MCF n'a pas été validé expérimentalement et la conception doit être poursuivie.

❖ *DCO et bilan de masse stœchiométrique*

Kleerebezem et van Loosdrecht (2006) ont analysé le modèle ADM1 et ont observé que certaines suppositions du modèle manquent de précision. D'abord, l'utilisation des unités en DCO a comme conséquence que les coefficients stœchiométriques en DCO ne permettent pas d'équilibrer le bilan de masse. Cette imprécision est due à la différence de l'état d'oxydation entre les acides gras et la biomasse, ce qui résulte en un changement du rapport entre l'acétate et l'hydrogène quand on tient compte de la production de biomasse.

Pour corriger cette imprécision, Kleerebezem et van Loosdrecht (2006) recommandent d'utiliser des coefficients molaires au lieu d'utiliser des coefficients en DCO. Le tableau montre les coefficients molaires pour que les réactions stœchiométriques soient bien balancées; oxydation du stéarate (C18), du palmitate (C16), du propionate (C3), du butyrate (C4) et du valérate (C5).

Tableau 2-14. Coefficients stœchiométriques molaires pour l'oxydation des acides gras en fonction de $Y_{X/Ci}$. Pour l'adaptation au modèle ADM1*.

	Substrat				
	C3	C4	C5	C16	C18
Supposition	C2:CO ₂ =1	—	C3:C2=1	—	—
Produit 1	C2,CO ₂ =1-1,67·Y _{X/C3}	C2=2-2,5·Y _{X/C4}	C3,C2=1- Y _{X/C5}	8-2,5·Y _{X/C16}	9-2,5·Y _{X/C18}
H2	3-3,33·Y _{X/C3}	2-1/8·Y _{X/C4}	2+Y _{X/C5}	14+1/2·Y _{X/C16}	16+1/2·Y _{X/C18}

*Source: Kleerebezem et van Loosdrecht (2006). C16 et C18 ont été calculés ici pour les résidus d'abattoirs. L'acétate est représenté par le sigle C2.

On peut noter que le concept de la DCO est utile quand la quantité d'accepteurs d'électrons est inconnue lors des réactions biologiques minéralisant des composés

organiques. Autrement dit, la DCO est surtout utilisée quand la formation des produits organiques n'est pas importante.

En ce qui concerne la digestion anaérobie, l'estimation des produits intermédiaires de la dégradation (tels que les acides gras) est nécessaire pour calculer la production de biogaz et le pH de l'environnement bactérien. Néanmoins, le CO_2 ne comporte pas de DCO. Cela implique que tous les calculs en base de DCO de l'ADM1 doivent être changés en base molaire pour pouvoir calculer le pH du réacteur.

D'autre part, si des unités en DCO sont utilisées et pour que le bilan de masse soit correct, alors les variables Azote Inorganique (S_{IN}) et Carbone Inorganique (S_{IC}) devront être utilisées comme source ou stockage d'azote et de carbone respectivement. De ce fait, Rosen *et al.* (2006) recommandent d'ajouter aux 19 processus de dégradation de l'ADM1 des termes stœchiométriques (utilisant les variables S_{IC} et S_{IN}) qui permettront d'équilibrer l'excès ou le manque de ces éléments (C et N).

Par exemple, l'ADM1 suggère une teneur en azote bactérien (N_{bac}) de 0,00625 mole_N/g_DCO. Lors de la lyse bactérienne, une partie est considérée comme du substrat particulaire (X_c) pour lequel l'ADM1 suggère une teneur en azote de (N_{xc}) de 0,002 mole_N/g_DCO. Alors, si la teneur en azote de N_{bac} est trois fois plus grande que N_{xc} , donc, il est logique d'ajouter un terme stœchiométrique (pour S_{IN}) qui tient compte de cette différence ($N_{\text{bac}} - N_{\text{xc}}$). Le même raisonnement s'appliquerait aux autres processus de dégradation y compris le carbone inorganique (S_{IC}).

❖ Thermodynamique de la dégradation des acides gras:

Tel que discuté auparavant, les processus de dégradation anaérobie des acides gras sont endothermiques à cause de l'inhibition thermodynamique de l' H_2 (Moletta, 2008; Gujer et Zehnder, 1983; Batstone *et al.*, 2002; Resch *et al.*, 2006; et Speece, 1996). Le processus de dégradation des acides gras se développe près de l'équilibre thermodynamique ou à des valeurs de $\Delta G' < 0$. C'est grâce à la con-

sommation de H₂ (réaction exothermique) par les bactéries hydrogénotrophes que ces réactions sont possibles.

Le modèle ADM1 considère une fonction d'inhibition due à la concentration de H₂, mais ne tient pas compte de limitations thermodynamiques pour la dégradation des AGV et des AGLC. À ce propos, Kleerebezem et van Loosdrecht (2006) ont observé que l'ADM1 simulait la dégradation des acides gras même quand les valeurs de $\Delta G'$ sont supérieures à 0 kJ/mol, tel que montré à la figure 2-15.

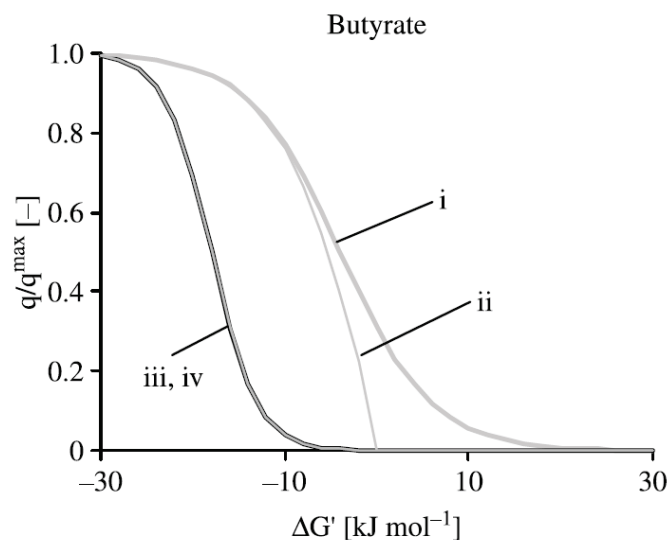


Figure 2-15. Taux de dégradation relatifs en fonction du rendement d'énergie, $\Delta G'$, lors du catabolisme du butyrate. Source: Kleerebezem et van Loosdrecht (2006).

La figure 2-15 montre quatre courbes, la courbe (i) représente la simulation de l'ADM1, la courbe (ii) simule l'ADM1 avec des limitations thermodynamiques, la courbe (iii) simule l'équation d'inhibition de l'hydrogène augmenté en puissance et la courbe (iv) simule l'équation d'inhibition de l'hydrogène augmenté en puissance avec fonction de limitation thermodynamique.

Pour permettre de mieux prédire le taux de dégradation des acides gras il faudrait ajouter à l'équation de Monod, un terme qui tiendrait compte de l'énergie libre des réactions métaboliques.

Deux suggestions sont proposées par Kleerebezem et van Loosdrecht (2006). La première est d'ajouter une fonction d'inhibition de l'oxydation des acides gras par l'hydrogène, élevée à une puissance égale au rendement molaire d' H_2 par mole de substrat oxydé, $Y_{H_2/S}$ (courbe iii de la figure 2-15). La deuxième est d'ajouter, en plus de la fonction d'inhibition, une fonction thermodynamique qui limite l'oxydation des acides gras (courbe iv de la figure 2-15; $I_{H_2}=0$ si $\Delta G'>0$).

A noter que ces modifications pour décrire la consommation de substrats acétogènes (acides gras) ne requiert l'addition d'aucun paramètre ou variable au modèle ADM1 et peuvent être intégrées facilement à la structure du modèle.

2.6.6. Récapitulatif des modèles existants

Plusieurs modèles pour décrire les processus métabolique de la digestion anaérobie ont été développées depuis la fin des années soixante. Cependant la modélisation des procédés anaérobies a eu un grand essor de développement ces dernières années et on peut dire que tous ces efforts ont abouti à la création de l'ADM1.

Même si des modèles pour décrire la dégradation des substrats riches en lipides et en azote ont été développées, comme c'est le cas de METHANE, les caractéristiques principales de ceux-ci font aussi partie de l'ADM1. D'autre part, l'utilisation et l'adaptation de l'ADM1 aux caractéristiques des résidus d'abattoir, permettrait d'enrichir une plateforme de modélisation qui est déjà utilisée par un grand nombre de personnes. Ce travail aurait donc un impact important dans la communauté scientifique et professionnel. On considère alors que le choix le plus favorable pour la présente étude est la sélection de l'ADM1 comme plateforme de modélisation de la digestion anaérobie des résidus d'abattoir.

3. Objectifs du projet de recherche

L'intérêt de traiter les résidus d'abattoir via la digestion anaérobie provient de leur haut degré de dégradation ($>90\%$ DCO_{TOT}; Cuetos *et al.*, 2008) et leur potentiel énergétique élevé; ceci grâce à leur haute teneur en lipides (150% plus d'énergie que le glucose pour le même poids) et en azote organique. De plus, la digestion de ces résidus permettrait aux industriels de réduire la quantité de résidus à gérer, d'obtenir un digestat homogène et non nuisible et de produire de l'énergie grâce à la bio-méthanisation. Cette énergie sous forme de chaleur ou d'électricité réduirait en même temps leurs coûts d'opération.

Le désavantage principal lors de l'utilisation de substrats riches en lipides et en protéines dans des procédés anaérobies, est l'impact négatif sur la performance bactérienne, principalement dû aux effets inhibiteurs des AGLC (issus de l'hydrolyse des lipides) et à l'azote ammoniacal (issu de l'hydrolyse des protéines). Cependant, des conditions d'opération spécifiques peuvent diminuer ces effets néfastes.

Pour la dégradation des effluents riches en huiles et graisses les réacteurs de type CSTR seraient mieux adaptés à des charges faibles ($<0,8\text{kg}_{\text{STV}}/\text{m}^3\cdot\text{j}$) et des TRH élevés ($>80\text{j}$). En effet, une des problématiques lors de la dégradation de substrats lipidiques est le lessivage de la biomasse lorsqu'elle est adsorbée sur les AGLC; la biomasse flotte vers la sortie des réacteurs.

Concernant la digestion anaérobie de résidus d'abattoir de veaux de lait, il y a peu d'expériences décrites dans la littérature; il existe donc peu d'information concernant la caractérisation de ces résidus. Parmi les références repérées, il a été possible de constater que peu d'études donnent des plages pour l'opération en fonction de la charge lipidique. Le pH, la concentration des AGV et la production de biogaz sont les indicateurs principaux d'inhibition et de performance répertoriés dans les études liées à la digestion des résidus d'abattoir. De plus, les expériences

présentées étaient souvent de trop courte durée (régime non permanent) pour statuer sur les effets inhibiteurs.

La présence des AGLC n'est pas toujours prise en compte comme un indicateur; ainsi, peu d'information est disponible quant à l'évolution de la concentration des composés inhibiteurs et comment les changements des concentrations ou des proportions des AGLC ou des AGV peuvent être liés aux performances et à l'état de fonctionnement d'un digesteur anaérobie.

La modélisation des bioprocédés s'avère un outil très efficace pour prédire, optimiser et mieux comprendre les processus biologiques d'épuration. De ce fait, la modélisation permet d'économiser du temps et des ressources investis dans des essais pilotes pour tester différentes conditions d'opération. Pour la digestion anaérobie, le modèle ADM1 s'avère une plateforme de modélisation qui tient compte de toutes les étapes de digestion et commence à être utilisée amplement, notamment pour la digestion des boues d'épuration et des résidus agroindustriels.

Concernant la modélisation de la digestion de résidus d'abattoir, l'ADM1 ne tient pas compte de l'inhibition des AGLC ni des AGV. D'autre part l'ADM1 est un modèle flexible qui permet des ajouts et des modifications pour tenir compte d'autres effets biologiques et physico-chimiques. Cependant, jusqu'à présent, ce modèle n'a pas été adapté pour la digestion des résidus d'abattoir.

À partir de cet état de connaissances, il est alors possible d'établir les objectifs de cette recherche en fonction de critères manquants quant à la conception et modélisation de la digestion anaérobie de résidus d'abattoir.

Le principal objectif du projet est de mettre au point un procédé CSTR de digestion anaérobie des résidus d'abattoirs afin d'optimiser le rendement énergétique. Plus spécifiquement, le projet vise à:

- Mieux caractériser les résidus d'abattoir de veaux de lait pour enrichir l'information disponible dans la littérature,
- Approfondir l'état de connaissances sur l'inhibition de la digestion anaérobie en régime permanent. Notamment, lors de la dégradation des résidus d'abattoir.
- Déceler, lors d'un changement de la concentration ou de la proportion des différents types d'acides gras, les variables qui peuvent être utilisées comme des indicateurs d'inhibition.
- Trouver des critères de dimensionnement garantissant une digestion performante et robuste, pour les résidus d'abattoir.
- Vérifier l'applicabilité de l'ADM1 et adapter le modèle ADM1 à la digestion des résidus d'abattoir, notamment pour modéliser les paramètres biocinétiques d'inhibition et simuler le comportement des réacteurs à différentes conditions d'opération.

4. Matériel et méthodes

4.1. Plan d'expériences

Un plan d'expériences a été proposé pour atteindre les objectifs de la thèse. Ce plan a été réalisé en trois étapes. La première étape a consisté à chercher les concentrations du substrat d'alimentation qui seraient utilisées pour alimenter les réacteurs. Pour ce faire, un TRH (temps de rétention hydraulique) long de 50 jours a été appliqué pour minimiser le potentiel d'inhibition du substrat. Dans les deuxième et troisième étapes, différentes conditions d'opération ont été appliquées pour mesurer la performance d'épuration des digesteurs, établir les critères de dimensionnement et obtenir les données nécessaires pour évaluer le modèle ADM1.

Un certain nombre de variables peuvent être manipulées pour étudier le comportement d'un procédé traitant des résidus d'abattoir, notamment la température, le TRH et la concentration du substrat d'alimentation (S_0). À noter que le substrat brut ne peut pas être appliqué directement en raison de sa teneur élevée en ST et en azote organique; il a alors dû être dilué.

Des réacteurs de type CSTR ont été utilisés. Le TRS (temps de rétention des solides) est donc égal au TRH. Une température d'opération de 35°C a été utilisée pour toutes les expériences, ceci permettant d'éliminer la variable température (T) du système.

Ainsi, seules les deux variables TRH et S_0 ont été manipulées pour la réalisation du plan d'expériences. Pour une question pratique, le volume du réacteur a été maintenu constant et seul le débit a été ajusté en fonction du TRH désiré. Le mélange du contenu des réacteurs était assuré par un mélangeur à pales sur tige d'agitation.

Pour comparer les effets des variables manipulées sur les performances des réacteurs, deux valeurs extrêmes et une valeur au point central ont été testées pour chaque variable.

Ce plan expérimental de type factoriel N^k plus un point central a été réalisé afin de minimiser la quantité d'expériences à réaliser en garantissant une quantité de données suffisante pour atteindre nos objectifs. N est le nombre de valeurs testées et k le nombre de variables qui ont le plus d'influence sur le comportement du réacteur. La valeur du point central a servi pour déceler si des effets de courbure existent dans le comportement du réacteur (comportement linéaire ou non-linéaire; voir figure 4-1). Dans notre cas:

$N = 2$, valeurs extrêmes testées pour chaque variable, et,
 $k = 2$ variables: TRH et S_0 ,

Le nombre d'expériences à réaliser est donc de 5, calculées à l'aide de la formule suivante: $N^k + 1$.

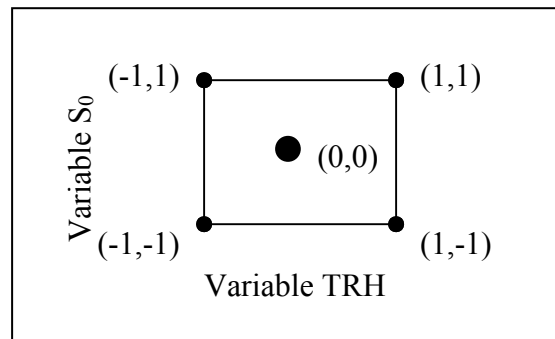


Figure 4-1. Plan factoriel d'expériences normalisé 2^2 avec un point central.

Le plan factoriel d'expériences (figure 4-1) permettra:

- * tester deux valeurs extrêmes et une valeur central des variables d'opération TRH et S_0 ; au total trois TRH différents et trois S_0 différents devraient être utilisés,
- * mesurer la plupart des produits de la dégradation décrits dans l'ADM1,
- * comparer les effets des manipulations du TRH et du S_0 et
- * établir les critères de dimensionnement.

En ce qui concerne les substrats riches en lipides, les valeurs maximales des charges organique volumiques (COV) qui ont été répertoriées comme seuil d'opération varient entre 5 et 10 $\text{kg}_{\text{DCO}}/\text{m}^3_{\text{réacteur}}\cdot\text{j}$ (Wang et Banks, 2003; Resch *et al.*, 2006). D'autre part, Le Bihan (2006) a trouvé des charges optimales et maximales de 0,8 et 1,2 $\text{kg}_{\text{STV}}/\text{m}^3\cdot\text{j}$ (environ 1,3 à 2 $\text{kg}_{\text{DCO}}/\text{m}^3\cdot\text{j}$) pour des TRH de 50 et 80 jours respectivement. Ces conditions d'opération (charges faibles et TRH longs) sont recommandées aussi par Salminen et Rintala (2002a). De plus, les valeurs compilés par Gujer et Zehnder (1983) et Pavlostatis et Giraldo-Gomez (1991b) démontrent, à partir de μ_{max} et de k_{dec} des acétogènes, que le TRS_{min} devrait être supérieur à 14 jours.

En se basant sur les valeurs des charges organiques volumiques citées dans la littérature (Salminen et Rintala, 2002a; Salminen et Rintala 2002b; Le Bihan, 2006) et les cinq expériences à réaliser (points noirs sur la figure 4-1), le plan expérimental a été effectué comme suit:

- a) Trois temps de résidence hydraulique (TRH) et quatre concentrations différentes du substrat d'alimentation (S_0) ont été testés (TRH_1 , TRH_2 , TRH_3 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4),

- b) L'opération des réacteurs a duré jusqu'à ce que le régime permanent soit atteint en ajoutant un temps sécuritaire et supplémentaire d'opération d'au minimum 20 jours. Le régime permanent théorique (effluent stable) est atteint après une durée équivalente à trois fois le TRH. Le régime permanent est identifié quand la concentration d'azote total Kjeldalh (NTK) dans le réacteur est la même que celle de l'affluent.

- c) Des échantillonnages composés ont été réalisés à l'entrée et à la sortie de chaque réacteur en régime transitoire et en régime permanent.

La configuration des essais à réaliser tenait compte de valeurs maximales à appliquer. Pour cela, les valeurs minimales du TRH pour lesquelles il n'y aurait pas de lessivage de la biomasse ($TRS > TRS_{min}$; $TRS_{min} \approx 14j$) et les valeurs maximales de COV appliquées par Le Bihan (2006) ont été prises en considération.

Les STV et la DCO du substrat brut ont été obtenues lors d'une première caractérisation du substrat. Les dilutions proposées étaient celles qui donnaient les trois concentrations du substrat en accord avec le plan factoriel d'expériences (figure 4-1). Néanmoins, même si trois concentrations différentes du substrat d'alimentation auraient dû être suffisantes pour la réalisation du plan d'expériences, on a conclu que la dilution de référence, appliquée pendant la première étape, était trop concentrée, pour être appliquée au procédé, fonctionnant avec le TRH le plus court. À partir de cette observation, au total, quatre concentrations différentes de substrat d'alimentation ont été utilisées pour alimenter les réacteurs.

Les TRH et les concentrations des substrats obtenues à partir de cet exercice de normalisation sont montrées au tableau 4-1.

Tableau 4-1. Proposition et configuration des charges des essais à réaliser.

Variable	Valeurs proposées selon le plan d'expériences			Diagramme/Réacteurs
	Maximale	Central	Minimale	
TRH _i (j)	TRH ₁ = 50	TRH ₂ = 35	TRH ₃ = 20	
S ₀ (g _{STV} /l)	S ₁ = 73 S ₂ = 37	S ₃ = 27	S ₄ = 17	

Tel que décrit au paragraphe antérieur, la première étape a décelé que la charge appliquée avec le substrat S₁ pour un TRH de 20 jours aurait été très élevée et les données obtenues avaient été insuffisantes pour calibrer le modèle. Alors, pour diminuer la COV, la concentration maximale du substrat a été changée pour la valeur de S₂. De ce fait, pour être en accord avec le plan d'expériences, on observe dans le diagramme du tableau 4-1, que le réacteur R₄, fonctionnant avec un TRH de 50 jours aurait dû être alimenté avec le S₂ au lieu du S₁, mais, en raison des limitations de temps ceci n'a pas été possible et les résultats obtenus pendant la première étape ont été utilisés.

Les valeurs des variables TRH et du substrat S₀ ont été estimées afin d'avoir les plus grandes variations possibles (tableau 4-1). À partir des conditions d'opération proposées, le tableau 4-2 montre les COV calculées pour chacune des expériences, c'est-à-dire aux 5 réacteurs CSTR.

Tableau 4-2. COV calculées pour les cinq expériences.

Réacteur	Variable indépendante		COV (g _{STV} /l·j)
	TRH (j)	S ₀ (g _{STV} /l)	
R ₁	TRH ₁ : 50	S ₄ : 17	0,35
R ₂	TRH ₂ : 35	S ₃ : 27	0,77
R ₃	TRH ₃ : 20	S ₄ : 17	0,87
R ₄	TRH ₁ : 50	S ₁ : 73 ^a	1,46
R ₅	TRH ₃ : 20	S ₂ : 37	1,83

Notes: (a) en raison des limitations de temps le R₄ n'a pas pu être testée avec le substrat S₂.

En ce qui concerne la concentration du substrat, les valeurs proposées sont à titre indicatif; les vraies valeurs ont différé légèrement. En effet, le substrat est d'une nature assez hétérogène et est très difficile à homogénéiser, ce qui ne permet pas d'avoir des concentrations identiques d'un échantillon à l'autre pour la même dilution. Ils auront néanmoins des valeurs proches de celles montrées au tableau 4-1.

4.2. Déroulement des expériences

Trois réacteurs ont été construits en PVC transparent de 20 cm de diamètre interne et 44 cm de hauteur (14 L; 11 litres de volume liquide et chambre à gaz de 3 litres). Ces réacteurs ont été installés dans un fermenteur à bain marie maintenu à 35°C (Fermentor Drive Assembly New Brunswick Scientific Co. Inc. Model no. FS-614).

Les expériences de laboratoire ont été réalisées en trois étapes. La première étape, a consisté à trouver les conditions d'opération décrites plus tôt dans ce chapitre. Le but principal a été de trouver la concentration du substrat pour laquelle, les conditions d'opération étaient inhibitrices à long terme. Il est à noter que l'utilisation d'un substrat trop concentré aurait inhibé le procédé rapidement, sans permettre d'obtenir de données intermédiaires sur la performance.

Pendant la première étape, plusieurs concentrations ont été testées et avec différents TRH. La durée pour cette étape a été d'environ 180 jours. En effet, le régime permanent représente environ trois fois le TRH et le TRH le plus long à tester a été de 50 jours. Donc, cette étape a servi pour établir, à partir des charges maximales, le plan d'expériences. Les résultats attribués aux conditions d'opération du réacteur R₄ ont été obtenus pendant cette étape.

La deuxième étape a consisté à tester les conditions d'opération les moins inhibitrices. Les trois TRH proposés ont ainsi été testés avec les substrats les moins concentrés (S₃ et S₄). Donc, cette étape a été consacrée aux réacteurs R₁, R₂ et R₃. La durée pour cette étape a été d'environ 170 jours.

La troisième étape des expériences est celle où les conditions d'opération les plus sévères ont été appliquées au réacteur R₅. Celle-ci a duré environ 80 jours et correspond selon le plan d'expériences au réacteur avec le TRH le plus court (20 jours) et alimenté avec le substrat le plus concentré, S₂. Les conditions d'opération du R₄ auraient dû aussi être testées pendant cette étape, mais par manque de temps, cela n'a pas été possible. Donc, l'une des conditions d'opération réalisées pendant la première étape a été utilisée pour représenter le R₄ (TRH=50j et substrat d'alimentation S₁).

Dû aux faibles débits journaliers imposés par les TRH longs, la période d'échantillonnage a été réalisée aux deux semaines. Pendant cette période de temps le volume de liquide nécessaire pour réaliser les analyses de laboratoire était recueilli et conservé selon les spécificités des analyses. Par souci de comparaison, les échantillons ont été récoltés la même journée et pour tous les réacteurs en opération.

Concernant la mesure du volume de biogaz produit, celle-ci était réalisée quand le volume de biogaz emmagasiné dans les sacs Tedlar® était suffisant pour garantir une bonne précision du volumètre à tambour RITTER®. Donc, cette mesure était réalisée à des moments différents.

4.3. Substrat d'alimentation et inoculum

Le substrat utilisé provient d'une importante compagnie d'abattage du Québec. Cette entreprise est spécialisée dans l'abattage et la transformation de veaux de lait¹. Les résidus potentiellement bio-méthanisables sont composés d'environ 22% de sang et 78% de viscères (% en masse). Pour l'entreprise, la production de ces déchets est d'environ 10 tonnes par jour. L'aspect de cette matière est présenté à la figure 4-2.

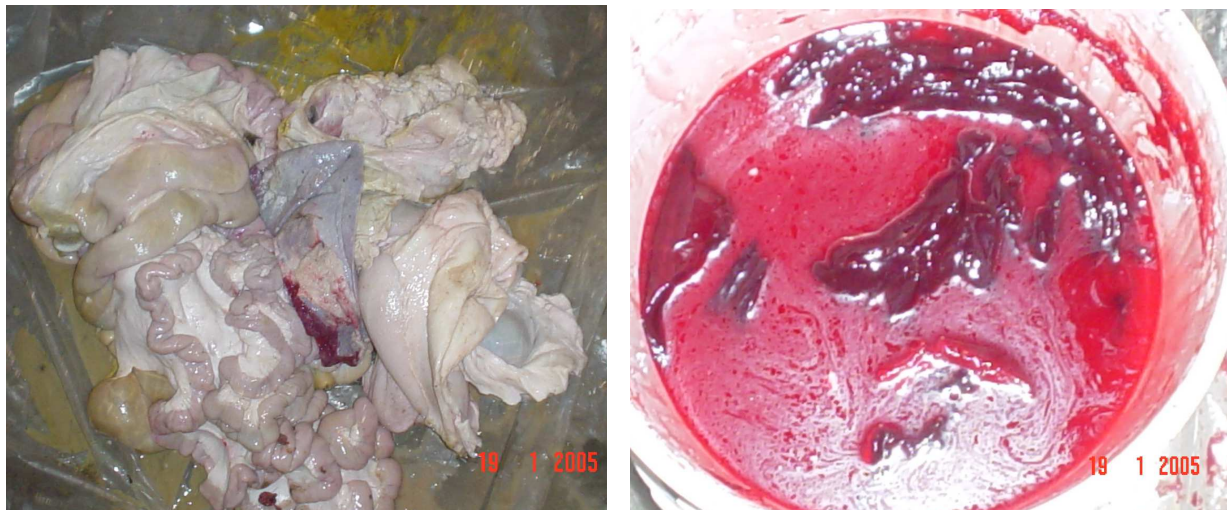


Figure 4-2. Substrat d'alimentation utilisé. 78% de viscères et 22% de sang.

Les viscères et le sang de veaux de lait ont été transportés de l'abattoir au CRIQ dans des chaudières propres de 19 litres. En arrivant, les résidus étaient réfrigérés à 5°C; les viscères ont par la suite été hachés avec un hachoir à viande de type industriel muni d'une grille de 3,2 mm (1/8").

Les viscères et le sang ont ensuite été mélangés, dans une proportion massique de 78% et 22% respectivement, avant d'être congelés (-20°C) en format de 1 litre. Avant l'utilisation, la matière était dégelée puis diluée avec de l'eau du robinet se-

¹ Un veau de lait est nourri seulement avec du lait et cela permet d'obtenir une viande plus pâle et plus attractive pour certains consommateurs.

lon les concentrations définies par l'essai. À l'aide d'un mixeur et/ou d'un extracteur à jus, les dilutions étaient ensuite homogénéisées le plus possible. Ces mélanges ont été conservés au réfrigérateur (4,5-5°C) lors de leur utilisation.

L'ensemencement des réacteurs a été effectué avec de la biomasse provenant du digesteur anaérobie de boues de la base militaire de Valcartier (Québec). La figure 4-3 montre l'aspect du substrat dilué et broyé et la biomasse utilisée pour inoculer les réacteurs.

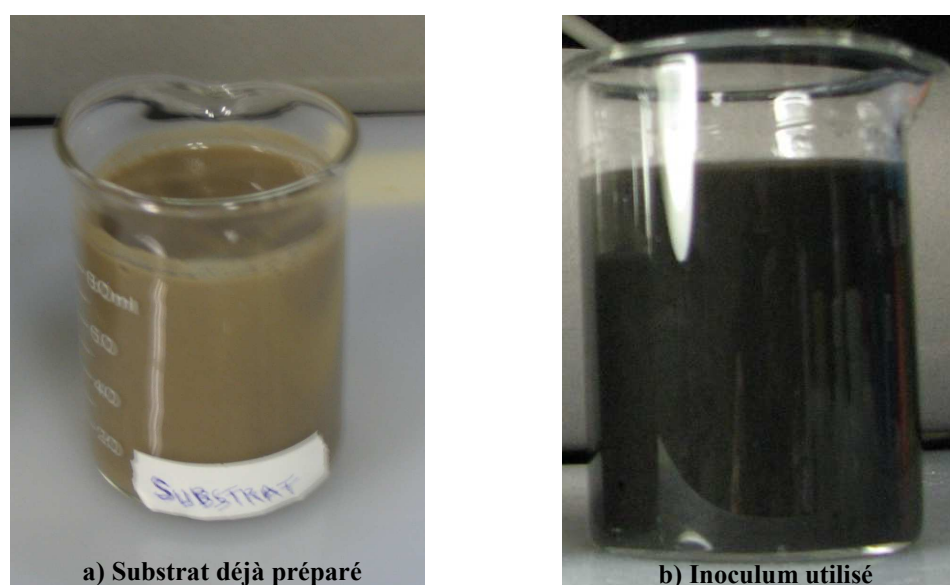


Figure 4-3. Substrat dilué et l'inoculum.

Le substrat dilué et broyé plusieurs fois dans le mixeur ou dans l'extracteur de jus devient plus homogène que la matière brute (figures 4-2 et 4-3a). Cette homogénéisation a facilité la caractérisation et l'utilisation dans les réacteurs. Malgré cette homogénéisation, le substrat dilué demeure encore très hétérogène, ce qui peut affecter la manipulation (ex. pompage), l'échantillonnage et la précision des analyses.

4.4. Equipements

À fin de réaliser les expériences, trois réacteurs de 14 litres type CSTR ont été installés dans un bain thermostaté. Ces réacteurs étaient munis d'un couvercle étanche et d'une tige d'agitation. Le fermenteur (Fermentor Drive Assembly New Brunswick Scientific Co. Inc. Model no. FS-614) comporte un système intégré d'agitation à vitesse variable et indépendant et il est muni d'un bain marie, à température variable, contrôlée par un thermostat. Ensuite, des petits bassins d'alimentation indépendants, maintenus à 7 °C, ont été installés au-dessus des pompes. Grâce au gradient hydraulique, les blocages étaient plus rares. La figure 4-4 montre le montage des réacteurs dans le bain thermostaté.

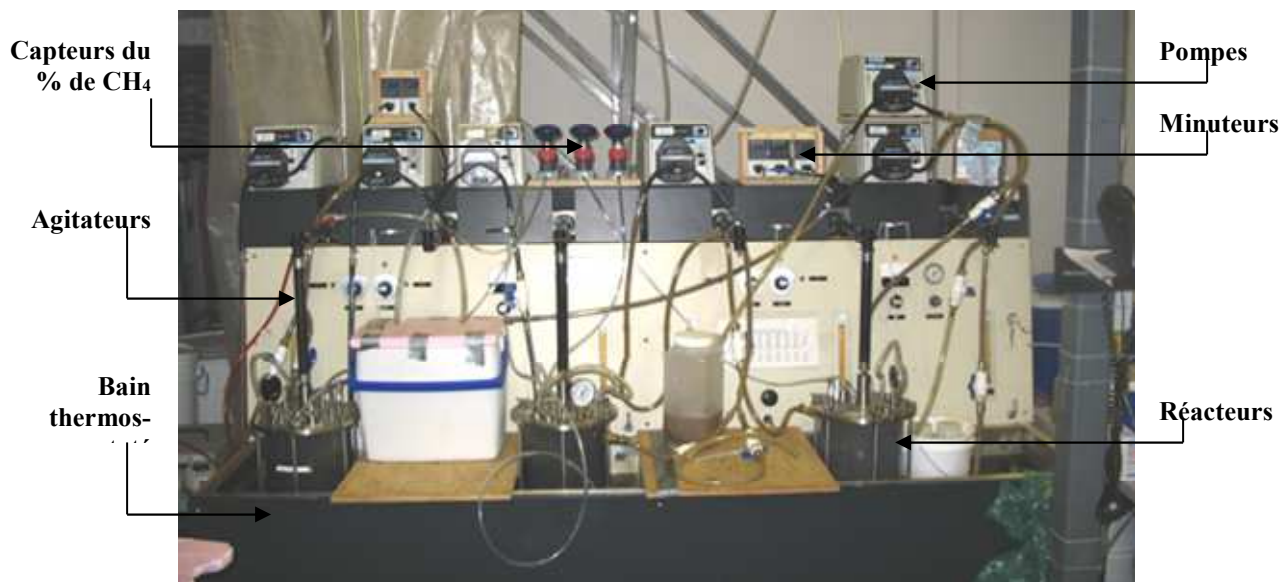


Figure 4-4. Montage des réacteurs dans le fermenteur.

Tel que présenté à la figure 4-5, l'alimentation et la purge des réacteurs ont été assurées grâce à deux pompes péristaltiques bidirectionnelles Masterflex© (mod. 77521-50; tête mod. 77200-52; diamètre du conduit de 3/8") à bas débit (gamme d'alimentation entre 3,8 et 380 ml/min).

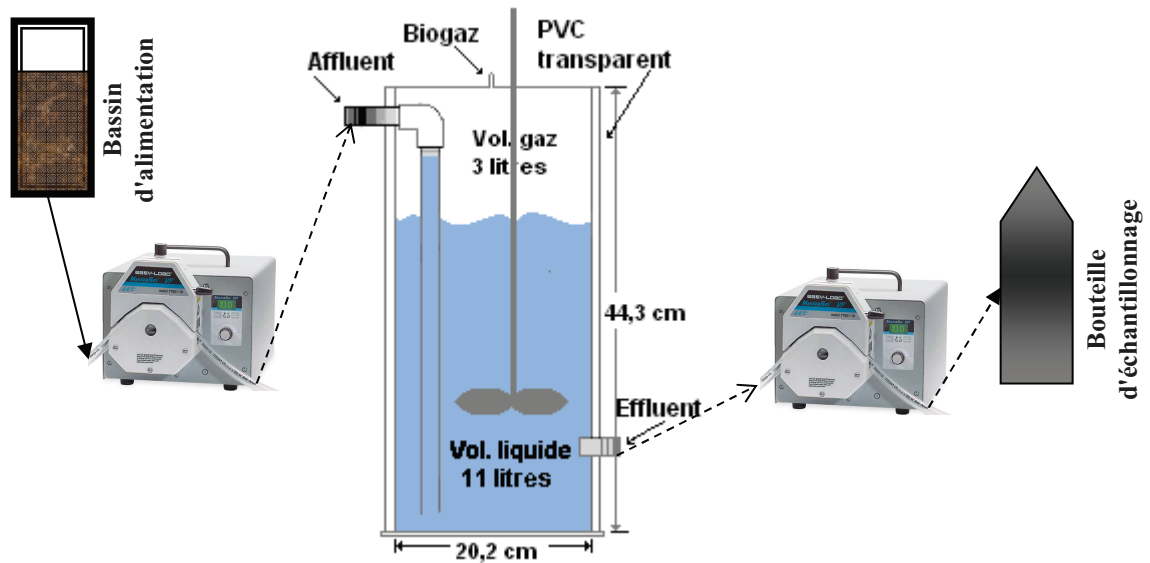


Figure 4-5. Configuration des réacteurs utilisés lors du plan expérimental.

Les bassins d'alimentation étaient remplis quotidiennement avec le volume de substrat nécessaire pour alimenter les réacteurs pendant une journée.

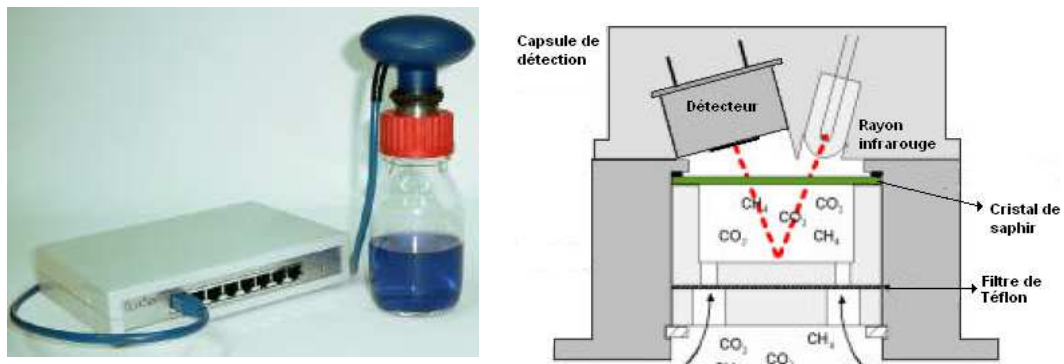
Étant donné que le volume liquide de 11 litres des réacteurs est demeuré stable, les débits d'opération ont été faibles, soit:

- * $Q=0,220$ l/j pour un TRH de 50 jours,
- * $Q=0,314$ l/j pour un TRH de 35 jours,
- * $Q=0,550$ l/j pour un TRH de 20 jours

Comme le substrat d'alimentation contient des particules de 5 à 10 mm. L'utilisation des tuyaux flexibles de diamètre inférieur à 10 mm est à proscrire pour éviter que les conduites se bouchent. D'autre part, pour des diamètres de tuyaux de 10 mm il n'y a pas de pompes aptes à fournir des débits si faibles en continu.

Pour adapter les pompes péristaltiques à ces faibles débits, une alimentation et une purge en semi continu a été mise en place. Pour ce faire, les pompes, contrôlées par un minuteur, démarraient pendant une minute toutes les 6 heures. Ceci a permis de contrôler de façon optimale le volume journalier d'alimentation et de purge pour chaque réacteur. Pour limiter les court-circuits entre l'entrée et la sortie, les fréquences d'alimentation et de purge ont été différées d'une minute.

La sortie du biogaz des réacteurs (figure 4-5) était d'abord connectée à un capteur de méthane en continu, BACCap®, fabriqué par BlueSens Ltd.; ce capteur a été installé à la tête des trois réacteurs, ce qui permet de mesurer le pourcentage de méthane dans le biogaz (figure 4-6). Cet instrument est muni d'un émetteur à infrarouge à double longueur d'onde afin d'analyser le gaz passant dans la chambre de l'analyseur (voir figure 4-6).



Le signal du détecteur BACCap® est ensuite codifié par un logiciel (BacVis) qui calcule la concentration, en %, de CH₄. La gamme des pourcentages volumiques de CH₄, mesurées par le détecteur, est de 0 à 100% avec une précision de 0,2%. Le détecteur est calibré au moins une fois par année avec un étalon certifié de gaz contenant 50% de CH₄ et 50% de CO₂ (PRAXAIR). De plus, chaque trimestre, les capteurs sont mis à zéro, à l'air ambiant où la concentration de CH₄ est négligeable.

Le biogaz passant par le capteur a ensuite été entreposé dans des sacs, de marque TEDLAR® en polyfluorure de vinyldène, destinés à échantillonner les gaz (gaz sampling bags).

Le volume du biogaz, entreposé dans les sacs TEDLAR®, a été mesuré à l'aide d'un volumètre à tambour RITTER® (TG 05 Mod. 5-8). Ce volumètre fonctionne à partir du principe de déplacement. L'appareil mesure le volume de gaz à partir d'un mécanisme (tambour) immergé (huile) et quatre chambres rigides qui se remplissent et se vident de façon périodique. L'avantage de ce volumètre réside principalement dans le fait que le volume est mesuré de façon directe et non à partir de principes de mesure indirecte utilisant des variables telles que la vitesse ou la chaleur massique spécifique au type de gaz. Ceci signifie qu'avec ce volumètre, la composition du gaz n'a pas d'influence sur la précision de la mesure. Le volumètre présente une limite de détection de 0,002 litre et une précision de $\pm 0,5\%$ (figure 4-7).



Figure 4-7. Volumètre à tambour RITTER®.

4.5. Analyses de laboratoire

Les analyses doivent permettre d'acquérir les données nécessaires pour atteindre les objectifs de cette thèse. Pour ce faire, les variables du tableau 4-3 ont été mesurées à l'affluent et à l'effluent liquide pour chaque expérience.

Tableau 4-3. Analyses de laboratoires réalisées pendant les expériences.

<i>Variables globales</i>	
ST, STV	CEAEQ, 2010
DCO _{tot} , DCO _{sol}	Clesceri et al., 1998 .
DBO ₅ , DBO ₂₁	Clesceri et al., 1998.
Alcalinité, Valeur d'acide	Eaton et al., 1995. ASTM, 1998.
<i>Variables spécifiques</i>	
Huiles & Graisses (lipides)	Bligh et Dyer, 1959; Horwitz et Latimer, 2006
NTK, NH ₄	Clesceri et al., 1998.
Sucres totaux (hydrates de carbone)	Dubois et al, 1956
Acides gras à longue chaîne (C6- C24:1)	Chromatographie à gaz: FAME
Acides gras volatiles (C2-C5)	HPLC

❖ Valeur d'acide

Les tests des huiles et graisses et des AGLC ne font pas la différence entre les AGLC hydrolysés ou à l'état libre de ceux qui sont associés au glycérol (AGLC neutres). Pour vérifier le degré d'inhibition de l'étape d'hydrolyse de lipides, le test de la valeur d'acide peut être utilisé. Ce test permet de façon indirecte de quantifier les AGLC qui sont dissociés ou pas du glycérol, autrement dit, la proportion de lipides hydrolysés. En effet, ce test sert à déterminer la quantité d'acides gras libres ou dissociés et de cette façon différencier les AGLC libres de ceux à l'état neutre.

❖ Huiles et graisses (lipides)

Deux méthodes pour déterminer la teneur en lipides ont été utilisées: l'extraction à froid, et au soxhlet. Ces deux méthodes sont réputées pour extraire la totalité de lipides d'un échantillon.

L'extraction au soxhlet est réalisée à partir d'une hydrolyse acide ou basique et d'un traitement thermique, ce qui dissocie les complexes des lipoprotéines et des phospholipides, permettant ainsi leur extraction (Horwitz et Latimer, 2006; Theodet et Gandemer, 1990). Les échantillons sont séchés et placés sur un filtre cylindrique fermé, à travers lequel le solvant traverse et extrait les lipides. Pour ce faire, le solvant est chauffé et recirculé par condensation. Généralement, l'extraction au soxhlet utilise un seul solvant organique comme l'hexane ou l'éther de pétrole (Horwitz et Latimer, 2006). D'autre part, l'absence d'une séparation de phases (eau-solvant) peut faire en sorte que le solvant solubilise des composés, autres que des lipides, et une surestimation de ces derniers peut avoir lieu.

Les méthodes d'extraction au froid, utilisent un mélange binaire de solvants: un solvant de lipides comme le chloroforme ou l'hexane et un autre solvant plus polaire qui permet de rompre et d'extraire les liaisons lipoprotéiques et les phospholipides comme le méthanol ou l'isopropanol (Folch *et al.*, 1957; Bligh et Dyer, 1959). La technique développée par Bligh et Dyer (1959) fait appel à un mélange de solvants chloroforme-méthanol-eau. Selon cette technique, les lipides contenus dans un échantillon (à faible teneur en eau) sont d'abord extraits avec un mélange chloroforme-méthanol. Ensuite, de l'eau est ajoutée pour provoquer une séparation de phases: le chloroforme-lipides et le méthanol-eau. La phase chloroforme-lipides est ainsi recueillie dans un ballon et le chloroforme est évaporé. À l'origine, cette méthode a été développée pour extraire des lipides d'origine animale.

La méthode d'extraction au soxhlet a été employée au début des expériences et réalisée par un laboratoire certifié. L'hexane a été le solvant employé et les échantillons ont été acidifiés. Suite à des contraintes sanitaires liées à la nature du subs-

trat, le laboratoire a décidé de ne plus réaliser ces tests. A partir de ce moment, la méthode d'extraction au froid (Bligh et Dyer, 1959) a été utilisée et réalisée au CRIQ.

❖ Sucres totaux (hydrates de carbone)

Les sucres totaux ont été déterminés par spectrométrie colorimétrique (méthode colorimétrique UV/Vis), tel que décrit dans Dubois *et al.* (1956). Par dosage phénol-acide sulfurique, une réaction de condensation entre l'acide sulfurique et les sucres est provoquée et il se forme un complexe orangé avec le phénol. Ce complexe absorbe une longueur d'onde entre 415 et 490 nm. L'absorption de la lumière est alors proportionnelle à la concentration en sucre. Une courbe étalon en utilisant le glucose comme équivalent a été réalisée.

4.6. Plateforme de modélisation Matlab/Simulink

Le modèle ADM1 (Batstone *et al.*, 2002) a été développé, sur la plateforme Matlab/Simulink, par Rosen *et al.* (2006). Le code de programmation nous a été rendu disponible et celui-ci a été utilisé et adapté aux conditions spécifiques de la dégradation de substrats riches en lipides, tels que les résidus d'abattoirs.

Le code de Rosen *et al.* (2006) intègre déjà deux modifications au modèle ADM1. La première est l'ajout de termes stœchiométriques permettant d'équilibrer l'azote et le carbone inorganique. Les variables de l'azote et du carbone inorganique, S_{IN} et S_{IC} respectivement, fonctionnent principalement comme réservoirs (source ou exutoire) de ces éléments (colonnes 10 et 11 de la matrice de Petersen dans l'ADM1; Batstone *et al.*, 2002). Les termes suivants ont été ajoutés par Rosel *et al.* (2006):

- * pour la lyse bactérienne ($j:13$ à 19 ; $i:11$), $S_{IN}=(N_{bac}-N_{xc})$ et
- * pour la désintégration ($j:1$, $i:11$), $S_{IN}=(N_{xc}-f_{XI,XC}N_i - f_{SI,XC}N_i - f_{pr,XC}N_{aa})$

La deuxième modification concerne l'inhibition provoquée par le pH. Batstone *et al.* (2002) utilisent des fonctions discontinues (de type "if-then-else") ce qui peut provoquer des instabilités numériques. Pour contourner cette possible instabilité, Rosen *et al.* (2006) utilisent la fonction de Hill (équation 4-1).

$$I_{pH} = \frac{K_{pH}^n}{S_{H^+}^n + K_{pH}^n}; \quad K_{pH} = 10^{-\left(\frac{pH_{LL} - pH_{UL}}{2}\right)}$$

$$n_i = \frac{3}{pH_{UL} - pH_{LL}}$$
(4-1)

5. Caractérisation des résidus d'abattoir de veaux de lait

Le premier des objectifs visé par cette recherche est d'identifier les principales caractéristiques des résidus d'abattoir de veaux de lait. Puisque cette information est absente dans la littérature, ceci constitue un apport important. Ces résidus serviront de substrat d'alimentation pour les réacteurs décrits dans le plan d'expériences (section 4.1).

Tel que déjà décrit dans la section précédente, ce substrat a été dilué pour obtenir les COV à appliquer aux procédés. Au total trois dilutions du substrat aurait due être nécessaires pour obtenir les concentrations décrites dans le plan d'expériences. Cependant, lors de la première étape fonctionnant à un TRH de 50 jours et une concentration moyenne de 57 g_{STV}/l (ST=6%), la concentration du substrat était tellement élevée, que si elle avait été appliquée au réacteur fonctionnant avec un TRH de 20 jours, l'inhibition aurait été immédiate. Cette condition n'aurait pas permis d'obtenir des informations pertinentes en régime permanent. Donc, une nouvelle dilution a été réalisée à une concentration d'environ 38 g_{STV}/l et un TRH de 20 jours. C'est à partir de cette concentration maximale du substrat dilué, que les autres dilutions ont été estimées pour obtenir les concentrations minimale et central du plan d'expériences, tel que décrit auparavant dans le tableau 4-2.

La première partie de ce chapitre explique, donc, les principales caractéristiques du substrat d'alimentation. La deuxième et dernière partie de ce chapitre décrit les caractéristiques principales de la biomasse utilisée pour inoculer les réacteurs.

5.1. Caractérisation des substrats d'alimentation

Les résidus d'abattoir utilisés pour alimenter les réacteurs ont été caractérisés lors de la réception au laboratoire et au fur et à mesure qu'ils étaient conditionnés à différentes concentrations pour alimenter les réacteurs. Du fait que le substrat brut ait été conditionné via la dilution, la caractérisation et la présentation de ces dilutions est nécessaire. En effet, les performances des réacteurs sont mesurées en fonction de la charge appliquée, donc, il est nécessaire de connaître aussi les caractéristiques des "substrats" d'alimentation. Une attention particulière a été portée lors de la dilution du substrat brut, néanmoins, lors de la caractérisation, toutes proportions gardées, de petites différences en proportion par rapport au substrat brut ont été observées.

D'autre part, la concentration des macros et micronutriments a aussi été analysée. En effet, les macro et micronutriments sont nécessaires pour un métabolisme bactérien adéquat. Ces analyses ont été réalisées une fois pour chacun des deux lots de substrat brut utilisé.

Les caractéristiques principales du substrat brut ainsi que les différentes concentrations utilisées pour alimenter les réacteurs sont montrées au tableau-5-1. Les substrats d'alimentation affichés dans le tableau 5-1 sont dénommés comme S_i ($i=1$ à 4). Pour ajuster les charges appliquées à chaque réacteur, ces substrats sont issus de différentes dilutions réalisées sur le substrat brut. Selon le plan d'expériences, les substrats S_1 à S_4 ont alimenté les réacteurs comme suit:

- $S_1 \rightarrow$ réacteur R_4 ,
- $S_2 \rightarrow$ réacteur R_5 ,
- $S_3 \rightarrow$ réacteur R_2 ,
- $S_4 \rightarrow$ réacteurs R_1 et R_3 .

Tableau 5-1. Caractérisation du substrat "brut" et des substrats d'alimentation.

Variable	Substrat brut	Substrats d'alimentation			
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
DCO _{TOT} (g/l)	660±157	109±26	88±5	41±2	28±2
DCO _{SOL} (g/l)	77±9	18±2	8±1	6±2	3±0,4
Lipides (g/l)	213±50	36±6	25±0,4	11±2	8±1,5
Protéines ^a (g/l)	85±21	16±2	8±2	4±1	3,3±0,5
Sucres (g/l)	6±1	0,9±0,3	0,7±0,1	0,45±0,1	0,3±0,1
AGLC (g/l)	135±38	25±9	20±1,5	8±2	5,8±1,4
AGV (g/l)	38±11	10±3	2,3±1	2,5±1	1,7±0,6
NTK (g/l)	15±2	2,7±0,2	1,7±0,2	0,9±0,1	0,6±0,1
NH ₄ ⁺ _{TOT} (g/l)	2,75±2	0,5±0,2	0,5±0,1	0,4±0,1	0,2±0,05
ST (g/l)	368±83	58±7	39±2	21±2	14,1±1
STV (g/l)	360±83	57±7	38±2	20±2	13,7±1
Alcalinité ^b	N/D	1,2±0,5	1,6±0,6	1,2±0,3	0,54±0,2
pH	5,4±0,8	5,7±0,3	6,2±0,2	6,15±0,1	6,1±0,1

Notes: Valeurs moyennes ±σ (écart-type); n>21. (a) Les protéines sont calculées en utilisant un facteur de 7,12xN_{org} correspondant à de la viande de bœuf. (b) Alcalinité en g_{CaCO₃}/l.

Le tableau 5-1 montre que les STV représentent environ 98% des ST. Cette proportion indique que la fraction organique du substrat est très grande et du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par Martinez-Sosa *et al.* (2009), Salminen *et al.* (2000) et Alvarez et Lidén (2008) pour des résidus de porc et de poulet.

La concentration des protéines affichées dans le tableau 5-1 a été calculée à l'aide d'un facteur de conversion de 7,12 fois la teneur d'azote organique. Le facteur 7,12 est celui utilisé pour les protéines bovines (Batstone *et al.*, 2002). A noter que si le substrat brut est utilisé pour alimenter un réacteur anaérobie à n'importe quel TRH, cela provoquerait en régime permanent une inhibition importante, due à la concentration élevée d'azote ammoniacal. En effet, selon Salminen *et al.* (2000) et Rodri-

guez-Martinez et al., (2002) entre 60 et 70% de l'azote organique est transformé en azote ammoniacal. Alors, en régime permanent il y aurait une concentration inhibitrice d'environ 11 g_NH⁺₄/l.

Au niveau expérimental, la teneur en azote des substrats d'alimentation dilués ne représenterait pas un risque d'inhibition important. La teneur en azote total la plus haute est celle correspondante au substrat le plus concentré, S₁, soit 2,7 g/l de NTK. Si environ 60% à 70% de l'azote organique est transformé en azote ammoniacal, alors, de 1,6 à 1,9 g_NH⁺_{4,TOT}/l d'ammonium total sera présent dans le réacteur ce qui est inférieur aux doses inhibitrices (>4 g_NH⁺_{4,TOT}/l).

Les résultats présentés au tableau 5-1 montrent que le substrat est composé principalement de lipides. Les teneurs en lipides mesurées sur un mélange de viscères et de sang de veaux de lait se situent dans la gamme de valeurs répertoriée par certains auteurs (de 10 à 74%). Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces variations, dont la nature d'alimentation de l'animal, le mélange des résidus ainsi que les techniques d'abattage et de récupération de matières. Les principales fractions des résidus d'abattoir analysés sont décrites au tableau 5-2.

Tableau 5-2. Composition en pourcentage des résidus d'abattoirs.

Substrat	Type de résidu	% des STV			
		Lipides	Hyd. Carb	Protéines	AGV
Cette étude ^a	Veaux de lait; sang et viscères	59±4%	2±0,3%	24±4%	12±4%
<i>Autres études:</i>					
Lokshina et al., 2003	Poulet	31,4%	18,6%	50,0%	Non décrit
Salminen et al., 2000	Poulet	10,0%	Non décrit	15,2%	Non décrit
Cuetos et al., 2008	Poulet	40,5%	Non décrit	38,9%	Non décrit
Martinez-Sosa et al., 2009	Porc (écumes de graisse)	74%	Non décrit	Non décrit	Non décrit

Notes: (a) valeurs moyennes ±σ (écart-type); n>21.

Les pourcentages donnés au tableau 5-2 montrent les valeurs moyennes obtenues à partir d'analyses de laboratoire réalisées sur le substrat brut et les substrats d'alimentation (S₁ à S₅). On observe que la teneur de lipides des résidus d'abattoir de veaux de lait est supérieure à celle des abattoirs de volaille, ceci est principalement dû au fait que les plumes des volailles font partie de la composition des résidus de volaille et surtout parce qu'il s'agit d'un autre type d'animal abattu.

5.1.1. Composition des lipides

Les AGLC (de C6 à C24) correspondent à environ 90% de la masse des lipides, le 10% restant correspond au glycérol. Les analyses des AGLC montrent que les acides myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18:1) et linoléique (C18:2) correspondent aux acides gras les plus abondants et comptent pour 93% du total des AGLC.

Les proportions d'AGLC analysés corroborent ce que Kuang (2002) et Martinez-Sosa et al. (2009) ont obtenu. En effet, lors de la caractérisation de résidus de porc et de suif de bœuf, ces 5 acides gras ont représenté 88% et 91% d'AGLC, respectivement. Les principaux AGLC rencontrés dans le substrat sont listés au tableau 5-3 alors que la liste complète des AGLC peut être consultée en annexe I.

Tableau 5-3. Principaux AGLC rencontrés dans les résidus d'abattoir analysés.

AGLC	Substrat brut (g/l)	% moyen ^a (p/p _{AGLC-tot})	% cumulatif
Acide laurique (C12)	1,3	1%	1%
Acide myristique (C14)	10,6	8%	9%
Acide palmitique (C16)	39,5	29%	38%
Acide palmitoléique (C16:1)	3,7	3%	41%
Acide stéarique (C18)	28,0	21%	61%
Acide oléique (C18:1)	40,0	30%	91%
Acide linoléique (C18:2)	7,5	5,6%	97%

Notes: (a) pourcentages moyens du substrat brut et des substrats d'alimentation; S₁ à S₄.

Pour les AGLC mesurés (tableau 5-3), environ 38% correspondent à des acides gras insaturés et tel que discuté à la section 2.4.1, ce type d'acides suivent un processus de dégradation différent des acides gras saturés lesquels entrent directement dans le cycle de la β -oxydation. En effet, les acides gras insaturés suivent d'abord un processus d'hydrogénation avant de rentrer au cycle de la β -oxydation (Sousa et al., 2009). Ces étapes supplémentaires pour les acides insaturés peuvent ralentir le taux de dégradation et augmenter les effets inhibiteurs (Lalman et Bagley, 2002).

5.1.2. Composition des AGV

L'analyse des AGV réalisée sur les résidus d'abattoir démontre que l'acide butyrique (C4) est l'AGV le plus abondant et compte pour environ 70% du total des AGV, tandis que l'acide propionique compte en moyenne pour 3% (tableau 5-4).

La présence d'acide propionique peut s'interpréter comme un risque d'inhibition, du fait de sa persistance (dégradation moins favorable) et peut alors s'accumuler et inhiber l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse (Salminen et al., 2000; Speece, 1996). Même si des concentrations inférieures à 8 g/l peuvent être tolérées, des faibles concentrations d'acide propionique (<1 g/l) sont un bon indicateur de la stabilité d'un procédé anaérobie (Speece, 1996; Boe et al., 2010).

Tableau 5-4. AGV rencontrés dans les résidus d'abattoir analysés.

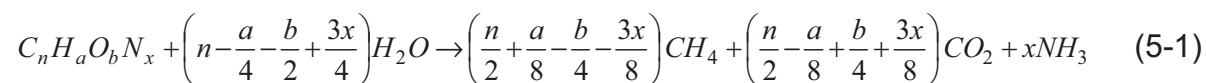
AGV	Substrat brut (g/l)	% moyen ^a (p/p _{AGV-tot})
Lactique (C3)	1,6	4,3%
Acétique (C2)	4,0	10,6%
Propionique (C3)	1,2	3,3%
Isobutyrique (C4)	1,6	4,2%
Butyrique (C4)	26,6	70,6%
Isovalérique (C5)	2,6	6,8%
Valérique (C5)	0,03	0,1%

Note: (a) pourcentages moyens du substrat brut et des substrats d'alimentation; S₁ à S₄.

À partir du tableau 5-4, on observe que le pourcentage d'acide propionique est très faible par rapport aux AGV, autrement dit, la concentration de cet acide est faible dans les résidus d'abattoir analysés. On peut espérer alors, que pendant l'opération des réacteurs, la concentration d'acide propionique soit faible et ne puisse pas être utilisé comme indicateur de stabilité, même sous des conditions d'opération inhibitrices. En plus, les concentrations d'acides gras à chaînes impaires (AGLC et AGV) et les concentrations des hydrates de carbone sont assez faibles et leur dégradation aussi produira peu d'acide propionique.

5.1.3. Potentiel méthanogène du substrat

Le potentiel méthanogène théorique du substrat, sans considérer la synthèse bactérienne, peut être estimé à l'aide de l'équation (2-12). Considérant les composés protéiques du substrat, l'équation (2-12) peut être réécrite comme suit:



En fonction de la caractérisation du substrat (tableau 5-1) et l'équation (5-1), il est possible de calculer le potentiel méthanogène théorique pour les différentes concentrations du substrat. À noter que les formules brutes des lipides, hydrates de carbone, des protéines et des AGV ont été utilisés dans l'équation (5-1). Le potentiel théorique et les pourcentages attendus de méthane et de CO₂ dans le biogaz sont présentés au tableau 5-5.

Tableau 5-5. Rendement de méthane théorique calculé.

	Subst. Brut	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
CH ₄ (moles/l _{substrat})	12,63	2,26	1,38	0,68	0,48
CO ₂ (moles/l _{substrat})	6,22	1,14	0,66	0,33	0,24
Moles totales (CH ₄ +CO ₂)	18,85	3,40	2,04	1,01	0,72
CH ₄ (% molaire)	67%	67%	68%	67%	67%
CO ₂ (% molaire)	33%	33%	32%	33%	33%
Vol. potentiel (l _{biogaz} /l _{substrat})	461,2	83,2	49,9	24,6	17,6
Vol. potentiel (l _{CH₄} /l _{substrat})	309,0	55,4	33,8	16,5	11,8
Rend. CH ₄ théorique (l _{CH₄} /kg _{STV}) ^a	858	975	888	826	859
Rend. CH ₄ théorique (l _{CH₄} /kg _{DCO}) ^a			382 ^b		

Abréviations: Vol., Volume; Rend., Rendement. (a) volume calculé à 25 °C et 1 atm; le même critère est appliqué partout dans les résultats. Le rendement théorique de CH₄ en DCO ne dépend ni du substrat ni des conditions d'opération.

Les rendements de méthane théoriques (tableau 5-5) ont été obtenus à partir des STV et de la DCO calculés. En effet, les valeurs des STV et de la DCO utilisés ont été obtenus à partir de la masse et de la DCO théorique des lipides, protéines, hydrates de carbone et AGV et non des valeurs de la DCO ni des STV obtenus en laboratoire. Une explication sera donnée dans la prochaine sous-section. Le potentiel méthanogène moyen calculé à partir des STV est de 881±57 l_{CH₄}/kg_{STV}.

Les potentiels méthanogènes mesurés à partir de la masse du substrat (l_{CH₄}/g_{STV}) ne sont pas identiques pour tous les substrats (tableau 5-5) parce que la proportion des composants varie selon les substrats (écartypes du tableau 5-1). D'autre part, le rendement en DCO est identique pour toutes les dilutions puisqu'il s'agit de la production théorique par masse de DCO.

5.1.4. STV calculés vs STV mesurés

Pour s'assurer que la précision des bilans soit adéquate, il faut donc déterminer si la masse totale des différentes fractions du substrat est similaire aux STV et/ou à la DCO mesurés, c'est-à-dire, si de façon générale, les lipides, les protéines, les hydrates de carbone et les AGV sont bien représentés par des mesures indirectes de la matière organique. Si ces représentations sont similaires alors les comparaisons entre les résultats obtenus et les simulations réalisées avec l'ADM1 seront

consistantes. En plus, cela signifie aussi que les hypothèses concernant les facteurs de conversion utilisés pour estimer les protéines à partir de l'azote organique sont pertinentes.

Par contre, si des écarts importants sont observés entre les valeurs mesurées et calculées, cela pourrait vouloir dire que d'autres composés organiques sont présents dans le substrat mais non mesurés directement. Alors, il faudra tenir compte (sous forme d'erreurs) de ces écarts pour ne pas sur ou sous-estimer les performances, surtout lors de l'utilisation du modèle ADM1.

Les STV mesurés peuvent donc être comparés aux valeurs obtenus des lipides, hydrates de carbone, protéines et AGV. En effet, la masse totale de ces composés devrait être similaire aux STV puisqu'il s'agit de la fraction organique du substrat. Le tableau 5-6 montre les deux comparaisons.

Tableau 5-6. Comparaison des STV mesurés et calculés à partir des compositions.

	Substrats d'alimentation				
	Substrat brut	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Lipides (g/l)	213	31	25	11	7,9
Protéines (g/l)	85,5	15,7	8,1	4	3,3
Sucres (g/l)	6	0,9	0,7	0,45	0,3
AGV (g/l)	37,7	10	2,3	2,5	1,7
STV _{calculés} (g/l)	342,5±82	62,7±14	36±3	18±4	13,2±3
STV _{mesurés} (g/l)	360±83	56,8±7	38±2	20±2	13,7±1

Notes: moyenne±σ (écart-type); n>21. Les moyennes des STV_{calculés} et des STV_{mesurés} sont similaires à 95% de confiance (test t-student).

Malgré la nature hétérogène du substrat, les comparaisons affichées au tableau 5-6 montrent des faibles différences. En effet les écarts entre les STV mesurés et calculés varient entre 3 et 10%. Les légères différences observées entre les STV calculés et mesurés seraient dues principalement à la nature du substrat, aux

facteurs de conversion utilisés pour estimer les protéines et les sucres ainsi qu'aux erreurs de manipulation et d'analyse.

À partir de ces comparaisons, il est possible de constater que les facteurs de conversion utilisés pour les substrats d'alimentation sont adéquats. D'autre part, en utilisant les STV comme la variable que représente la matière organique, on peut s'attendre à des erreurs de précision de 3 à 10% lors de l'expression de résultats.

5.1.5. DCO calculée Vs DCO mesurée

La DCO est aussi une mesure indirecte de la matière organique. De la même façon que pour les STV, les valeurs mesurées et calculées de la DCO ont été comparées. Cette comparaison a servi pour choisir le paramètre qui représente le mieux la matière organique des résidus d'abattoir, les STV ou la DCO. Cette comparaison sert aussi à vérifier si la représentation stœchiométrique des lipides, sucres et surtout des protéines est similaire à la DCO mesurée. Le tableau 5-7 affiche les comparaisons réalisées à partir des substrats d'alimentation.

Pour calculer la DCO, les lipides sont représentés par le triacylglycérol-stéarate ($C_{57}H_{110}O_6$) puisque les chaînes à 18 carbones sont les plus représentatives (tableau 5-3); les protéines sont représentées par les protéines bovines: $C_{4,9}H_{9,7}O_{2,6}N_{1,3}$ (Batstone et al., 2002); les hydrates de carbone par le glucose: $C_6H_{12}O_6$; et les AGV par les acides lactique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique et isovalérique.

Tableau 5-7. Comparaison de la DCO mesurée et la DCO calculée (g_DCO/l).

Composé	Facteur de conversion g _{DCO} /g	Substrat brut	Substrat d'alimentation			
			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Lipides	2,90	624,94	105,70	73,29	33,04	23,16
Protéines	1,30	108,45	19,89	10,26	5,08	4,24
Sucres	1,07	6,44	0,99	0,72	0,48	0,34
AGV	1,70	64,47	17,1	3,79	4,36	2,92
DCO _{TOT} -calculée		804±208	144±25	88±5	43±10	31±6
DCO _{TOT} -mesurée		660±157	109±26	57±10	41±2	28±2
Moyennes ^a		Similaires	Similaires	Différentes	Similaire	Similaires

Notes: (a) Test de différence de moyennes par test t-student à 95% de confiance (variances homogènes).

Les comparaisons des DCO mesurées et calculées (tableau 5-7) montrent des différences plus importantes que celles observées lors de la comparaison des STV. En effet, les écarts observés varient de 5% à 36%, tandis que ceux des STV sont plus faibles (entre 3 et 10%). La figure 5-1 affiche les différences obtenues avec les STV et avec la DCO.

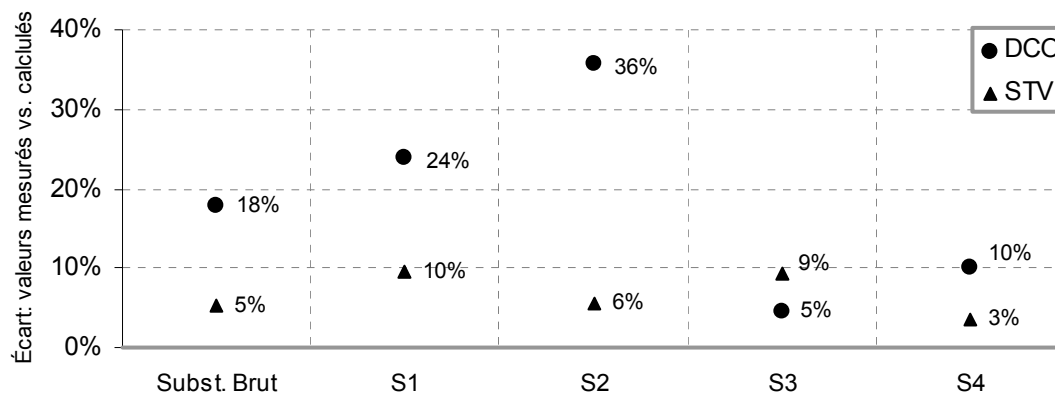


Figure 5-1. Écarts des valeurs absolues mesurées vs. calculées de la DCO et des STV.

Le substrat d'alimentation, S₂, affiche la différence la plus importante (36%); de plus, les moyennes sont statistiquement différentes (tableau 5-7; figure 5-1). Cela veut dire que les deux approches de DCO mesurée versus calculée, ne peuvent pas être comparées comme faisant partie du même échantillon. Les résultats indi-

quent plutôt, qu'ils se comportent comme deux substrats différents. L'explication de cette observation n'a pu être déterminée. Une des raisons possibles pourrait être due à la présence de lipides, lesquels peuvent sous-estimer la valeur réelle de la DCO (Canler, 2001). En effet, les substances grasses sont très hydrophobes et interfèrent avec les réactifs utilisés pour l'analyse de la DCO.

Le substrat brut et les substrats S₁, S₃ et S₄ ne montrent cependant pas le même comportement. Pour vérifier si les lipides empêchent une mesure précise de la DCO, Canler (2001) recommande de saponifier l'échantillon avant de réaliser le test de la DCO. Cette saponification permettrait d'améliorer l'homogénéité et la solubilité des substances lipidiques.

Donc, les substrats S₁, S₂ et S₄ ont été saponifiés² et ensuite leur DCO a été mesurée et comparée à la DCO des échantillons sans saponification, voir tableau 5-8.

Tableau 5-8. Test de saponification. DCO saponifiés Vs. DCO non saponifiés.

Substrat	DCO (g/l)			Différence absolue: Saponifié Vs. Calculé (%)
	Saponifiée	Non saponifiée	Calculée	
S ₁	129±11	109±26	144±25	10%
S ₂	81±6	57±10	88±5	8%
S ₄	33±1	28±2	31±6	7%

Tel que montré au tableau 5-8, la DCO du substrat S₂ montre des différences notables avec et sans saponification, cela laisse sous entendre que la DCO du S₂ est différente quand l'échantillon est saponifiée et non saponifiée. Cela viendrait confirmer ce qui est affiché au tableau 5-7 où la DCO calculée est supérieure à celle mesurée. De plus, les deux valeurs obtenues DCO calculée et DCO saponifiée du substrat S₂ sont, très proches (88±5 et 81±6 respectivement). En générale, les dif-

² Les échantillons ont été saponifiés en ajoutant le même nombre des moles du KOH à ceux estimés aux AGLC contenus dans 40 g d'échantillon et le mélange s'est complété avec 100 ml d'eau distillé. Ensuite le tout a été placé sur une plaque chauffante avec agitation magnétique entre 60 et 100 °C pendant une demi-heure pour accélérer la réaction d'hydrolyse. Le pH doit être près de 14 et la saponification a lieu quand un solubilisation et un léger moussage sont observés (Canler, 2001).

différences absolues entre les DCO des échantillons saponifiés et les DCO calculées se rapprochent plus des différences observées entre les STV mesurés et calculés (figure 5-1 et tableau 5-6).

La saponification offre donc la possibilité d'obtenir une troisième valeur et la comparer avec la DCO calculée et la DCO mesurée, ceci permettra de vérifier si cette valeur est plus proche de l'un ou de l'autre des résultats (calculée ou mesurée) et de mieux identifier la valeur la plus fiable à utiliser. Si le test de la DCO était refait à nouveau ou si la DCO des échantillons riches en lipides (% supérieur à environ 40% des STV) devait être mesurée, il serait donc recommandable de saponifier les échantillons avant de réaliser ce test.

Étant donné que les STV offrent une meilleure précision pour l'expression des résultats et représentent mieux (variabilité réduite) les composants du substrat (lipides, protéines, hydrates de carbone et AGV) que la DCO, alors, il sera plus adéquat d'utiliser les STV comme paramètre représentant la matière organique. Néanmoins, la DCO est une unité nécessaire et utile pour expliquer les charges, les performances d'épuration et rendements de méthane.

5.1.6. Macro et Micronutriments

Tel que recommandé par Speece (1996) et Gerardi (2003) la présence de micronutriments dans tout procédé anaérobie est importante pour le métabolisme bactérien. Le fer, le calcium, le magnésium, le zinc, le cobalt, le nickel, le soufre, l'azote et le phosphore seraient parmi les éléments les plus importants pour assurer un métabolisme bactérien adéquat. La concentration requise dans le substrat d'alimentation peut être estimée à l'aide de l'équation 2-1 présentée ici à nouveau (Chernicharo, 2007):

$$NT_r = S_0 \times Y_{X/S} \times NT_{bac,i} \times \frac{ST}{STV} \quad (2-1)$$

Concernant les résidus d'abattoir, il est nécessaire de s'assurer que les nutriments soient disponibles pour les besoins de la biomasse, surtout concernant la teneur en fer. En effet les veaux de lait ne sont nourris qu'avec du lait et cela provoque une carence importante de cet élément.

Les concentrations de macro et micronutriments rencontrés dans le substrat brut ainsi que les estimations théoriques des nutriments nécessaires en fonction de la DCO du substrat sont affichées au le tableau 5-9 montre. La concentration N_r du tableau 5-9 a été calculée à l'aide de l'équation 2.1, en prenant un rendement bactérien, $Y_{X/S}$, égale à 0,07 g_{STV}/g_{DCO}.

Tableau 5-9. Macro et micronutriments dans le S_2 et teneurs requises par la biomasse.

Variable	Concentration de nutriments mesurés dans le substrat brut	N_{T_r} : nutriments requis pour la digestion du substrat brut
ST/STV	1,02	N/A
DCO (g/l)	660	N/A
N (mg/l)	15000	3071
P (mg/l)	1300	709
K (mg/l)	1522	472
S (mg/l)	813	472
Ca (mg/l)	713	189
Mg (mg/l)	308	142
Fe (mg/l)	334	85
Ni (mg/l)	1,1	5
Co (mg/l)	0,5	4
Mo (mg/l)	0,5	3
Zn (mg/l)	61	3
Mn (mg/l)	5,6	1
Cu (mg/l)	18,7	05

En général, la plupart des macros et micronutriments requis pour un métabolisme bactérien adéquat sont disponibles dans le substrat d'alimentation. Seulement la concentration de trois micronutriments du substrat est sous le seuil requis par la biomasse. En effet, les concentrations du nickel, du cobalt et du molybdène sont inférieures à la concentration idéale.

Il est toutefois possible de vérifier s'il existe un manque de Ni, Co et Mo. En effet, si le rendement énergétique des réacteurs à faible charge n'est pas proche du potentiel méthanogène théorique du substrat, il s'agirait alors d'un possible manque de ces éléments. De plus, tel que décrit par Gerardi (2003), il est possible que le nickel et le cobalt soient surtout utilisés par les bactéries méthanogènes et pas par toute la biomasse. Donc, il est possible que les concentrations de Ni, Co, et Mo présentes dans le substrat soient suffisantes pour les populations méthanogènes.

5.1.7. Charges organiques appliquées

La performance des 5 réacteurs (R_1 à R_5) a été mesurée en fonction des deux variables principales; le TRH et la concentration du substrat d'alimentation (S_0) à l'affluent. Étant donné que le volume liquide des réacteurs est demeuré constant à 11 litres, alors ces deux variables peuvent être représentées par la charge organique volumique COV ($COV=Q \cdot S_0/V=S_0/TRH$).

À partir des TRH et des différentes concentrations à appliquer en substrat, les charges organiques volumiques (COV) peuvent être estimées et exprimées en DCO ou en STV. Tel que déjà décrit auparavant, la représentation de la matière organique par les STV est plus précise que la DCO. Cependant, on présente la COV en DCO parce que, plus tard, la DCO sera utilisée pour représenter le rendement de méthane et les performances d'épuration.

D'autre part, le substrat étant riche en lipides, il importe, lors de l'établissement des critères de dimensionnement, d'estimer aussi la charge lipidique volumique puisque ce critère est directement lié aux effets d'inhibition. Quoique peu utilisée dans la littérature, en établissant une plage de charges lipidiques, cette nouvelle variable permettra de mieux contrôler la digestion de résidus riches en lipides. Le tableau 5-10 affiche les COV pour chaque essai réalisé.

Tableau 5-10. Charges volumiques appliquées aux expériences réalisées.

Essais	TRH (j)	Substrat	COV _{STV} (g/l·j)	COV _{DCO} (g/l·j)	COV _{LIP} (g/l·j)
R ₁	50	S ₄	0,27±0,02	0,55±0,04	0,16±0,03
R ₂	35	S ₃	0,57±0,06	1,2±0,05	0,32±0,07
R ₃	20	S ₄	0,68±0,06	1,4±0,09	0,40±0,08
R ₄	50	S ₁	1,14±0,14	2,2±0,53	0,72±0,11
R ₅	20	S ₂	1,9±0,11	4,4±0,25	1,25±0,02

Notes: valeurs moyenne±σ (écart-type); n>21.

Malgré l'hétérogénéité du substrat d'alimentation, les COV appliquées aux cinq réacteurs (tableau 5-10) sont similaires aux COV proposées par le plan d'expériences (section 4.1). Cette similitude, permettra, alors, de comparer les effets des deux variables (TRH et concentration du substrat) sur la performance des réacteurs. En même temps, cela permet de vérifier si la façon dont le substrat a été dilué est adéquate.

5.2. Caractérisation de la biomasse

Le digestat d'un réacteur anaérobie de la basse militaire de Valcartier a été utilisé pour ensemer les réacteurs. Le digestat n'a pas été dilué et a été appliqué directement pour remplir les réacteurs (R₁ à R₅) de 11 litres. Les caractéristiques du digestat de Valcartier sont présentées au tableau 5-11.

Concernant la concentration des protéines dans le digestat de Valcartier, un facteur de 6,9 fois la concentration d'azote organique a été appliqué, ce qui correspond à la teneur protéique des boues activées (Sridhar et Pillai, 1973).

Tableau 5-11. Caractérisation du digestat de Valcartier.

Paramètre	Biomasse ^b (g/l)
DCO _{TOT}	25,47±1,04
DCO _{SOL}	0,30±0,12
Lipides	0,13±0,05
Protéines ^a	6,7±0,7
Sucres	3,9±0,2
AGLC	0,015±0,005
AGV	0,02±0,04
NTK	1,66±0,08
NH ₄ ⁺ _{TOT}	0,69±0,04
ST	22,5±1,1
STV	16,28±0,95
Alcalinité (g _{CaCO3} /l)	2,6±0,2

Notes: a) Valeur calculée. b) valeurs moyennes±σ (n=4).

Le digestat était de couleur noire, et dégageait une odeur de terre mouillée. La consistance était pâteuse une fois décantée. 50% du volume de boues ont sédimementé entre 2 et 10 heures dans un cône Imhoff.

Les résultats affichés au le tableau 5-11 montrent que la concentration de la DCO soluble est très faible par rapport à la DCO totale, ce qui veut dire que le digestat est composée de 99% de matière organique particulaire (DCO_{PAR}= 25,2 g/l).

Une façon simple d'estimer si la DCO particulaire du digestat (DCO_X) est composée principalement de biomasse, est de transformer les STV en DCO. Le facteur de 1,42 fois les STV peut être appliqué. Ce facteur est issu de la DCO théorique de la biomasse (C₅H₇O₂N). Alors à partir du tableau 5-11: 16 g_{STV}/l ×1,42 donne 23 g_{DCO}/l. La différence entre la DCO_X calculée à partir des STV et la DCO_X mesurée est de 9%. Cette différence indique, en effet, que le digestat de Valcartier est composé principalement de biomasse. Dorenavant, le digestat de Valcartier sera appelé biomasse.

5.2.1. Analyse des STV de la biomasse

La biomasse est représentée par les STV à l'effluent d'un réacteur anaérobie. Le but de cette analyse est de trouver des indicateurs qui aideront à déceler si des solides appartenant au substrat d'alimentation se trouvent à l'effluent, surtout quand des effets d'inhibition seront présents.

Selon la littérature, les protéines sont la fraction la plus importante des bactéries et comptent entre 40% et 50% des STV. Les sucres et les lipides contribuent pour 25% des STV. Le restant peut être interprété comme étant d'autres composés cellulaires tel que l'ARN; en effet, l'ARN et l'ADN comptent pour environ 24% de la composition cellulaire des bactéries (Brock *et al.*, 1994; Callen, 2000).

Concernant la biomasse utilisée pour inoculer les réacteurs, les proportions des protéines, des sucres et des lipides diffèrent de celles correspondant à la composition cellulaire des bactéries (tableau 5-12).

Tableau 5-12. Composition des bactéries et de la biomasse de Valcartier (%STV).

Composant	Boues de Valcartier (% STV)	Composition à titre indicatif. Microorganisme (% STV)		
		<i>Pseudomonas sp^a</i>	<i>Salmonella typhi^b</i>	<i>Escherichia coli^c</i>
Protéines	41%	50-65%	55%	50%
ARN+ADN	N/D	8-12%	24%	23%
Lipides	1%	1,5-3%	9%	7%
Sucres	24%	N/D	5%	7%
Petites biomolécules	N/D	N/D	6%	10%
Ions inorganiques	N/D	3-7%	1,1%	3%

Source:(a) Najafpour, 2007; (b) Brock *et al.*, 1994; (c) Callen, 2000. Selon Callen (2000) et Brock *et al.* (1994) la teneur en eau des bactéries est de 70% et de 80% respectivement. N/D: non-décrit.

Le tableau 5-12 permet de percevoir que la teneur en lipides de la biomasse de Valcartier est d'à peine 1% des STV. Au total, la somme des protéines, lipides et sucres comptent pour seulement 66% des STV. Ceci veut dire, qu'en effet, il y a

d'autres composés qui font partie des STV, mais qui n'ont pas été mesurés, comme c'est le cas des ARN et ADN bactériens.

Du fait de leur faible concentration dans la biomasse, les concentrations de lipides à l'effluent des réacteurs peuvent être utilisées pour déterminer si une fraction du substrat n'a pas été dégradée. En effet, si les lipides représentent 1% des STV dans la biomasse de Valcartier, alors, quand à l'effluent des réacteurs, cette proportion sera supérieure, cela voudra dire qu'une partie du substrat d'alimentation n'a pas été dégradée.

Concernant la distribution des AGLC dans la biomasse de Valcartier, les plus abondants ont été les acides palmitique (21%), stéarique (52%) et oléique (21%). On peut dire alors, que dans la biomasse, l'acide stéarique est le plus abondant des AGLC. Cet acide pourrait éventuellement être aussi utilisé pour détecter si des solides provenant du substrat d'alimentation se trouvent à l'effluent. En effet, dans le substrat d'alimentation, l'acide stéarique est moins abondant que dans la biomasse et représente 21% des AGLC.

5.2.2. Ratio F/M

Le ratio entre le substrat fourni et la biomasse (F/M; food/microorganisms) est un indicateur quantitatif qui permet de vérifier s'il existe dans un procédé une quantité suffisante de microorganismes pour dégrader une quantité de substrat.

Concernant la digestion anaérobie des AGLC, ce ratio sert aussi à déterminer si "l'épaisseur" ou la quantité des AGLC adsorbés sur la paroi cellulaire dépasse la capacité enzymatique de dégradation. Du fait que les AGLC sont dégradés seulement quand ils sont adsorbés sur la paroi cellulaire des bactéries acétogènes syntrophiques, Pereira *et al.* (2004) démontrent que le ratio F/M exerce une influence importante pour atteindre une minéralisation maximale des substrats riches en lipides. Ceci coïncide aussi avec les résultats obtenus par Palatsi *et al.* (2010) qui

compare différentes fonctions d'inhibition. L'approche qui modélise le mieux la dégradation des AGLC est celle qui tient compte du ratio F/M.

D'autre part, Souto et al. (2010) ont réalisé des tests sur l'activité méthanogène spécifique en fonction de plusieurs variables, tel que la température, la concentration du substrat et le ratio F/M. L'acétate a été utilisé comme substrat d'alimentation. Leurs résultats suggèrent que le ratio F/M initial aurait une plus forte influence sur l'activité méthanogène spécifique que les autres variables testées. Le tableau 5-13 présente les ratios F/M initiaux des expériences réalisées et compare aux ratios maximaux recommandés par différents auteurs.

Tableau 5-13. Valeurs F/M initiales appliquées aux essais.

Essai	Ratio F/M		
	g_{DCO}/g_{STV}	g_{STV}/g_{STV}	g_{AGLC}/g_{STV}
R ₁	0,038	0,017	0,007
R ₂	0,075	0,035	0,014
R ₃	0,094	0,042	0,018
R ₄	0,176	0,070	0,031
R ₅	0,270	0,117	0,062
Souto et al. (2010)	De 0,125 à 0,750	De 0,117 à 0,703	
Pereira et al. (2004)			0,340
Martinez-Sosa et al. (2009)			De 0,160 à 0,224

Les valeurs F/M initiales obtenues pour tous les essais sont inférieures aux valeurs maximales rapportées par différents auteurs lesquels ont utilisé des substrats riches en AGLC. Il y aurait alors, au début des expériences, une quantité suffisante de bactéries pour dégrader la charge appliquée.

D'autre part, une quantité élevée de biomasse initiale assure aussi que la production de boue sera proportionnelle à la charge appliquée. Une biomasse initiale trop faible, implique que seulement une fraction de la charge appliquée sera hydrolysée et digérée et la production de boue sera proportionnelle seulement à la fraction digérée. Sous ces conditions, le temps nécessaire pour que la biomasse soit en

équilibre avec la charge appliquée peut atteindre plusieurs mois et ce, sans compter les effets d'inhibition (Maroun et El Fadel, 2007).

5.3. Récapitulatif de la caractérisation du substrat et de la biomasse

Les résidus d'abattoir de veaux de lait sont très riches en lipides (59% des STV). Les AGLC à 18 carbones représentent plus du 50% de l'ensemble des AGLC et l'acide palmitique (C16) compte pour 29% des AGLC. D'autre part, la concentration de protéines représente 24% des STV, ceci se traduit par une concentration d'azote total de 15 gNTK/l. Les concentrations élevées d'azote et des AGLC dans le substrat brut empêche son utilisation directe pour alimenter des digesteurs anaérobies de type CSTR.

Les quatre substrats préparés pour alimenter les réacteurs, en diluant le substrat brut, ont permis d'éliminer l'inhibition provoquée par l'ammoniac, mais pas celles provoqués par les AGLC. En effet, la concentration élevée de lipides dans le substrat et les TRH appliqués à certains réacteurs, ont provoqué des conditions d'opération inhibitrices. De plus, parmi les AGLC mesurés, 38% correspondent à des acides insaturés. Ces types d'AGLC doivent être hydrogénés avant d'entrer à la β -oxydation, ce qui peut ralentir le taux de dégradation.

Les AGV représentent environ 10% des STV. L'acide butyrique est le plus abondant et représente 70% des AGV. Les acides à chaînes impaires (valérique, iso-valérique et propionique) sont en concentrations trop faibles pour être utilisés comme indicateur d'inhibition.

Sélon les résultats obtenus, les STV représentent mieux la matière organique que la DCO. Il est, donc, plus adéquat d'utiliser les STV comme paramètre représentant la matière organique. Néanmoins, la DCO est une unité nécessaire et utile pour expliquer et comparer les rendements de méthane expérimentales et théoriques maximales ($382 \text{ lCH}_4/\text{kgDCO}$). Pour cette raison, les deux variables ont été

utilisées pour exprimer les charges, les performances d'épuration et les rendements de méthane.

La charge lipidique COV_{LIP} a été utilisée comme une nouvelle variable. L'utilisation de celle-ci est plus précise pour l'établissement des critères de dimensionnement lors de la digestion de substrats riches en lipides. Ce critère est lié directement aux effets d'inhibition.

Le potentiel théorique de production de méthane du substrat brut et des substrats d'alimentation est de $382 \text{ l}_{CH_4}/\text{kg}_{DCO}$. En fonction des STV le potentiel moyen calculé est de $881 \pm 57 \text{ l}_{CH_4}/\text{kg}_{STV}$. Ces rendements de méthane ont servi à comparer les résultats obtenus par les réacteurs et à établir ainsi leurs performances et leur degré d'inhibition.

En général, les concentrations des macro et micronutriments dans le substrat seraient suffisantes pour garantir le développement bactérien, seulement le nickel, le cobalt et le molybdène seraient déficitaires. Toutefois, le taux de dégradation de l'acétate ne sera pas affecté, car l'utilisation de ces éléments semble liée seulement aux méthanogènes (voir section 5.1.6).

Le digestat utilisé pour ensemercer les réacteurs est composé principalement de particules, soit 99% de la DCO. Selon les estimations de la DCO à partir des STV, la plupart de ces solides seraient composés de biomasse. L'analyse de la composition des STV de ce digestat a démontré que les lipides représentent seulement 1% (m/m). Alors si les concentrations de lipides à l'effluent des réacteurs deviennent supérieures à ce pourcentage, cette observation devrait indiquer qu'une fraction du substrat d'alimentation n'a pas été dégradée.

6. Dimensionnement et du suivi des réacteurs

Les expériences réalisées au laboratoire ont servi à définir les conditions d'opération sans inhibition, à choisir les indicateurs d'inhibition les plus importants, et à déceler laquelle des deux variables (TRH et S_0) a l'impact le plus important sur la performance des réacteurs tant sur le rendement énergétique (production de biogaz) que sur la performance épuratoire du procédé. De plus, de l'information a été obtenue pour trouver les valeurs des paramètres bio-cinétiques d'inhibition. Ces paramètres bio-cinétiques seront utilisés pour adapter le modèle ADM1 aux substrats riches en lipides.

Les expériences de laboratoire peuvent se diviser en deux étapes, la première étape visait à trouver la concentration maximale du substrat d'alimentation qui pouvait être appliquée. Le TRH de 50 jours a été utilisé pour minimiser le potentiel d'inhibition du substrat. Lors de la deuxième étape, des conditions d'opération différentes ont été appliquées selon le plan d'expériences. Cependant, en raison des charges appliquées, le plan d'expériences a dû être modifié et l'une des conditions d'opération n'a pas été testée, ceci dû principalement à des contraintes de temps. Heureusement, cette condition d'opération a pu être substituée par les résultats obtenus de la première étape.

La concentration d'azote total Kjeldhal (NTK) a servi comme indicateur pour identifier le moment où les procédés devraient aboutir au régime permanent. En effet, le NTK peut servir comme traceur puisque cette variable est presque complètement conservatrice dans le procédé. Donc, quand la concentration d'azote total NTK dans le réacteur sera constante pendant un certains temps et similaire à la concentration du substrat d'alimentation, cela voudra dire, "symboliquement", que le régime permanent a été atteint.

En général, le régime permanent des procédés devrait être atteint quand le temps d'opération est d'environ trois fois le TRH (section 4.1). D'autre part, lors de la di-

gestion, une grande proportion de l'azote organique du substrat d'alimentation est transformée en azote ammoniacal. Généralement, en régime permanent, entre 60 et 70% du NTK dans les réacteurs correspond à l'azote ammoniacal, NH_4^+ .

Les expériences de laboratoire sont présentées en trois sections:

- Pour la première section, l'identification des conditions d'opération non-inhibitrices est analysée. Cette section permettra d'établir des critères d'opération qui garantissent une digestion performante et robuste de résidus d'abattoir.
- Dans la deuxième section, l'évolution des variables et l'opération des réacteurs sous des effets d'inhibition sont étudiées. Cette section décèle les principaux indicateurs d'inhibition et leur évolution dans les réacteurs opérant à des COV élevées.
- La troisième et dernière section se veut un premier effort pour établir des critères de dimensionnement, le tout en fonction de la concentration du substrat et du TRH. En effet, pour la digestion anaérobie de résidus d'abattoir dans un réacteur de type CSTR, ces critères de dimensionnement permettront de favoriser une performance d'épuration et une robustesse optimale sous différentes conditions d'opération.

6.1. Identification des conditions d'opération non-inhibitrice (réacteurs R₁ et R₂).

Selon la littérature, une digestion anaérobie efficace de résidus d'abattoir exige un TRH élevé et de faibles concentrations du substrat d'alimentation (Salminen et Rintala., 2002a; Lokshina et al., 2003; Le Bihan, 2008).

Ces conditions d'opération à faible charge ont été garanties pour les réacteurs R₁ et R₂ lesquels ont fonctionné sous des faibles charges. En effet, les conditions d'opération du R₁ et du R₂ correspondent au point inférieur et central du plan d'expériences. Pour ces deux conditions d'opération, les concentrations des substrats ont été les plus faibles et les TRH les plus longs:

- R₁: TRH de 50 jours et substrat d'alimentation S₄ égale à 28 g_{DCO}/l,
- R₂: TRH de 35 jours et substrat d'alimentation S₃ égale à 41 g_{DCO}/l.

Le tableau 6-1 montre les performances épuratoires, en régime permanent, des réacteurs R₁ et R₂; régime atteint après 100 et 90 jours d'opération respectivement. Bien que la charge appliquée au R₂ soit le double de celle appliquée au R₁, les performances d'épuration sont similaires, tel que le montre les concentrations en régime permanent des ST et des STV à l'effluent des réacteurs R₁ et R₂ (tableau 6-1). Les performances obtenues par le réacteur R₂ sont, possiblement dans une zone optimale de conditions d'opération.

Tableau 6-1. Effluent des réacteurs R₁ et R₂ en régime permanent.

Variable		Réacteur		
		R ₁	R ₂	
Conditions d'opération	S ₀	g_STV/l	14	20
		g_DCO/l	28	41
	TRH (j)		50	35
	COV _(Kg_LIP/m³.j)		0,16	0,32
	COV _(Kg_STV/m³.j)		0,3	0,6
	COV _(Kg_DCO/m³.j)		0,6	1,2
Caractéristiques de l'effluent	DCO _{TOT} (g/l)		3,4±0,5	5,9±0,8
	DCO _{SOL} (g/l)		0,3±0,02	0,5±0,13
	Lipides (g/l)		0,014±0,01	0,32±0,2
	Protéines (g/l)		1,5±0,14	2±0,1
	Sucres (g/l)		0,4±0,05	0,4±0,1
	AGLC (g/l)		0,01±0,01	0,03±0,02
	AGV (g/l)		0,02±0,01	0,13±0,09
	NTK (g/l)		0,74±0,04	1±0,02
	NH ₄ ⁺ _{TOT} (g/l)		0,52±0,02	0,7±0,01
	ST (g/l)		3,6±0,35	4,1±0,5
	STV (g/l)		2,9±0,25	3,4±0,5
	Alcalinité (g_CaCO ₃ /l)		1,97	2,6
	pH		6,91	7,04

Notes: S₀ représente la concentration du substrat d'alimentation. Les protéines dans la biomasse sont calculées utilisant un facteur de 6,9xN_{org} (Sridhar et Pillai, 1973). Valeurs moyennes ±σ ; n>21 selon le TRH.

6.1.1. Établissement du régime permanent par l'azote.

En général, pour les deux réacteurs, le régime permanent est observé à environ trois fois le TRH, à ce moment là, on observe que la concentration de NTK dans les réacteurs est similaire à celle du substrat d'alimentation, les figures 6-1 et 6-2 montrent l'évolution de l'azote pour le R₁ et le R₂.

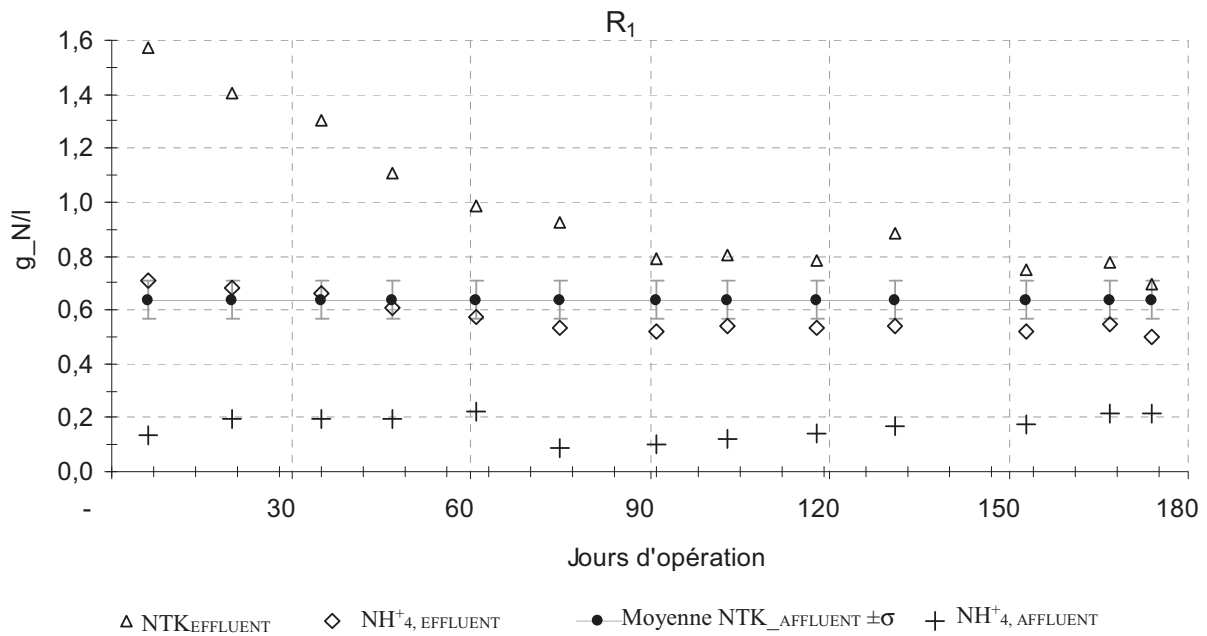


Figure 6-1. Suivi de l'azote dans le réacteur R₁.

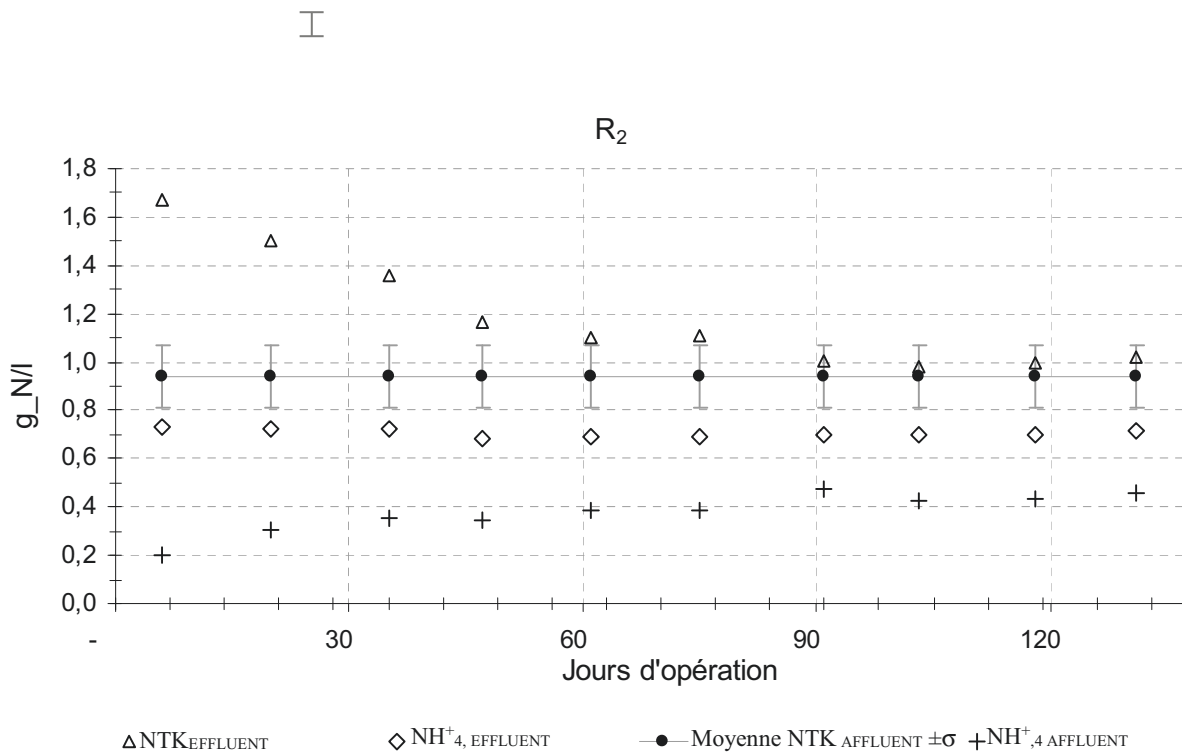


Figure 6-2. Suivi de l'azote dans le réacteur R₂.

En régime permanent, l'azote ammoniacal dans les réacteurs R_1 et R_2 , correspond, aux résultats observés aussi par Salminen et al. (2000) et Rodriguez-Martinez et al. (2002), à environ 71% et 70% du NTK respectivement (figures 6-1 et 6-2). En effet, les concentrations moyennes dans le R_1 , pour cette période est de 0,74 g_NTK/l et de 0,52 g_NH⁺₄/l. Concernant le réacteur R_2 ces concentrations sont de 1 g_NTK/l et 0,7 g_NH⁺₄/l.

D'autre part, il faut noter qu'au début la concentration de NTK contenu dans les deux réacteurs est supérieure à la concentration du substrat d'alimentation, mais elle diminue, par lessivage, graduellement et de façon exponentielle.

Tel que décrit auparavant et même à de faibles concentrations, l'ammoniac affecte l'homéostasie bactérienne. La concentration de NH₃ a été alors calculée, pour vérifier s'il y a eu des effets d'inhibition, liés à l'azote. À un pH de 6,9 et 7 dans les R_1 et R_2 , respectivement, la concentration de NH₃ a été de :

- $R_1 = 4 \text{ mg_NH}_3\text_/N/l$,
- $R_2 = 8 \text{ mg_NH}_3\text_/N/l$.

Les concentrations d'ammoniaque estimées, pour les réacteurs R_1 et R_2 , ne représentent aucun risque d'inhibition. En effet, une inhibition de 50% sur la méthanogénèse a été observée quand la concentration d'ammoniac était de 220 mg_NH₃/l (Chen *et al.*, 2008).

6.1.2. Performances des réacteurs R_1 et R_2 .

La performance d'épuration mesure la capacité d'un procédé pour dégrader la matière organique. Cette performance sert alors à comparer les réacteurs qui ont fonctionné sous différentes conditions d'opération et à déterminer laquelle de ces conditions est la plus efficace et robuste. Les critères de dimensionnement sont donc établis en fonction des performances obtenues. De plus, la performance d'épuration permet d'apprécier la dégradabilité du substrat d'alimentation.

En raison de l'absence d'effets d'inhibition dans les réacteurs R₁ et R₂, les concentrations des acides gras ont été faibles (tableau 6-1) et les performances d'épuration élevées. De ce fait, et tel que le remarquent Siegrist et al. (2005), en régime permanent, l'enlèvement des lipides et des STV a été supérieure à 95% et 80% respectivement. Ces observations sont présentées aux figures 6-3 et 6-4.

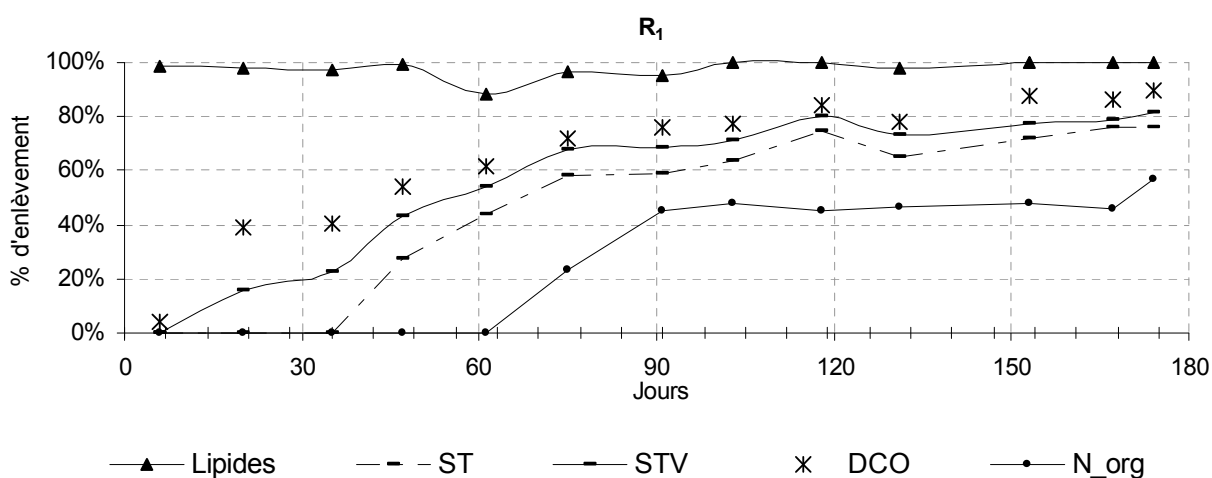


Figure 6-3. Performances d'épuration dans le R₁.

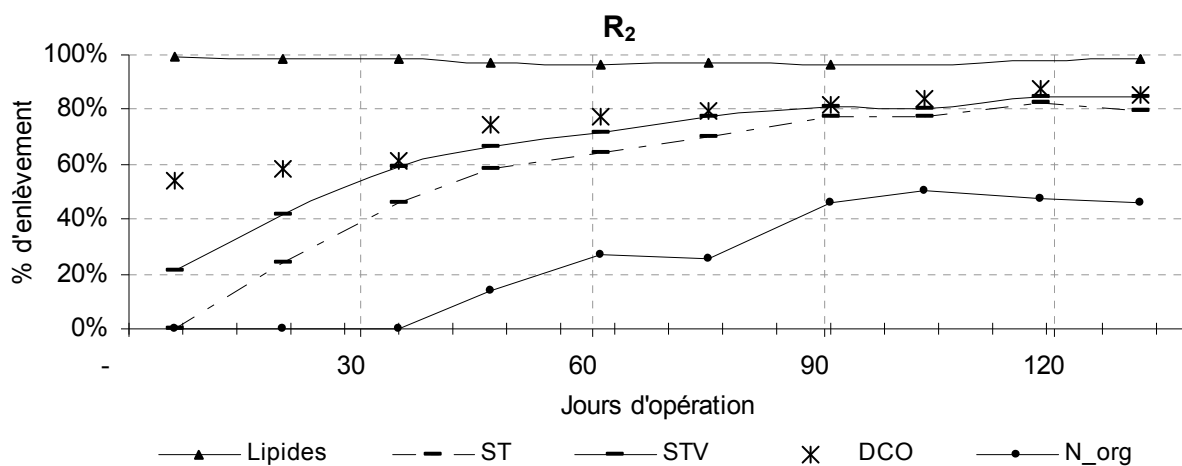


Figure 6-4. Performance d'épuration dans le R₂.

La performance élevée d'épuration de lipides (>95%) des réacteurs R₁ et R₂, du début à la fin, démontre que ni l'origine de la biomasse ni l'adaptation au substrat ont été des facteurs à tenir compte pour améliorer le fonctionnement du procédé d'épuration, tel que suggéré par plusieurs recherches sur la digestion de résidus d'abattoir (Rodríguez-Martínez *et al.*, 2002; Martínez-Sosa *et al.*, 2009; Pilidis et Zarkadas, 2008).

Au contraire, le comportement observé, face à la digestion d'un substrat riche en lipides, semble avoir été plus en accord, avec les expériences réalisées par Hwu *et al.* (1998). En effet, la performance de dégradation des lipides (ou des AGLC) serait surtout influencée par le degré d'adsorption des AGLC sur la paroi cellulaire des bactéries; soit la surface spécifique de la biomasse exposée aux AGLC, de façon indirecte par le rapport AGLC/biomasse. Plus ce rapport est élevé, plus l'inhibition est importante (Hwu *et al.*, 1998).

D'autre part, on observe que les performances d'épuration des ST, STV et de la DCO demeurent pratiquement constantes à partir des jours 103 et 91 d'opération dans les réacteurs R₁ et R₂ respectivement (figures 6-3 et 6-4). Donc, il est possible qu'en absence d'inhibition, le régime permanent "biologique" arrive un peu avant les trois TRH estimés dans la section 4.1.

Concernant la dégradation de l'azote organique, on observe que le pourcentage d'enlèvement reste stable à partir de 90 jours d'opération et ce pour les deux réacteurs, R₁ et R₂ (figures 6-3 et 6-4). Après 90 jours d'opération, la dégradation moyenne de l'azote organique est similaire dans les deux réacteurs, elle est de 48%.

La dégradation de l'azote organique est inférieure à la dégradation des lipides parce qu'une fraction de l'azote organique est assimilée sous forme de biomasse et une autre fraction pourrait être considérée comme étant difficilement biodégradable. En effet, les protéines dans les réacteurs R₁ et R₂ représentent en régime permanent 51% et 58% des STV (tableau 6-1). Ainsi les proportions des protéines

dans les réacteurs R₁ et R₂ sont similaires à celles mesurées dans la biomasse utilisée pour ensemercer les réacteurs (section 5.2.1).

D'autre part, si la performance d'épuration est élevée, cela veut dire que le rendement de méthane, dans les deux réacteurs, a été également haut. Ce rendement est calculé à partir de la production de méthane et de la quantité de substrat utilisé pour alimenter les réacteurs (charge organique). Les résultats obtenus sont présentés aux figures 6-5 et 6-6.

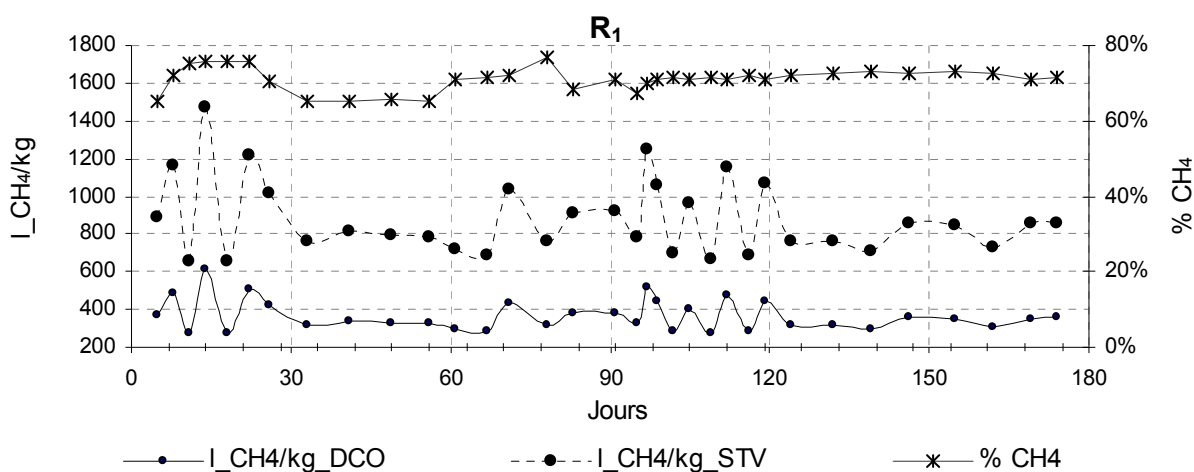


Figure 6-5. Rendement et % volumique de CH₄ du biogaz produit par le R₁.

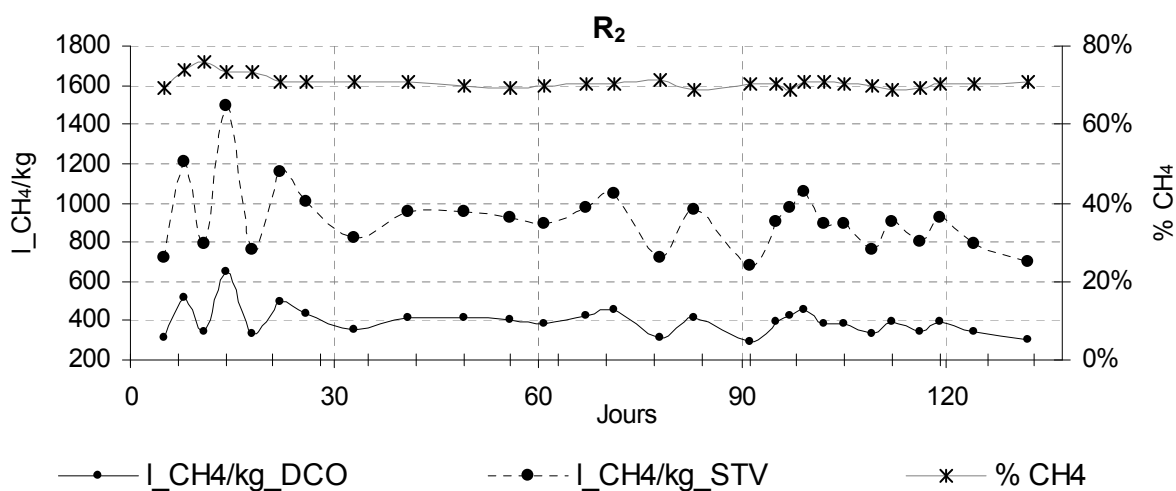


Figure 6-6. Rendement et % volumique de CH₄ du biogaz produit par le R₂.

La qualité du biogaz produit a été presque constante tout au long de l'opération des réacteurs R₁ et R₂ (figures 6-5 et 6-6). Tel que décrit dans la section 2.4.1, le biogaz produit, est riche en méthane (70%), grâce à la concentration élevée de lipides. Une inhibition sévère de la méthanogénèse aurait généré un biogaz moins riche en CH₄ et une accumulation d'acides gras.

Pour les deux réacteurs, le rendement de méthane reste assez stable à partir de 30 jours d'opération. On observe de légères fluctuations du rendement entre les 90 et 120 jours dans le R₁ et entre les 67 et 105 jours d'opération dans le R₂.

Même si parfois ces fluctuations dépassent les rendements théoriques (382 l_{CH₄}/kg_{DCO}), les rendements moyens en régime permanent des deux réacteurs ont été statistiquement similaires et égaux à:

- * R₁= 343 l_{CH₄}/kg_{DCO} ou 829 l_{CH₄}/kg_{STV}

- * R₂= 359 l_{CH₄}/kg_{DCO} ou 832 l_{CH₄}/kg_{STV}

En absence d'inhibition, le rendement de méthane, dans les deux réacteurs, a été proche des valeurs théoriques calculées de 382 l_{CH₄}/kg_{DCO} ou de 881 l_{CH₄}/kg_{STV} (section 5.1.3).

De façon globale, le rendement de méthane peut être estimé à partir du volume total de méthane produit et de la quantité totale de substrat utilisé pendant toute la période d'opération des réacteurs (tableau 6-2). Ceci permettra de comparer les rendements ponctuels et les rendements globaux.

Tableau 6-2. Rendement global de CH₄ des réacteurs R₁ et R₂.

	R ₁	R ₂	Rendement théorique
Volume total de CH ₄ (l) =	432	861	
Temps d'alimentation (j) =	174	132	
TRH (j) =	50	35	
STV _{affluent} (g _{STV} /l) =	14	20	
DCO _{affluent} (g _{DCO} /l) ^a =	33	46	
Rendement I_{CH4}/kg_{STV} =	824	861	881
I_{CH4}/kg_{DCO} =	341	371	382

Notes: pour obtenir des rendements plus réalistes, la DCO à l'affluent du R₁ correspond à la valeur obtenue lors de la saponification du substrat S₄ et celle du R₂ correspond à la moyenne des toutes les DCO calculées du substrat S₃.

Les rendements de méthane obtenus au tableau 6-2 permettent d'apprécier qu'ils sont similaires aux rendements moyens en régime permanent. Donc, si depuis le début, les rendements de méthane sont proches du rendement maximal théorique, cela veut dire que les conditions d'opération imposées à ces réacteurs, ont garanti un fonctionnement robuste et sans perturbation.

Les rendements de méthane obtenus sans inhibition, permettent de constater, que la productivité de méthane du réacteur R₂ a été supérieure à celle de R₁. En effet, la charge organique appliquée au R₂ est deux fois plus grande que le R₁. En régime permanent, la productivité volumique de méthane par rapport au volume du réacteur a été de :

$$* R_1 = 0,22 \pm 0,02 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} / \text{m}^3 \cdot \text{j}$$

$$* R_2 = 0,47 \pm 0,05 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} / \text{m}^3 \cdot \text{j}$$

Ainsi, en moyenne, la productivité du réacteur R₂ est de 2,14 fois supérieure au réacteur R₁. Il est possible, donc, que les conditions d'opération du R₂ soient dans une zone optimale, c'est-à-dire, où il n'y pas de carence de substrat (conditions non-limitante) et en même temps, où le substrat n'est pas en excès et n'occasionne pas des effets inhibiteurs. D'autre part, il est possible que pour la COV appliquée, le TRH appliqué au réacteur R₁ soit surdimensionné. Autrement dit, pour

un réacteur pleine échelle, des économies auraient été faites en utilisant, pour la même charge appliquée au R₂, un volume de réacteur inférieur.

D'autre part, le bilan de masse global s'avère une façon de vérifier si les calculs des performances des deux réacteurs sont consistants avec les mesures réalisées. Pour l'estimer, on compare la quantité totale du substrat, en DCO, utilisée pour alimenter les réacteurs avec la DCO de leurs effluents (liquides et gazeux), le tableau 5-3 affiche les résultats obtenus.

Tableau 6-3. Bilan de masse des réacteurs R₁ et R₂.

Masse totale	R ₁ (kg _{DCO})	R ₂ (kg _{DCO})
Méthane produit (kg _{DCO})	1,13	1,87
Effluent liquide (kg _{DCO})	0,13	0,24
DCO _{TOT_effluent} (kg _{DCO})	1,26	2,11
DCO _{TOT_affluent} (kg _{DCO})	1,27	1,92

Note: le ratio 382 l_{CH₄}/kg_{DCO} a été obtenu de l'équation des gaz parfaits PV=nRT où 1 mol_{CH₄} correspond à 24,5 litres à 1 atm et à 25°C. 1 mol_{CH₄}=64g_{DCO}, alors, 24,5/0,064 = 382 l_{CH₄}/kg_{DCO}.

On observe alors, que de façon générale le bilan de masse est assez juste; en effet, la différence de la DCO_{affluent} par rapport à la DCO_{effluent} est de 0,8% et de 10% pour les réacteurs R₁ et R₂ respectivement (tableau 6-3).

La performance d'épuration peut aussi être estimée à partir du bilan de masse présenté au tableau 6-3. En effet, le volume total de CH₄ représente le substrat dégradé, donc, la performance d'épuration serait égale au ratio DCO_{CH₄}/DCO_{affluent}. La performance totale, pour les réacteurs R₁ et R₂, est alors de 90% et 97% d'enlèvement de la DCO respectivement. Si on compare ces valeurs aux valeurs obtenues en régime permanent (affichées sur les figures 6-3 et 6-4), on observera qu'elles sont très proches (R₁=89%; R₂=86%). Donc, on peut conclure que les calculs des performances sont consistants avec les mesures réalisées.

Des performances d'épuration similaires ont été obtenues par d'autres études où des effets d'inhibition étaient absents et le TRS était suffisamment élevé pour as-

surer la dégradation du substrat d'alimentation. Le tableau 6-4 compare les performances des réacteurs R₁ et R₂ à ces études.

Tableau 6-4. Performances obtenues sans inhibition.

	Cette étude		Salminen et	Kim et al.,	Gonçalves et
	R ₁	R ₂	Rintala (2002a)	(2004a)	al., (2012)
Substrat	Abattoir	Abattoir	Abattoir	Synthétique	OMW ^a
TRH (j)	50	35	50	2,9	10
Réacteur	CSTR	CSTR	CSTR	UASB	Up-flow ^a
COV (kg _{LIP} /m ³ ·j)	0,16	0,32	0,06 à 0,1	0,3	0,2
COV (kg _{STV} /m ³ ·j)	0,3	0,6	De 0,5 à 0,8		
COV (kg _{DCO} /m ³ ·j)	0,6	1,2		1,75	1.9
Enlèvement (%)	89% _{DCO}	86% _{DCO}	74% _{STV}	95% _{DCO}	89% _{DCO}
Rendement	CH ₄ /kg _{DCO}	343	359	342	183
	CH ₄ /kg _{STV}	829	832	550	

Notes: a) "olive mill wastewater" (OMW). Réacteur à flux ascendant avec recirculation de boues.

6.1.3. Suivi des acides gras.

Sous les conditions de charges et de TRH appliqués, les concentrations des AGLC et des AGV ont été plutôt basses dans les deux réacteurs. En effet, au fil du temps, les conditions d'opération ont favorisé la consommation des AGLC et empêché leur accumulation dans ces deux réacteurs.

D'autre part, si les AGLC ne se sont pas accumulés, dans les réacteurs R₁ et R₂, cela veut dire, que les réactions syntrophiques entre acétogènes et hydrogénotrophes se sont déroulés sans inhibition apparente, tel que représenté dans les figures 6-7 et 6-8.

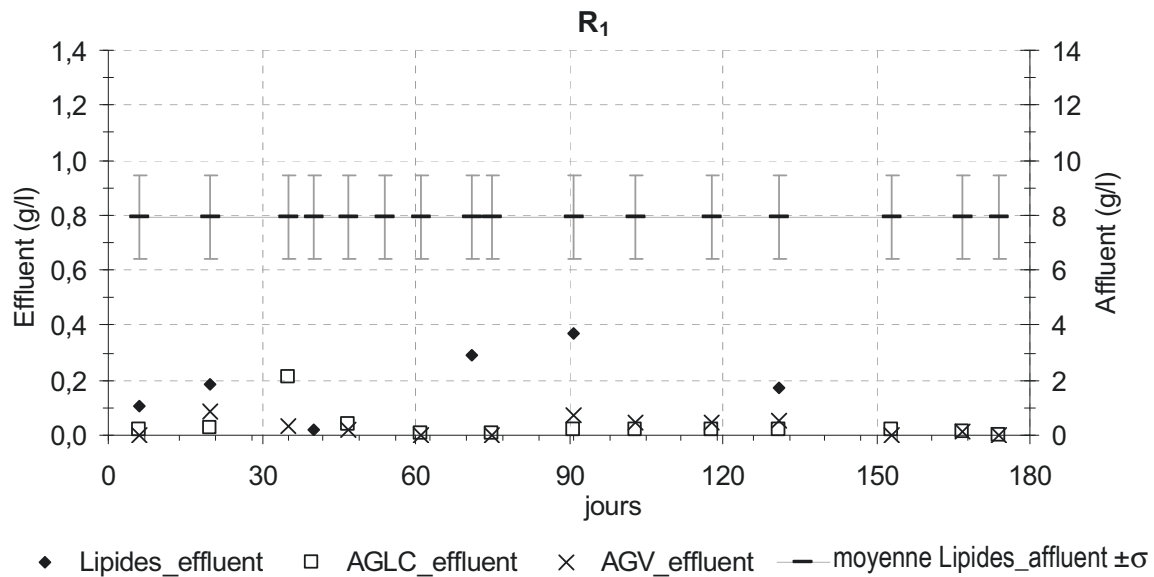


Figure 6-7. Suivi des acides gras dans le R1: lipides, AGLC et AGV.

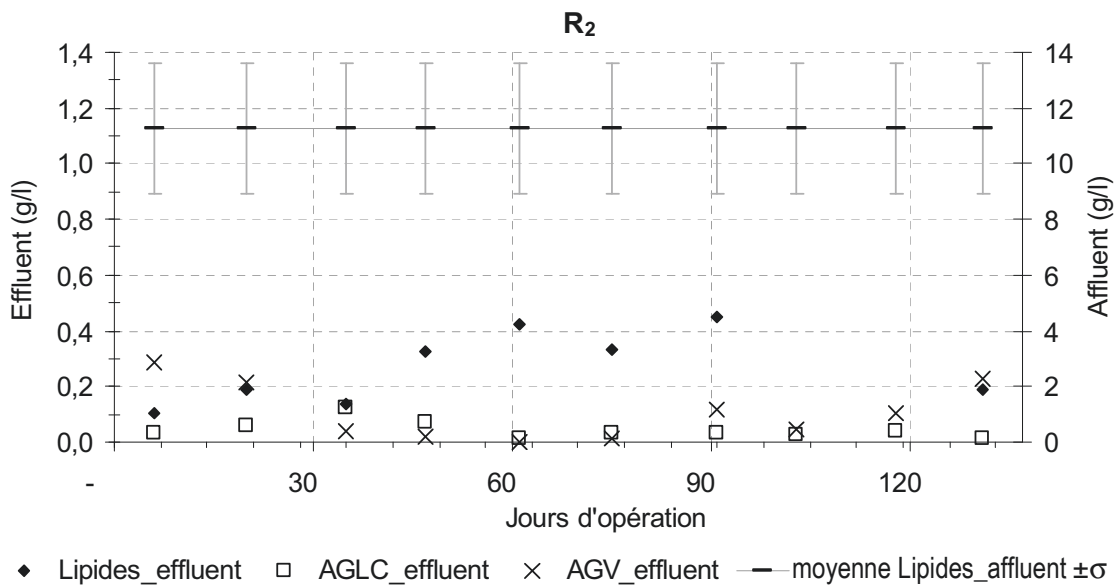


Figure 6-8. Suivi des acides gras dans le R2: lipides, AGLC et AGV.

Pour l'ensemble de ces deux réacteurs, il y a eu des concentrations de lipides maximales allant jusqu'à 0,45 g/l. Cependant, en général ces concentrations n'ont pas dépassé 0,20 g/l. Concernant les concentrations des AGLC et des AGV dans

le R₂, celles-ci restent toujours en-dessous de 0,20 g/l. Ces faibles concentrations démontrent que les deux procédés ont fonctionné sans effets d'inhibition.

On a constaté qu'à de faibles concentrations, il est possible que le test des huiles et graisses surestime la concentration de lipides ou que le test des AGLC la sous-estime. En effet, les AGLC et le glycérol (sous forme de triacyl) sont pris en compte lors du test de lipides et les AGLC représentent environ 90% des lipides. Néanmoins, on observe des écarts importants, lors de la comparaison entre les valeurs mesurées et calculées à partir de ces proportions. Dans tous les cas, les concentrations des AGLC, dans les réacteurs R₁ et R₂, mesurées ou calculées, sont en-dessous des seuils d'inhibition exposés dans le tableau 2-8. Probablement que d'autres particules non-polaires, mais non lipidiques, seraient quantifiées lors de l'analyse des lipides. Cette observation nécessite d'être mieux étudié et analysé dans des projets futurs.

6.1.3.1. Profil des AGLC en conditions non-inhibitrices

Les rendements de production de biogaz, les concentrations totales des AGV, des AGLC et éventuellement le pH, peuvent servir comme indicateurs immédiats pour diagnostiquer le fonctionnement d'un digesteur anaérobie. Cependant, elles ne permettent pas de prédire, si le procédé est en train de subir ou subira un risque d'inhibition importante.

L'analyse de l'évolution et du changement des proportions des différents types d'acides gras, constitue alors, un point clé pour, contrôler la stabilité des réacteurs. Les figures 6-9 et 6-10 montrent l'évolution des proportions des AGLC les plus importants observées durant toute la période d'opération des réacteurs R₁ et R₂.

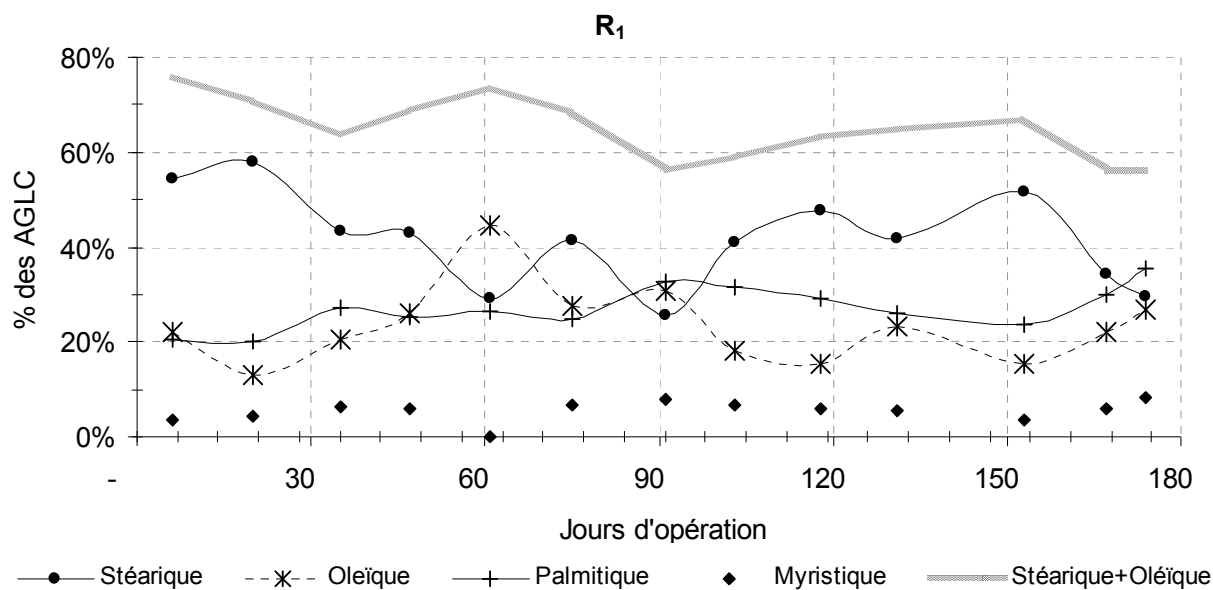


Figure 6-9. Évolution des proportions des AGLC dans le R₁.

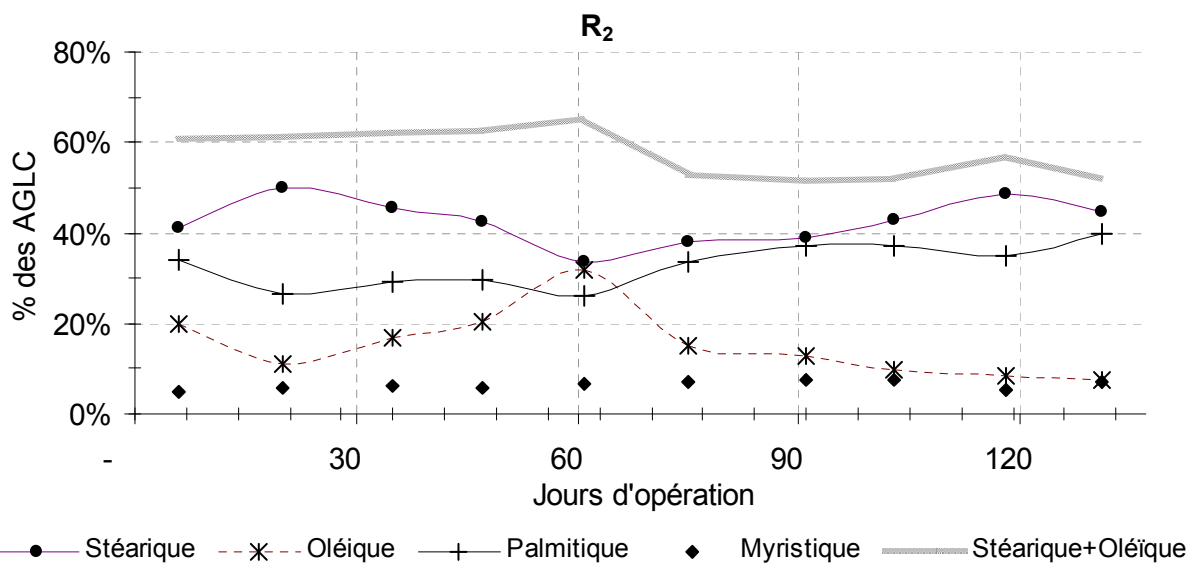


Figure 6-10. Évolution des proportions des AGLC dans le R₂.

À partir des figures 6-9 et 6-10, on observe que les proportions des AGLC restent assez stables. En effet, les acides gras principaux fluctuent plus ou moins de 10%. Grâce à la faible fluctuation des acides, stéarique, oléique et palmitique, au fil du

temps, leur suivi peut être utilisé pour prédire la perturbation du fonctionnement d'un procédé anaérobie.

Les AGLC les plus abondants dans les deux réacteurs ont été l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide palmitique et l'acide myristique. Les proportions moyennes de ces acides sont indiquées dans le tableau 6-5.

Tableau 6-5. Proportions moyennes des AGLC dans les R₁ et R₂.

AGLC	R ₁ (%)	R ₂ (%)	Moyennes ^a
Ac. Oléique (C18:1)	24±8%	15±7%	Différentes
Ac. Stéarique (C18)	42±10%	43±5%	Similaires
Ac. Palmitique (C16)	27±5%	33±5%	Différentes
Ac. Myristique (C14)	5±2%	6,4±1%	Similaires

Notes: valeurs moyennes ($\mu \pm \sigma$; n=23). (a) Comparaison de moyennes, des R₁ et R₂, par t-student à 95% de confiance.

L'analyse des figures 6-9 et 6-10 et du tableau 6-5 permet de constater que, sans inhibition et sous des conditions d'opération optimales, la proportion de l'acide palmitique (C16), a toujours été inférieure à celle des acides à 18 carbones, principalement, les acides stéarique et oléique.

D'autre part, si sous des conditions d'opération inhibitrices, la proportion de ces acides change, alors, la proportion de l'acide palmitique, dans les AGLC, peut être utilisée comme indicateur d'inhibition. Ce phénomène pourra être vérifié, lors des essais, sous des conditions d'opération inhibitrices.

Tel que le montre le tableau 6-6, d'autres études appuient les observations déjà décrites. En effet, en absence d'inhibition et pour la digestion des substrats similaires, les acides à 18 carbones, oléique et/ou stéarique, ont aussi été plus abondants que l'acide palmitique.

Tableau 6-6. Proportions des AGLC d'autres expériences sans inhibition.

	Kim et al. (2004a)	Salminen et Rintala (2002a)	Gonçalves et al. (2012)
Procédé	UASB	CSTR	IASB ^a
Substrat	Synthétique	Abattoir	OMW ^b
TRH (j)	2,9	50	10
COV_LIP (g_lip/l·j)	0,42	0,10	De 0,10 à 0,20
Inhibition	Non	modérée	Non
Ac. Oléique (C18:1)	43%	50%	52%
Ac. Stéarique (C18)	20%	8%	13%
Ac. Palmitique (C16)	45%	42%	26%
Ac. Myristique (C14)	N/D	0,8%	N/D

Notes: N/D: non-déterminé; a) IASB: inverted anaerobic sludge blanket reactor; b) Olive mill waste.

Deux hypothèses peuvent expliquer pourquoi les acides à 18 carbones, principalement les acides stéarique et oléique, sont les AGLC le plus abondants, lorsque les conditions d'opération sont non-inhibitrices:

- D'abord pour la première, il est possible que la biomasse emmagasine l'énergie, principalement sous forme d'acide stéarique et que ceci soit la raison qui explique la prépondérance de cet acide parmi les AGLC. Ce phénomène est aussi constaté, lors de la caractérisation de la biomasse (digestat de Valcartier) où l'acide stéarique est l'AGLC le plus abondant.
- Ensuite pour la deuxième, l'abondance de l'acide stéarique, parmi les AGLC, peut être due au fait que, sans inhibition, les AGLC sont consommés au fur et à mesure qu'ils sont produits. Par la β -oxydation, l'acide stéarique est découpé en acide acétique, en acide palmitique et en H₂. La concentration d'acide palmitique sera donc, plus faible que la concentration de l'acide stéarique de départ. De plus, les acides oléique et stéarique sont les plus abondants des AGLC du substrat d'alimentation. Si les réacteurs sont alimentés en semi-continu, alors, il s'ensuit que par dilution, la concentration instantanée des acides à 18 carbones serait supérieure à la concentration de l'acide palmitique (C16).

Les observations de Jeganathan et al. (2006) et de Lokshina et al. (2003) peuvent aider à confirmer les hypothèses émises. Ils démontrent que l'acide palmitique s'accumule lors de l'inhibition. De plus, la consommation de l'acide palmitique est plus lente et le rendement bactérien plus faible par rapport à celui de l'acide stéarique. Alors, sans inhibition, l'acide palmitique ne devrait pas s'accumuler parce que la biomasse correspondante serait en équilibre avec celui-ci.

6.1.3.2. Profil des AGV en conditions non-inhibitrices

Contrairement au comportement observé des AGLC, les proportions des AGV ont fluctué, au fil du temps, de façon imprévisible. Le suivi des acides valérique, butyrique, propionique et acétique en proportion aux AGV totaux est présenté aux figures 6-11 et 6-12.

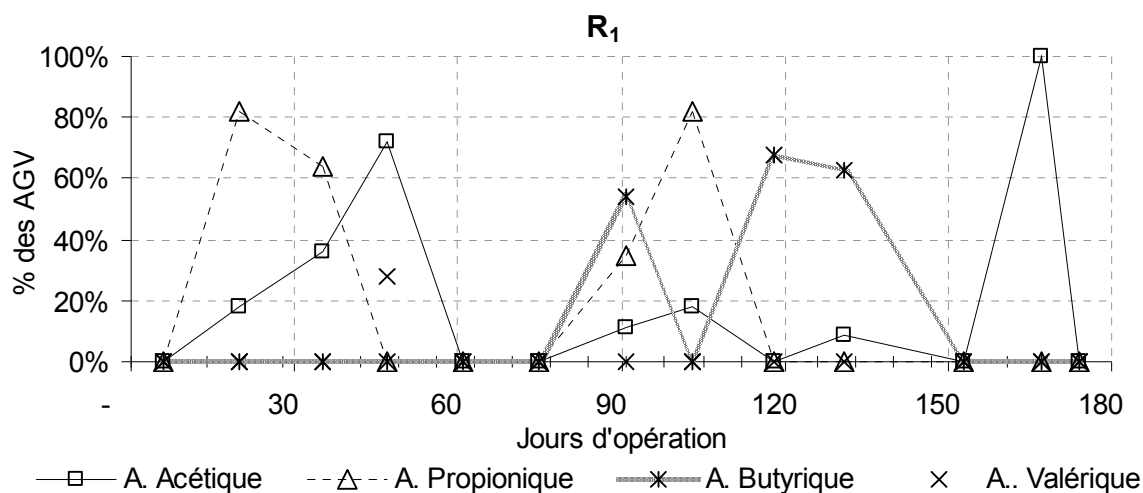


Figure 6-11. Évolution des AGV dans le réacteur R₁.

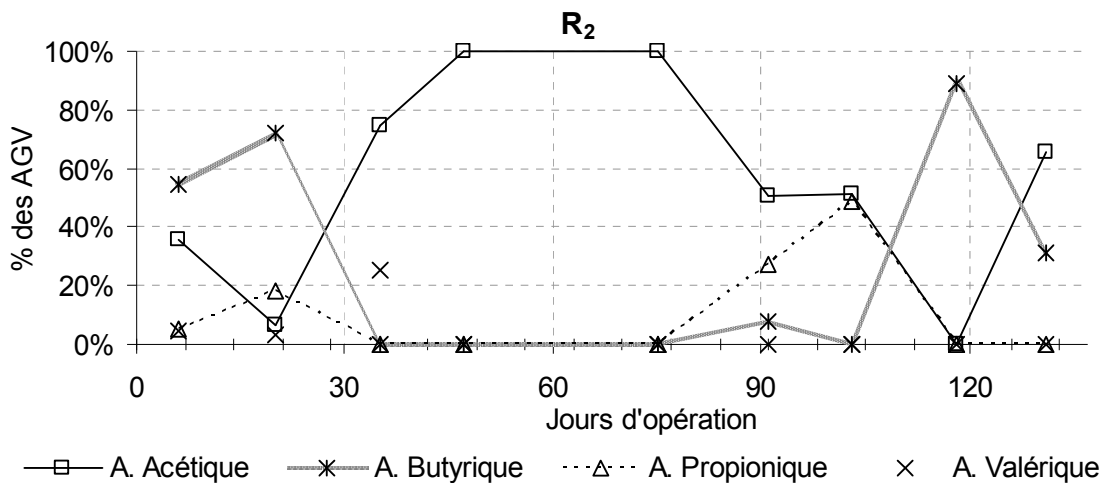


Figure 6-12. Évolution des AGV dans le réacteur R₂.

Les acides acétique, propionique et butyrique sont les AGV les plus abondants. Cependant leur proportion change au fil du temps, sans aucune explication apparente, comme le montrent les figures 6-11 et 6-12.

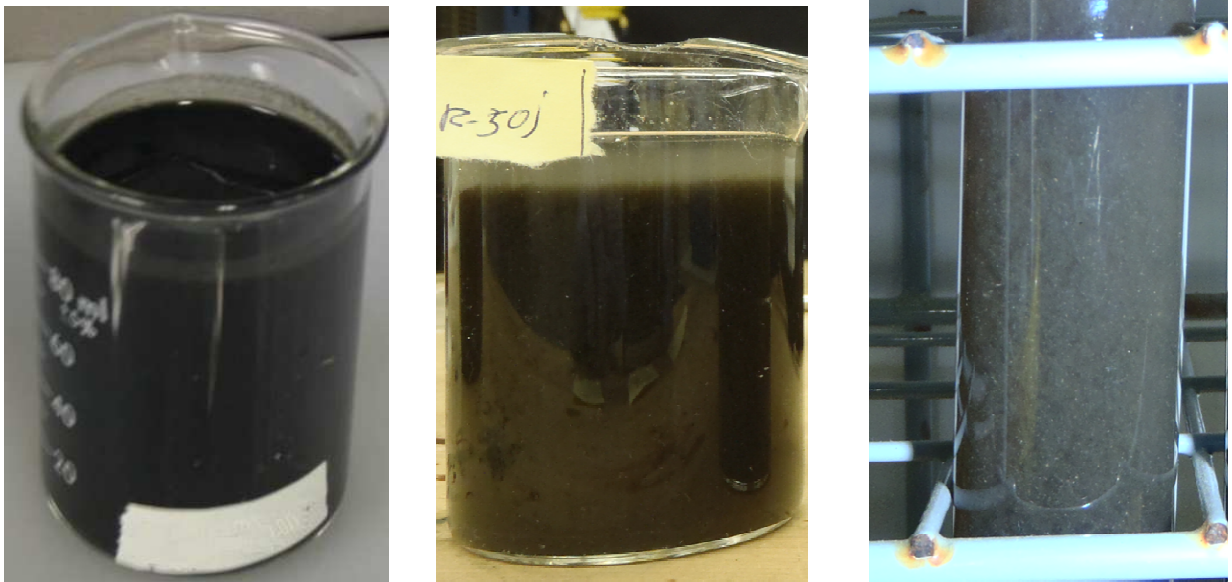
Les fluctuations des AGV, dans les réacteurs R₁ et R₂, ont eu un comportement erratique. Pour l'instant, on constate que le suivi des AGV ne permettrait pas de prédire le comportement d'un procédé anaérobie. Autrement dit, pour le moment et tel que montrent les figures 6-11 et 6-12, il est difficile d'établir quel AGV ou quel changement en particulier pourrait être utilisé comme indicateur d'inhibition.

D'autre part, thermodynamiquement, la dégradation de l'acide propionique est plus sensible que les autres AGV en présence de H₂ (section 2.2.2). Il est supposé, alors, que cet acide pourrait être un indicateur idéal pour déceler des effets d'inhibition, mais en absence des limitations énergétiques, il est possible que d'autres AGV puissent aussi être utilisés.

6.1.4. Caractéristiques qualitatives des effluents du R₁ et du R₂.

Des observations simplement d'ordre qualitatif, à la fin de l'opération du réacteur R₁, indiquent que la couleur de l'effluent était noire et qu'il sentait la terre mouillée. Ces caractéristiques sont similaires à la biomasse utilisée pour inoculer les réacteurs. Ceci signifie que presque la totalité du substrat d'alimentation a été minéralisé.

Concernant l'effluent du réacteur R₂, la couleur était brun obscur et il sentait légèrement l'acide acétique et le beurre rance. Cette observation indique qu'une petite fraction du substrat d'alimentation n'a pas été minéralisée. Même si subjectif, si cette odeur était perçue dans un procédé, des mesures d'acides gras devraient être prises. Pour le cas du réacteur R₂, les concentrations des acides gras ont été faibles et non-inhibitrices (figure 6-8). L'aspect des différents liquides est présenté à la figure 6-13.



a) Biomasse utilisée pour inoculer b) Effluent final du réacteur R₁ b) Effluent final du réacteur R₂

Figure 6-13. Caractéristiques qualitatives des effluents du R₁ et du R₂.

6.1.5. Récapitulatif des conditions d'opération non-inhibitrices.

Les TRH élevés (50 et 35 jours) et les faibles charges lipidiques (0,16 et 0,32 kg_{LIP}/m³·j) appliquées aux réacteurs R₁ et R₂ ont garanti des conditions d'opération sans inhibition. Dans ces deux réacteurs, les concentrations des AGLC et des AGV ont été toujours inférieures à 0,20 g/l.

Dès le début du fonctionnement des réacteurs R₁ et R₂, les performances d'épuration ont été très élevées. La dégradation de lipides a été supérieure à 95%. Ni l'origine de la biomasse, ni le temps d'adaptation au substrat ont été des facteurs qui ont affecté les performances des ces deux procédés.

Grâce aux conditions d'opération imposées aux réacteurs R₁ et R₂, le rendement de méthane par rapport au substrat d'alimentation a été proche des valeurs théoriques. Toutefois, les conditions d'opération appliquées au R₂ ont généré des meilleurs rendements volumiques (0,47 m³_CH₄/m³_réacteur).

Les proportions des AGLC se sont maintenues presque constantes et stables à travers le temps. Tel que vu et comparé avec d'autres expériences, non inhibées, la concentration des AGLC à 18 carbones, principalement les acides stéarique et oléique, serait plus élevée que la concentration de l'acide palmitique (C16). Le suivi des AGLC peut alors servir pour prédire le comportement des digesteurs dégradant des résidus d'abattoir.

D'autre part, les proportions des AGV ont beaucoup changé au cours de l'opération des ces deux réacteurs, ce comportement semble être imprévisible. Il est donc difficile à ce stade, d'établir quels AGV peuvent servir comme des indicateurs d'inhibition.

Pour la prochaine section, les conditions d'opération qui ont provoqué des effets d'inhibition seront discutées.

6.2. Identification des conditions d'opération inhibitrices (réacteurs R_3 , R_4 et R_5).

Dans cette section, les conditions d'opération inhibitrices seront identifiées. Les objectifs seront donc de trouver les variables qui serviront d'indicateurs d'inhibition. D'autre part, la comparaison des performances, parmi les réacteurs inhibées et non-inhibées, permettra de déceler, laquelle de deux variables, le TRH ou le S_0 , influence le plus la performance épuratoire.

D'abord, le R_3 a reçu le même substrat (S_4) d'alimentation que le R_1 , la seule variable qui a été modifiée a été le TRH. Le TRH du R_3 a été maintenu à 20 jours tout le long de la période d'opération. La COV_{LIP} du R_3 , donnée au tableau 6-7, est légèrement supérieure à celle appliquée au R_2 , 0,4 vs. 0,32 $kg_{LIP}/m^3 \cdot j$ respectivement; le TRH du R_3 est toutefois inférieur de 15 jours. On verra plus tard, comment cette différence de temps a influencé la performance de ce réacteur. L'opération du R_3 correspond, alors, au TRH le plus court et à la concentration du substrat la plus faible du plan d'expériences.

Les conditions d'opération les plus sévères ont été réservées pour les réacteurs R_4 et R_5 . Les réacteurs ont donc reçu des charges lipidiques de 0,72 et de 1,25 $kg_{LIP}/m^3 \cdot j$ et leurs TRH ont été de 50 et 20 jours respectivement. Les conditions d'opération de ces réacteurs correspondent donc aux charges les plus élevées du plan d'expériences (tableau 6-7).

Tableau 6-7. Effluent des réacteurs R₃, R₄ et R₅ en régime permanent.

Variable	Réacteur			
	R ₃	R ₄	R ₅	
Conditions d'opération	S ₀ g_STV/l	14	57	38
	g_DCO/l	28	109	88
	TRH (j)	20	50	20
	COV (Kg_LIP/m ³ .j)	0,40	0,72	1,25
	COV (Kg_STV/m ³ .j)	0,7	1,1	1,9
	COV (Kg_DCO/m ³ .j)	1,4	2,2	4,4
Caractéristiques de l'effluent	DCO _{TOT} (g/l)	5,84±1,5	22,5±5,65	40±1,97
	DCO _{SOL} (g/l)	0,52±0,3	12,1±1,5	8,4±0,56
	Lipides (g/l)	0,8±0,7	1,77±1,08	18,4±6,3
	Protéines (g/l)	1,2±0,3	5,4±0,6	2,7±0,25
	Sucres (g/l)	0,21±0,05	0,5±0,1	0,7±0,25
	AGLC (g/l)	0,13±0,21	1,2±1,1	17,7±3,8
	AGV (g/l)	0,2±0,2	4,5±2,3	5,35±0,7
	NTK (g/l)	0,6±0,03	2,7±0,05	1,6±0,06
	NH ₄ ⁺ _{TOT} (g/l)	0,44±0,02	2±0,11	1,2±0,1
	ST (g/l)	3,3±0,67	13,1±1,3	28,8±0,8
	STV (g/l)	2,8±0,55	11,2±1,5	27,4±1
	Alcalinité (g_CaCO ₃ /l)	1,6±0,04	6,5±0,3	3,2±0,3
	pH	6,83±0,08	7,17±0,22	6,34±0,08

Notes: Valeurs moyennes±σ ; n>21 selon le TRH.

6.2.1. Établissement du régime permanent par l'azote.

Pour les réacteurs R₃, R₄ et R₅, le régime permanent, mesuré à partir de la concentration de NTK en sortie de réacteur, est arrivé à environ trois fois le TRH. Étant donné que l'évolution de la concentration de l'azote a été similaire dans ces trois réacteurs (information présentée en annexe VI), seulement le suivi du R₃ est présenté à la figure 6-14.

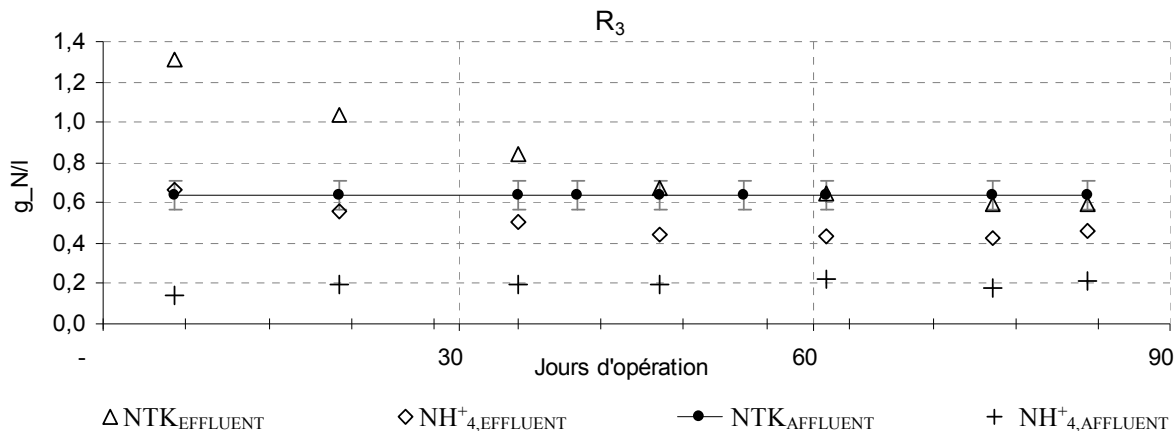


Figure 6-14. Suivi de l'azote dans le réacteur R₃.

On observe, à la figure 6-14, que le régime permanent des réacteurs R₃, fonctionnant avec un TRH de 20 jours, est arrivé environ cinquante jours après le début, soit 2,5 fois les TRH. La même constatation peut être faite pour les deux autres réacteurs, soit un temps pour arriver à l'équilibre de 2,5 fois le TRH.

Une concentration maximale d'azote ammoniacal, de 2 g_{NH₄⁺}_N/l, a été observée dans le réacteur R₄. À un pH moyen de 7,17, la concentration d'ammoniac est de 30 mg_{NH₃}_N/l. Cette concentration ne représente pas un risque d'inhibition (Chen *et al.*, 2008). Étant donné que la concentration d'ammoniac observée dans tous les réacteurs, R₁ à R₅, n'est pas inhibitrice. Donc, la seule possibilité d'inhibition proviendrait des AGLC. Ceci permettra, lors de l'analyse des inhibitions, de ne pas avoir des interférences par d'autres substances que les AGLC.

En régime permanent, pour les trois réacteurs, l'azote ammoniacal représente environ 74% de l'azote total. La transformation de l'azote organique, dans ces réacteurs, a été similaire à celle observée dans les réacteurs opérant sans inhibition. Donc, cette observation indique que l'inhibition subie par les réacteurs R₃, R₄ et R₅, n'a pas affecté l'hydrolyse et l'acidogénèse des protéines.

6.2.2. Performances des réacteurs R₃, R₄ et R₅.

La performance d'épuration mesure la capacité de dégradation de la matière organique d'un procédé, ce qui se traduit aussi comme la production de méthane par rapport aux rendements théoriques. Les figures 6-15 à 6-17 montrent les performances d'épuration obtenues par les trois réacteurs. Les performances des réacteurs R₃ et R₄ ont subi une chute légère seulement vers la fin, tandis que celle du réacteur R₅ diminue, bien avant le régime permanent.

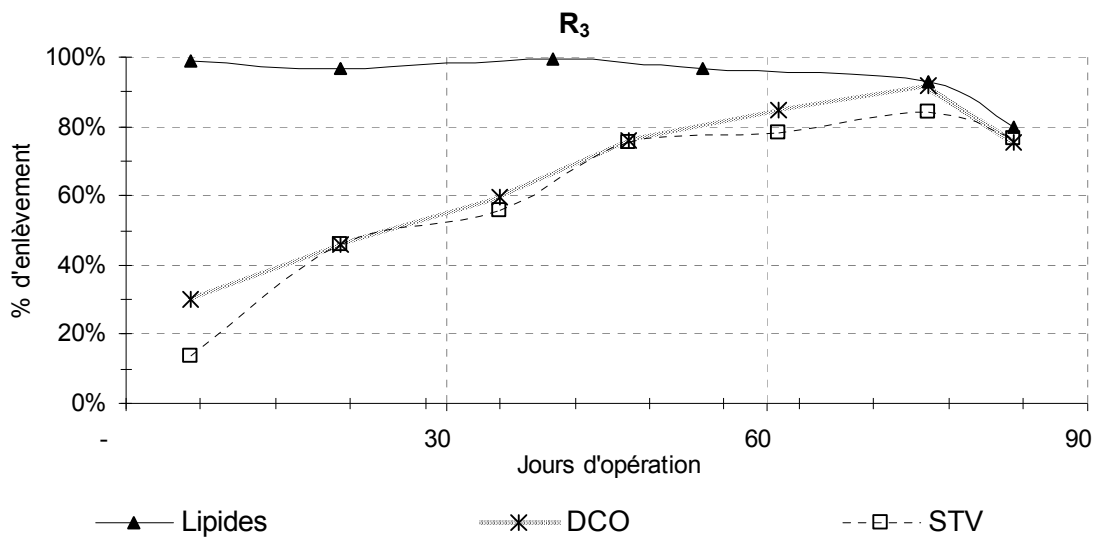


Figure 6-15. Performances d'épuration du réacteur R₃: DCO, lipides et STV.

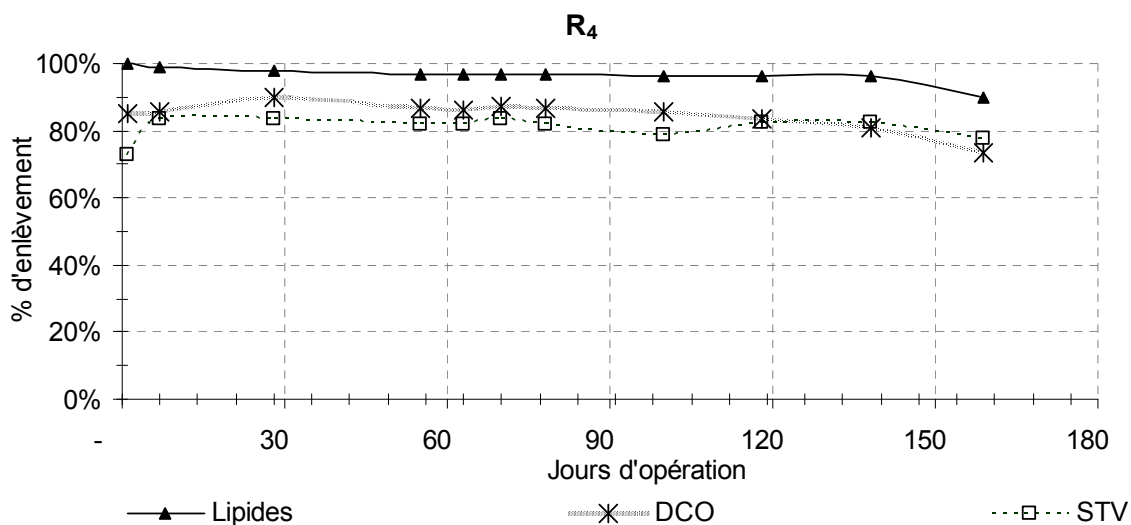


Figure 6-16. Performances d'épuration du réacteur R4: DCO, lipides et STV.

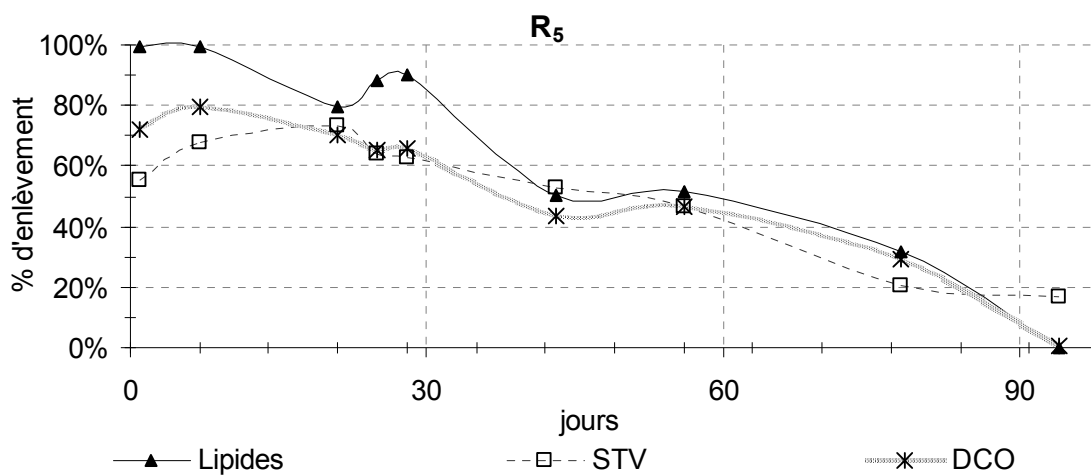


Figure 6-17. Performances d'épuration du réacteur R5: DCO, lipides et STV.

Le réacteur R₃ semble atteindre l'équilibre à partir du jour 47 et ce jusqu'au jour 75. Concernant le R₄, les performances d'épuration demeurent stables entre le jour 60 et le 120 d'opération. Par la suite, une chute légère des performances d'épuration est observée dans les deux procédés (figures 6-15 et 6-16). L'enlèvement final de la DCO est de 75% et celui des STV autour de 80% dans ces deux réacteurs.

D'autre part, à la fin de l'opération, la dégradation des lipides dans le R₄ a été légèrement supérieure à celle du R₃, 90% contre 80% respectivement.

Les figures 6-15 et 6-16 permettent aussi d'apprécier, une légère et graduelle diminution de la performance d'épuration des lipides, dans les réacteurs R₃ et R₄; entre le début et la fin de l'opération, une chute d'environ 10% et 20% respectivement est observée. Une explication ne peut pas être émise puisque l'opération de ces réacteurs a été arrêtée. Il pourrait s'agir d'un phénomène temporaire, d'un nouvel équilibre métabolique ou d'une inhibition irréversible.

D'autre part, la figure 6-17 montre que, le réacteur R₅ a eu une inhibition presque complète. En effet, le pourcentage d'enlèvement pour les trois variables DCO, STV et lipides (sous forme d'AGLC) chute après 30 jours d'opération.

Il est important de se rappeler que l'hydrolyse et l'acidogénèse n'ont pas été affectés par les AGLC. En effet, l'azote organique est transformé et tel qu'expliqué auparavant, la plupart des lipides ont été hydrolysés en AGLC (observation réalisée à partir du test de la valeur d'acide).

Les effets du TRH sur la robustesse du procédé peuvent être constatés à partir des performances obtenues par les réacteurs R₃ (20j) et R₄ (TRH=50j). En effet, la charge lipidique de 0,72 g_{LIP}/l·j appliquée au R₄ est de 80% supérieure à celle appliquée au R₃ (0,4 g_{LIP}/l·j). Malgré cette différence les performances d'épuration ont été similaires dans les deux cas.

De façon hypothétique, l'impact du TRH sur la performance d'épuration et sur la robustesse, d'un procédé de digestion anaérobie de résidus d'abattoir, pourrait être expliqué en fonction de l'épaisseur des AGLC adsorbées sur la paroi cellulaire et du temps nécessaire pour que les bactéries puissent les hydrolyser, ce qu'on pourrait appeler "temps de désorption" (Hwu et al., 1998). Il est possible, alors, que le temps nécessaire de désorption des AGLC de la paroi cellulaire des bactéries soit fonction du ratio lipides/STV_x. Ainsi, plus le TRH est élevé, plus le processus de

désorption est efficace. Ceci serait en accord avec les observations de Hanaki *et al.* (1981) qui ont constaté que les lipides se sont hydrolysés rapidement sous des conditions anaérobies et de cela, 90% des AGLC se sont adsorbés sur la biomasse.

6.2.3. Rendement de méthane des réacteurs R_3 , R_4 et R_5 .

Le rendement total de méthane peut aider à définir lequel de ces trois réacteurs inhibés a eu la meilleure performance, ce qui permettra d'établir les critères de dimensionnement. Globalement, la quantité totale de méthane produite est équivalente à la quantité nette de matière organique dégradée (sans tenir compte évidemment de la croissance bactérienne).

Malgré une légère diminution de la performance d'épuration à la fin de l'opération des réacteurs R_3 et R_4 , la qualité du biogaz produit est restée presque invariable autour de 70% de méthane (v/v), ce qui démontre que l'inhibition subie par ces réacteurs serait réversible.

Concernant le R_5 , à partir des 21 jours d'opération, le pourcentage de méthane dans le biogaz était de 50%. Cependant, cela ne signifie pas, qu'à la fin de l'opération du R_5 , ce pourcentage soit toujours le même. En effet, dû à la sévérité de l'inhibition, la production de biogaz s'est presque arrêtée et donc, le capteur de biogaz BACCap® affichait les concentrations du biogaz statique qui restaient dans les conduits et dans la chambre du capteur, et non d'un biogaz généré.

Le tableau 6-8 montre les rendements de méthane totaux obtenus pour les trois réacteurs. En plus, les profils des rendements, pendant le temps d'opération de ces réacteurs, sont décrits dans l'annexe III.

Tableau 6-8. Rendement global de CH₄ des réacteurs R₃, R₄ et R₅.

	R ₃	R ₄	R ₅
Volume total de CH ₄ (l) =	475	1204	233
Temps d'alimentation (j) =	83	155	80
TRH (j) =	20	50	20
STV _{AFFLUENT} (g/l) =	14	63 ^b	38
DCO _{AFFLUENT} (g/l) =	33 ^a	121 ^b	88
Rendement I _{CH₄} /kg _{STV} =	759	560	139
I _{CH₄} /kg _{DCO} =	314	291	60

Notes: a) La DCO_{AFFLUENT} du réacteur R₃ correspond à la DCO saponifiée du substrat S₄. b) Pour le R₄, les STV_{AFFLUENT} correspondent aux valeurs calculées et la DCO_{AFFLUENT} à la moyenne des valeurs calculés et mesurés du substrat S₁.

Tel que montre le tableau 6-8, globalement, le rendement de méthane du R₃ a été supérieur aux deux autres réacteurs. Ceci est dû aux faibles concentrations des AGLC et des AGV dans ce réacteur en comparaison aux réacteurs R₄ et R₅. Autrement dit, la matière organique a été mieux dégradée dans le R₃ que dans les autres réacteurs inhibés.

D'autre part, en raison des inhibitions observées, les rendements de méthane obtenus par les réacteurs R₃, R₄ et R₅ ont été inférieurs à ceux obtenus par les réacteurs qui ont fonctionné sans inhibition, le R₁ et le R₂. Un tableau comparatif de rendements de méthane obtenus par d'autres études est présenté en annexe II. En guise d'exemples, les conditions d'opération et les rendements de méthane obtenus par Salminen et Rintala (2002a) ont été similaires aux rendements des réacteurs R₄ et R₅. Les essais de ces auteurs étaient réalisés sous des conditions inhibitrices et ont utilisé comme substrat d'alimentation des résidus d'abattoir de volaille.

Tel que réalisé pour les réacteurs n'ayant subi aucune d'inhibition, le bilan de masse global a aussi été calculé pour les réacteurs inhibés. Le but est de vérifier seulement si les calculs des performances d'épuration et les rendements de méthane sont consistants avec les mesures réalisées.

Le bilan de masse est alors calculé à partir de la DCO de l'affluent et des effluents liquides et gazeux, le tableau 6-9 montre le résumé des calculs réalisés (le détail de ces calculs est présenté en annexe IV).

Tableau 6-9. Bilan de masse total des réacteurs R₃, R₄ et R₅.

Réacteur	DCO _{EFF,Gaz} (kg_DCO)	DCO _{EFF,LIQ} (kg_DCO)	DCO _{AFF} (kg_DCO)	Différence (%), affluent- effluent	Performance d'épuration (DCO _{CH4} /DCO _{AFF})
R ₃	1,24	0,27	1,52	1%	82%
R ₄	3,15	0,77	4,13	5%	76%
R ₅	0,61	2,42	3,87	22%	16%

On peut observer que, les performances d'épuration des réacteurs R₃ et R₄, calculées à partir de la production totale de méthane, en DCO (tableau 6-9), sont très proches de celles obtenues à partir des effluents liquides et montrées aux figures 6-15 et 6-16. En effet, les performances d'épuration moyennes obtenues en régime permanent à partir des effluents liquides du R₃ et du R₄ ont été d'environ 84% de la DCO. Ceci permet de constater que globalement l'échantillonnage, les tests de laboratoire et les calculs réalisés sont de bonne qualité.

En ce qui concerne le R₅, la performance d'épuration obtenue à partir de la masse totale de méthane (tableau 6-9) peut difficilement être comparée à celle obtenue à partir de l'effluent liquide (figure 6-17). En effet, les performances d'épuration montrées à la figure 6-17 varient fortement, presque de façon linéaire et une moyenne en régime permanent ne peut pas être établie.

A partir du tableau 6-9, on estime, alors, que la différence (ou l'erreur) affluent-effluent de 22%, pour le R₅, serait acceptable, pour une étude de cette nature. Ces erreurs seraient dues principalement à une accumulation graduelle des STV et aux écarts de temps entre les échantillonnages.

6.2.4. Suivi des acides gras.

Les conditions d'opération, imposées aux trois réacteurs, ont provoqué, au fil du temps, l'accumulation des AGLC et des AGV. Les AGLC s'adsorbent sur la biomasse, empêchent le transport extracellulaire et favorisent le lessivage de la biomasse (Hanaki et al., 1981).

L'adsorption des AGLC et le lessivage ont eu lieu surtout dans le R₅. Les figures 6-18 à 6-20 montrent le suivi des acides gras dans ces trois réacteurs.

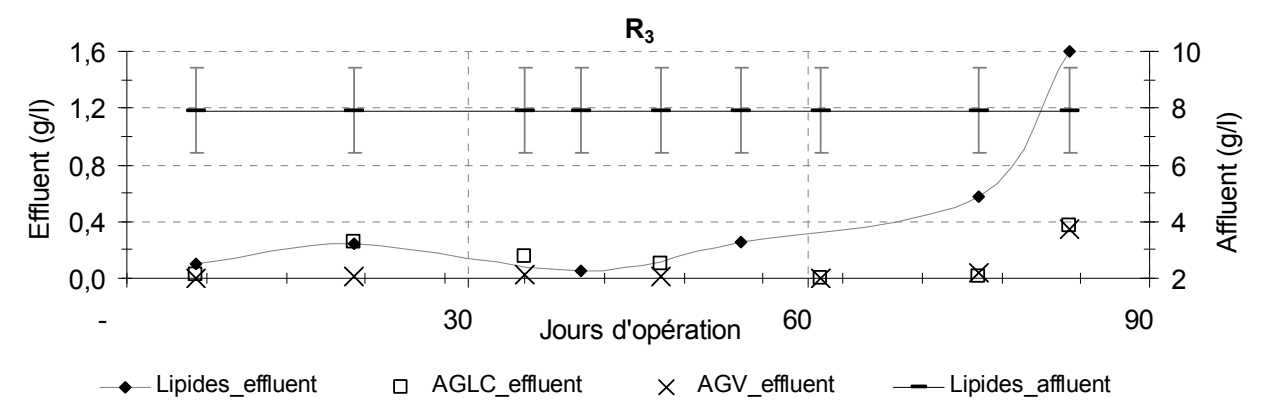


Figure 6-18. Suivi des acides gras dans R₃.

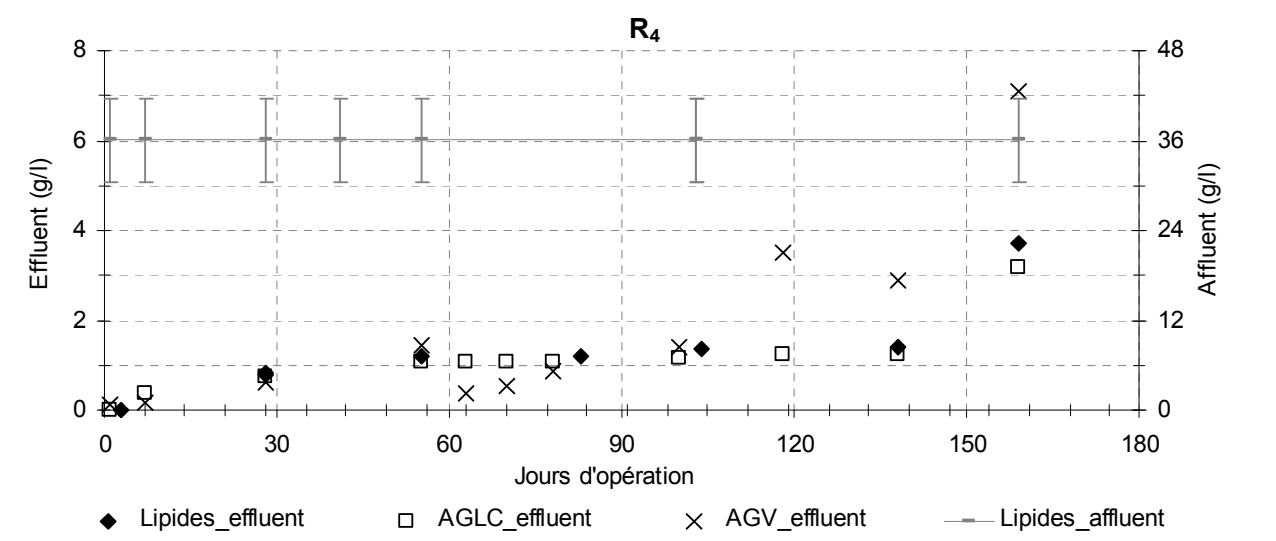


Figure 6-19. Suivi des acides gras dans R₄.

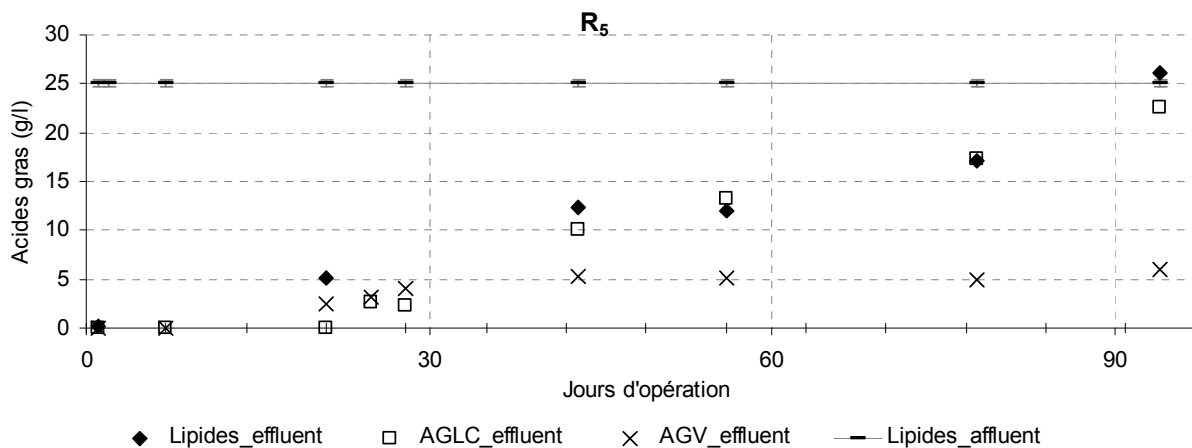


Figure 6-20. Suivi des acides gras dans R₅.

Les concentrations en lipides et en AGLC augmentent subitement seulement vers la fin de l'opération des réacteurs R₃ et R₄. Concernant le réacteur R₅ (figure 6-20), les concentrations des lipides et des AGLC augmentent progressivement et presque de façon linéaire. Un taux d'accumulation d'environ 0,25 g_{lipides}/l·j est observé ($R^2=0,95$) et à la fin, la concentration des lipides dans le réacteur est la même de celle du substrat d'alimentation. Cette observation suggère la présence d'une inhibition presque complète.

Les concentrations des AGLC dans le R₃ se sont maintenues à des niveaux non-inhibiteurs pendant presque toute la période d'opération, entre 0,01 et 0,25 g_{AGLC}/l. À la fin, la concentration des lipides augmentent à des niveaux considérés inhibiteurs et atteignent 1,6 g/l. Par contre, les concentrations des AGLC et des AGV sont relativement faibles et égales à 0,4 g_{AGLC}/l et 0,3 g_{AGV}/l respectivement.

Le réacteur R₄ est un cas spécial de robustesse. La robustesse peut être définie comme la capacité d'un procédé anaérobie de produire du méthane sous des conditions inhibitrices. En effet, même si inhibitrices à de valeurs entre 0,3 et 0,5 g_{AGLC}/l, une concentration d'environ 1 g_{AGLC}/l reste constante pendant presque 90 jours, entre la 55^{ème} et la 138^{ème} journée d'opération (figure 6-19). Il est possible de remarquer, que pour cette période, les concentrations des AGV augmentent à

environ 3 g_{AGV}/l. À la fin du suivi, des concentrations élevées d'AGV et des AGLC, égales de 7 g_{AGV}/l et de 3 g_{AGLC}/l, indiquent des conditions d'inhibition. Malgré cette accumulation d'AGLC et d'AGV, cela n'a pas empêché ce réacteur de produire du méthane. Il est toutefois difficile à confirmer, si à long terme, le réacteur R₄ aurait réagi comme le R₅.

6.2.4.1. Inhibition et ratio AGLC/STV_x.

Selon Pereira *et al.* (2004), pour que l'inhibition due aux AGLC soit réversible, le ratio AGLC/biomasse ne doit pas dépasser de 1,7 g_{AGLC}/g_{STV,x}. On suppose ici, que la concentration des AGLC est toujours semblable à celle des lipides.

D'autre part, il est possible d'estimer *grosso-modo* à quel moment l'inhibition a débuté, grâce au ratio AGLC/biomasse (STV_x). En effet, ce ratio ne devrait pas dépasser 0,01 g_{AGLC}/g_{STV,x}, puisque c'est la proportion des lipides rencontrés dans le digestat de Valcartier (section 5.2), mais, étant donné que le substrat d'alimentation utilisé diffère (résidus d'abattoir vs. boues d'épuration) le ratio du réacteur R₂ peut être utilisé. Le ratio AGLC/STV_x moyen en régime permanent dans le R₂ a été de 0,07±0,03. La figure 6-21 montre les proportions des AGLC par rapport à la biomasse.

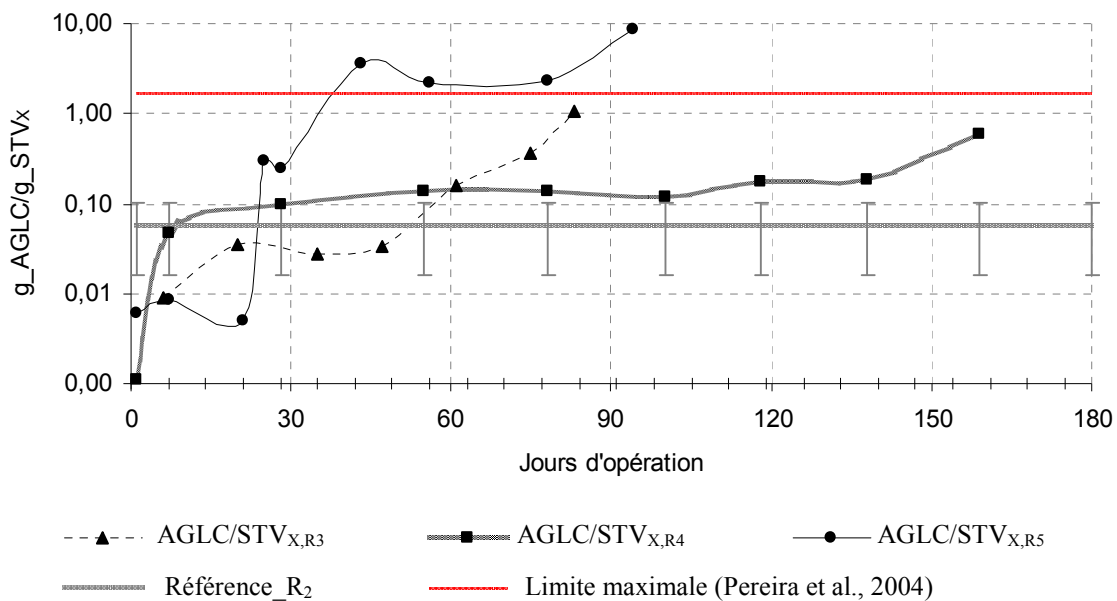


Figure 6-21. Proportion d'AGLC par rapport à la biomasse STV_x .

Le réacteur qui a subi l'inhibition la plus sévère est sans aucun doute le réacteur R_5 . En effet, tel que le montre la figure 6-21, après 30 jours d'opération, la proportion $AGLC/STV_x$ dépasse largement les $1,7 \text{ g}_{AGLC}/\text{g}_{STV,x}$. En plus, on peut observer, que la teneur d'AGLC dépasse le $0,06 \text{ g}_{AGLC}/\text{g}_{STV,x}$, après seulement 20 jours d'opération. À ce moment, les AGV commencent à s'accumuler en passant d'une concentration négligeable à $2,6 \text{ g}_{AGV}/\text{l}$ (figure 6-20). Ceci indique que les effets inhibiteurs causés par les AGLC se sont manifestés bien avant le supposé régime permanent.

D'autre part, la valeur d'acide (égale à $10,55 \text{ g}_{K(OH)}/\text{l}$) mesurée dans le réacteur R_5 , permet de constater que la présence des AGLC ont inhibé principalement l'acétogénèse et la méthanogénèse. En effet, en déduisant les AGV de la valeur d'acide, on se rend compte que des $25 \text{ g}_{lipides}/\text{l}$ présents dans le réacteur, 90% sont hydrolysées sous forme d'AGLC, c'est-à-dire détachées du triacylglycérol. Ceci indique que l'hydrolyse de lipides n'a pas été inhibée. Ces observations sont en accord avec les expériences de Gujer et Zehnder (1983) qui ont démontré que l'hydrolyse des lipides n'est pas inhibée par les hautes concentrations en AGLC.

Concernant les réacteurs R₃ et R₄, il est possible d'observer, comment le TRH a eu une influence importante sur la robustesse du réacteur R₄. En effet, on remarque que la charge lipidique appliqué au R₄ est 80% plus grande que celle appliquée au R₃ (tableau 6-7). Malgré cela, la proportion AGLC/STV_X dans le R₄ est légèrement plus faible que celle du R₃; 0,6 versus 1,06 g_{AGLC}/g_{STV,X} respectivement. D'autre part, les proportions des lipides/STV_X ne dépassent pas la proportion de 1,7 g_{AGLC}/g_{STV,X}. Ceci démontrerait, alors, que l'inhibition subie par les réacteurs R₃ et R₄ serait tolérable ou du moins réversible pour l'instant car en croissance.

6.2.4.2. Inhibition de la méthanogénèse par les AGLC.

La méthanogénèse a été affectée, à différents degrés selon les conditions d'opération imposées. Pour avoir un aperçu du degré d'inhibition de la méthanogénèse, la perte du rendement de méthane peut être corrélée aux concentrations des AGLC dans les réacteurs.

La figure 6-22 montre les effets que les AGLC, mesurés aux effluents pendant le temps d'opération des trois réacteurs, ont eu sur le rendement de méthane dans les réacteurs R₃, R₄ et R₅.

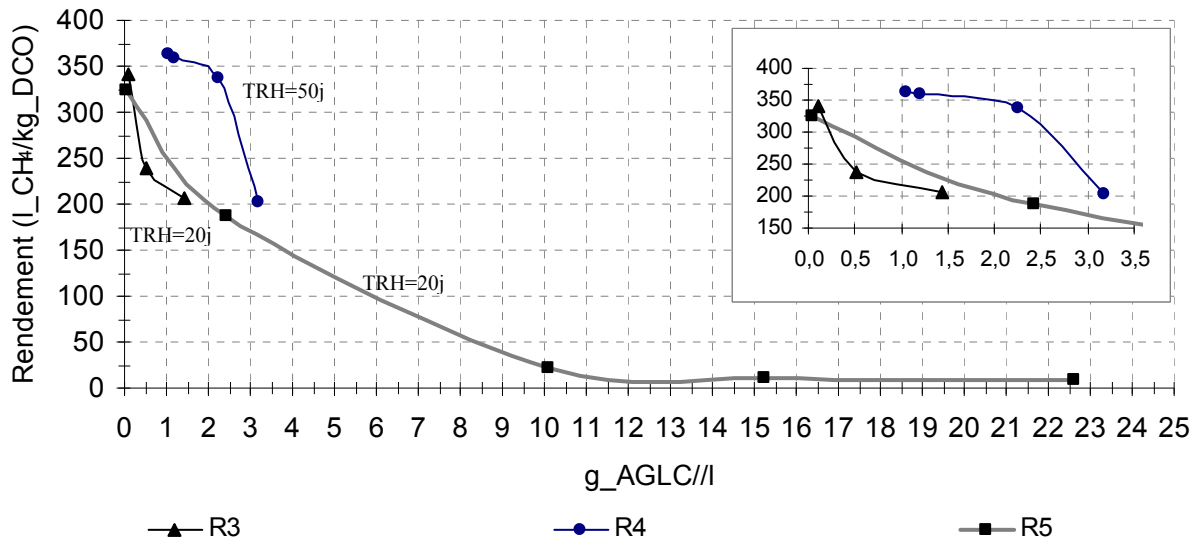


Figure 6-22. Rendement de méthane sous différents concentrations d'AGLC.

À partir de la figure 6-22, il est possible de constater, que les conditions d'opération imposées au réacteur R₄, notamment un TRH supérieur aux deux autres réacteurs (R₃ et R₅), ont favorisé une meilleure robustesse face à la concentration des AGLC.

On observe, alors, que l'impact des AGLC sur la diminution du rendement de méthane est plus faible dans le R₄ que celui observé dans les réacteurs R₃ et R₅.

L'inhibition provoquée par les AGLC sur la méthanogénèse, dans les réacteurs R₃ et R₅, semble se manifester à des concentrations pour lesquelles le R₄ semble ne pas être affecté, notamment quand la concentration d'AGLC est de 0,5 g_{AGLC}/l (figure 6-22).

Si le rendement théorique de méthane a été estimé à 382 l_{CH4}/kg_{DCO}, il est donc possible d'estimer le degré d'inhibition de la méthanogénèse par rapport à la concentration des AGLC, tel que présenté au tableau 6-10.

Tableau 6-10. Inhibition de la méthanogénèse provoquée par les AGLC.

Concentration (g _{AGLC} /l)	Degré d'inhibition de la méthanogénèse		
	R ₃ TRH = 20j	R ₄ TRH=50j	R ₅ TRH=20j
0,11	11%		
0,5	38%		
1,4	46%		
1,1		5%	
1,2		6%	
2,3		12%	
3,2		47%	
0,04			15%
2,4			51%
10			94%
15			97%
23			98%

Le tableau 6-10 permet de constater que le TRH a une influence directe sur le degré d'inhibition provoqué par les AGLC. En effet, quand l'inhibition est d'environ 50% les concentrations d'AGLC dans le R₄ sont supérieures aux réacteurs R₃ et R₅ de 128% et de 33% respectivement. D'autre part, en observant les tendances de la figure 6-22 et du tableau 6-10, le degré d'inhibition semble converger dans les trois réacteurs quand les concentrations des AGLC sont supérieures à 3 g_{AGLC}/l.

6.2.4.3. Suivi des AGLC, perturbation et inhibition.

Le suivi des AGLC, dans les réacteurs non-inhibés, a permis de constater que la proportion des acides les plus abondants, n'a pas changé de façon importante au fil du temps. Ensuite, il a été conclu que s'il y avait des perturbations, alors, ces proportions changeraient. Les perturbations seraient dues à l'inhibition provoquée par les AGLC.

Tel que présenté aux figures 6-23 à 6-25, le suivi des AGLC, pendant l'opération des trois réacteurs (R₃, R₄ et R₅), a permis d'observer des changements importants, en lien avec l'abondance de certains AGLC. En effet, au début de l'opération

des trois réacteurs, les concentrations des AGLC ne sont pas inhibitrices. À ce moment, l'AGLC le plus abondant est l'acide stéarique (C18). Sauf pour le R₃, au fur et à mesure que le temps s'écoule, on observe une augmentation graduelle de la concentration d'acide palmitique (C16).

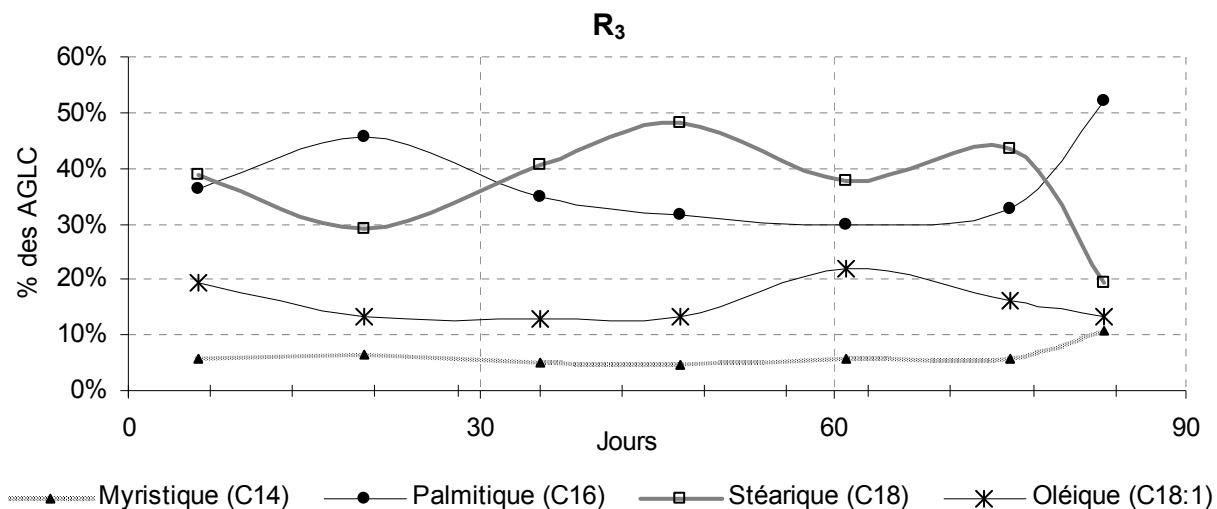


Figure 6-23. Suivi des AGLC dans le réacteur R₃.

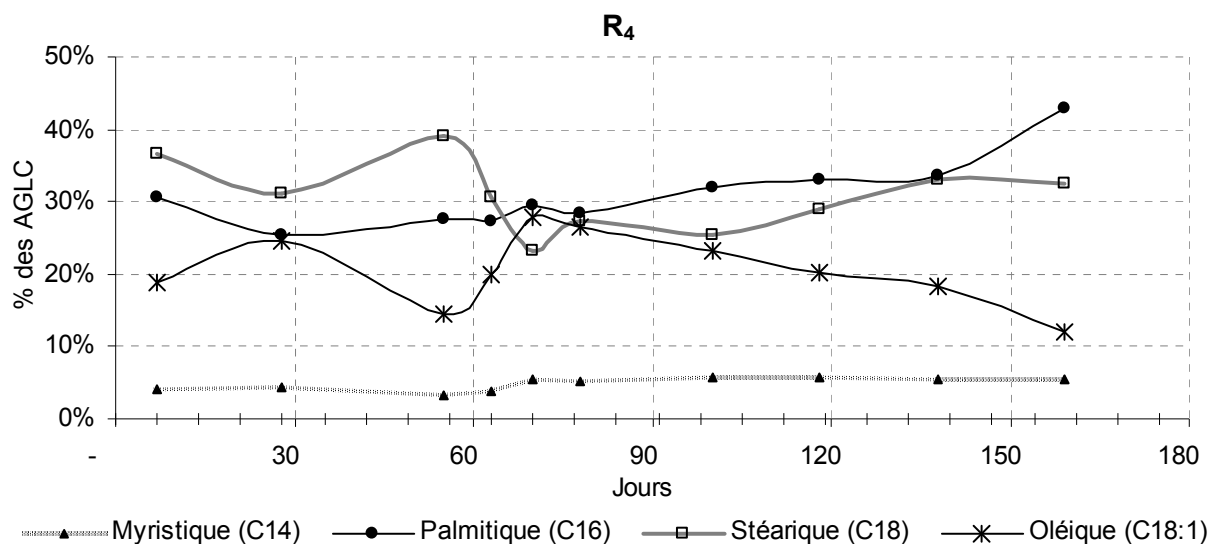


Figure 6-24. Suivi des AGLC dans le réacteur R4.

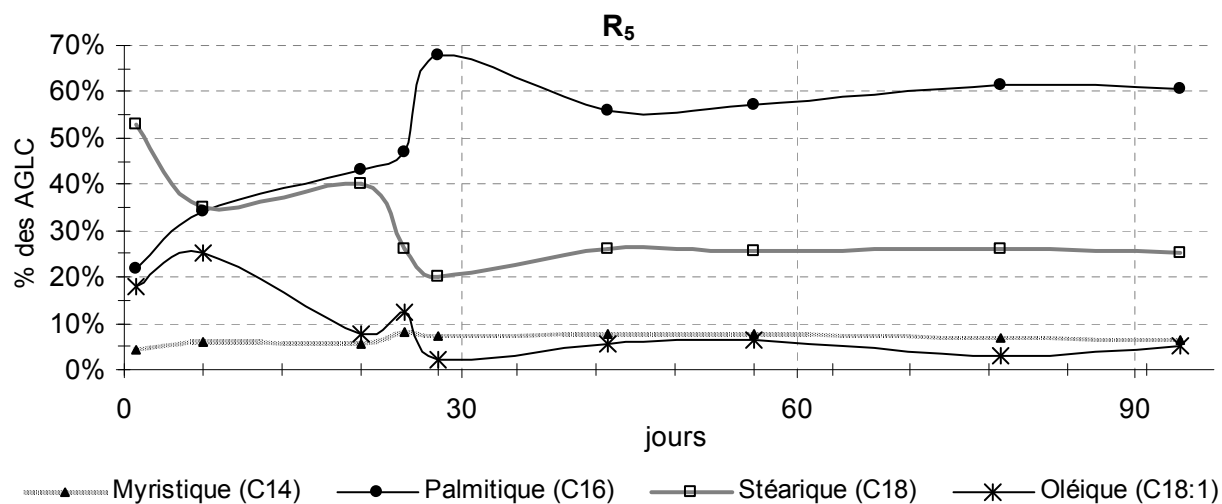


Figure 6-25. Suivi des AGLC dans le réacteur R5.

L'acide palmitique (C16) devient alors prépondérant au moment où l'accumulation des AGLC ou des lipides devient inhibitrice. Par exemple, pour le R5, l'acide palmitique devient prépondérant vers la 21^{ème} journée d'opération (figure 6-25), moment où les AGLC passent de 0,04 à 2,6 g_{AGLC}/l (figure 6-20). Après 60 jours, on observe que les proportions des AGLC, dans le R5, restent stables (figure 6-25) et l'acide palmitique atteint 60% des AGLC totaux.

On observe également dans le R₅ qu'après 30 jours, la concentration des AGLC augmente à 10 g_{AGLC}/l provoquant ainsi une inhibition importante à l'acétogénèse (figure 6-20). En effet, le rendement de méthane chute à environ 25 l_{CH₄}/kg_{DCO} (figure 6-22) et les AGV ne s'accumulent plus et restent à 5 g/l (figure 6-20). À la fin, la concentration des lipides dans le réacteur est la même que l'affluent ce qui signifie que l'acétogénèse est presque complètement arrêtée. On peut dire que ce qui rentre est presque la même chose de ce qui sort, sauf qu'il y a encore l'hydrolyse et l'acidogénèse des protéines, lipides et des hydrates de carbone et une β -oxydation incomplète des AGLC qui s'arrête à l'acide palmitique (figure 6-25).

Concernant les réacteurs R₃ et R₄, à la fin de leur fonctionnement (figures 6-23 et 6-24), la proportion de l'acide palmitique atteint 43% et 52% respectivement. Cependant, pour ces deux réacteurs, les proportions finales d'AGLC ne semblent pas stables comme c'est le cas pour le R₅. Ce qui pourrait signifier que la proportion d'acide palmitique continuerait d'augmenter jusqu'à un certain niveau ou demeurer aux proportions mesurées.

En comparant les essais sans inhibition (R₁ et R₂), les concentrations des acides stéarique et oléique ont été plus grandes que celles de l'acide palmitique (tableau 6-11). Par contre, la concentration de l'acide palmitique est supérieure aux acides stéarique et oléique dans les procédés inhibés (R₃, R₄ et R₅). En effet, à la fin, la teneur d'acide palmitique dépasse le 40% des AGLC dans les trois réacteurs inhibés.

Le tableau 6-11 montre les proportions des AGLC dans les cinq réacteurs et les compare à d'autres études. Dans ces études, les procédés sont inhibés par les AGLC et l'acide palmitique est aussi le plus abondant des AGLC.

Tableau 6-11. AGLC plus abondants dans des procédés inhibés.

Expé- rience	Procédé	TR H (j)	Substrat	COV _{LIP} (g _{LIP} /m ³ j)	Inhibi- tion	Palmi- tique (%)	Stéa- rique (%)	Oléiqu e (%)
R ₁ ^a	CSTR	50	Abattoir	0,16	Non	27	42	24
R ₂ ^a	CSTR	35	Abattoir	0,32	Non	33	43	15
R ₃ ^b	CSTR	20	Abattoir	0,40	Modé- rée	52	20	13
R ₄ ^b	CSTR	50	Abattoir	0,72	Forte	43	32	12
R ₅ ^b	CSTR	20	Abattoir	1,25	Totale	61	5	25
Gonçalves et al. (2012)	Up_ Flow c	6	OMW ^c	0,50	Forte	54	11	34
Neves et al. (2009)	CSTR	26	Industrie du poisson	Pulses; ≈1,3	N/D	80	N/D	10
Kim et al. (2004a)	UASB	0,8	Synthé- tique	1,4	Totale	43	15	12
Salminen et Rintala (2002a)	CSTR	25	Abattoir	0.3	Forte	70	12	3
Salminen et Rintala (2002a)	CSTR	13	Abattoir	0.3	Totale	74	22	3

Notes: a) valeurs moyennes en régime permanent b) valeurs finales des réacteurs inhibés dans cette étude; c) réacteur à flux ascendant avec recirculation de boues. Olive mill wastewater (OMW). N/D: non-déterminé.

Les observations réalisées au suivi des AGLC, permettent de constater, que l'acide palmitique peut servir d'indicateur d'inhibition. En effet, quand cet acide dépasserait le 40% des AGLC, dans un digesteur traitant des résidus d'abattoir, cela pourrait indiquer que le procédé est en train de subir ou subira une inhibition due aux AGLC.

En même temps, le suivi des proportions des AGLC peut aider à prédire des perturbations dans le fonctionnement idéal d'un digesteur. Par exemple, il aurait été possible de prédire et d'éviter l'inhibition dans le R₅ à partir des premiers 21 jours d'opération, moment où on observe que la proportion de l'acide palmitique dépasse celle de l'acide stéarique (figure 6-25). À ce moment là, les proportions AGLC/STVx sont encore faibles (figure 6-21) et l'inhibition est encore réversible; dans ce cas, on aurait pu diminuer la charge appliquée au procédé, diminuer le débit ou arrêter l'alimentation pendant quelques jours.

6.2.4.4. Profil des AGV en conditions inhibitrices.

L'accumulation de certains AGV a été utilisée dans plusieurs études comme indicateur d'inhibition. Les AGV les plus couramment utilisées sont les acides butyrique, propionique et acétique (Lalman et Bagley, 2002; Batstone et al., 2002; Boe et al., 2010).

D'autre part, le comportement des proportions des AGV a été imprévisible dans les réacteurs non-inhibés et n'a pas permis de conclure lequel de ces acides pourrait être utilisé comme indicateur d'inhibition. Concernant les réacteurs inhibés, on a observé une accumulation importante des AGV principalement dans les réacteurs R₄ et R₅ et en moindre mesure dans le R₃ (figures 6-18 à 6-20).

Les proportions des différents types d'AGV ont changé au fil du temps dans les réacteurs inhibés et au fur et à mesure que l'inhibition augmentait, l'acide propionique est devenue le deuxième AGV le plus abondant, entre 20% et 30% des AGV. Cependant, du début à la fin, dans les trois réacteurs inhibés, l'acide acétique a toujours été le plus abondant (entre 80% et 40% des AGV).

Étant donné qu'en tout temps, l'acide acétique (C₂) a été le plus abondant des AGV, celui-ci pourrait difficilement devenir un indicateur d'inhibition.

On peut conclure alors que l'utilisation ou le suivi des AGV comme indicateurs d'inhibition ou pour prédire de possibles perturbations s'avère moins précise que l'utilisation du suivi des AGLC.

6.2.5. Caractéristiques qualitatives des effluents R₃, R₄ et R₅.

Les caractéristiques qualitatives des effluents à la fin de l'opération ont permis de constater visuellement les différents degrés d'inhibition subis par les réacteurs R₃, R₄ et R₅.

La plus claire évidence d'inhibition a été celle du réacteur R₅. Une croûte épaisse flottait dans ce réacteur et la consistance de l'effluent, après filtration, était assez visqueuse et riche en particules grassieuses, ce qui démontre visuellement l'adsorption des AGLC sur la biomasse. L'effluent était brun et sentait fortement le beurre rance, le vinaigre et le lisier de porc.

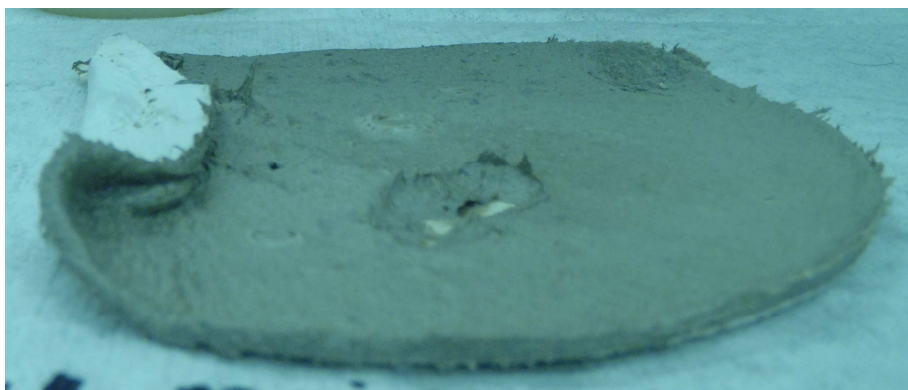
Les effluents des réacteurs R₃ et R₄ avaient une couleur brune plus foncée et sentaient le lisier de porc qu'on peut associer à une inhibition importante. La figure 6-26 montre l'aspect final des effluents de ces trois réacteurs.



a) Effluent final du R₃

b) Effluent final du R₄

c) Effluent final du R₅



d) Boues filtrées d'un échantillon de l'effluent aux 77 jours d'opération du R₅

Figure 6-26. Aspect final de l'effluent des réacteurs R₃, R₄ et R₅.

6.2.6. Récapitulatif des conditions d'opération inhibitrices.

Les conditions d'opération imposées aux réacteurs R₃, R₄ et R₅ ont favorisé l'accumulation des AGLC et des AGV, et l'inhibition à différents degrés. Les effets inhibiteurs ont été détectés à partir de 0,1 gAGLC/l mais ils étaient évidents lorsque les concentrations dépassaient 0,4 g/l des AGLC.

Le suivi des proportions des AGLC et le ratio AGLC/STV_x peuvent aider à prédire des perturbations ou l'inhibition d'un digesteur anaérobie traitant de résidus d'abattoir.

Le ratio AGLC/STV_x s'est avéré un indicateur efficace pour estimer le degré d'inhibition. L'inhibition dans les réacteurs a été décelée lorsque ce ratio dépassait environ 0,06 g_{AGLC}/g_{STV,X}. Tel qu'observé dans le R₅, l'inhibition a été irréversible dès que le ratio a dépassé le seuil de 1,7 g_{AGLC}/g_{STV,X}.

Concernant la proportion des AGLC, si celle-ci change et l'acide palmitique devient prépondérant et/ou dépasse 40% cela veut dire que le procédé est en train de subir ou subira des inhibitions. L'inhibition pourrait être encore réversible si le ratio AGLC/STV_x est inférieur à 1,7 g_{AGLC}/g_{STV,X}.

L'analyse et le suivi des AGV n'a pas permis d'établir des relations fiables avec la dynamique de changement des différents types d'acides à courte chaîne et leur utilisation comme indicateurs d'inhibition n'est pas recommandable.

Les étapes de l'hydrolyse et de l'acidogénèse n'ont pas été affectées par l'inhibition causée par les AGLC. Les étapes qui ont été inhibées par la présence des AGLC ont été l'acétogénèse et la méthanogénèse acétoclastique principalement.

Le TRH a un effet direct sur l'inhibition provoquée par les AGLC. En effet, pour un long TRH, le procédé est plus robuste et supporte mieux des concentrations éle-

vées des AGLC. Néanmoins, l'inhibition provoquée par les AGLC semble converger dans tous les procédés, quand la concentration est supérieure à 3 g_{AGLC}/l.

Dans la section prochaine, les critères généraux de dimensionnement sont établis.

6.3. Critères de dimensionnement.

À partir des expériences réalisées, il est possible d'établir des critères de dimensionnement qui pourront s'appliquer lorsque des résidus d'abattoir de veaux de lait, devront être traités par digestion anaérobie. Ces critères de dimensionnement, s'avèrent, donc, une première ébauche qui aidera à la prise de décision.

Les variables d'état manipulées lors de l'élaboration du plan d'expériences ont été la concentration du substrat d'alimentation, S_0 , et le TRH. Le premier but du plan était de dimensionner de façon sécuritaire et performante un procédé en fonction de ces variables. Le deuxième but, consistait à établir, laquelle de deux variables a un impact plus important sur la performance d'épuration et sur la robustesse des digesteurs.

Étant donné que la charge organique volumique (COV) tient compte du substrat (S_0) et du temps de rétention hydraulique (TRH), alors, ce dimensionnement peut être réalisé à partir de la COV en fonction du TRH. La concentration du substrat d'alimentation, S_0 , peut alors en être déduite.

D'abord, un résumé des performances d'épuration et des rendements de méthane des cinq réacteurs est présenté. Cette information est utilisée ensuite pour comparer l'impact des deux variables manipulées (S_0 et TRH) sur la performance d'épuration. Finalement, les performances des réacteurs sont utilisées pour établir, à l'aide d'une fonction linéaire, un lien entre la COV et le TRH idéal à appliquer

6.3.1. Préambule

À partir des résultats obtenus, il est possible d'observer que la performance d'épuration s'améliore, quand le TRH augmente, même à des COV plus grandes; par exemple, la performance d'épuration des lipides du R_4 a été légèrement plus élevée que celle du R_3 comme le montre la figure 6-27.

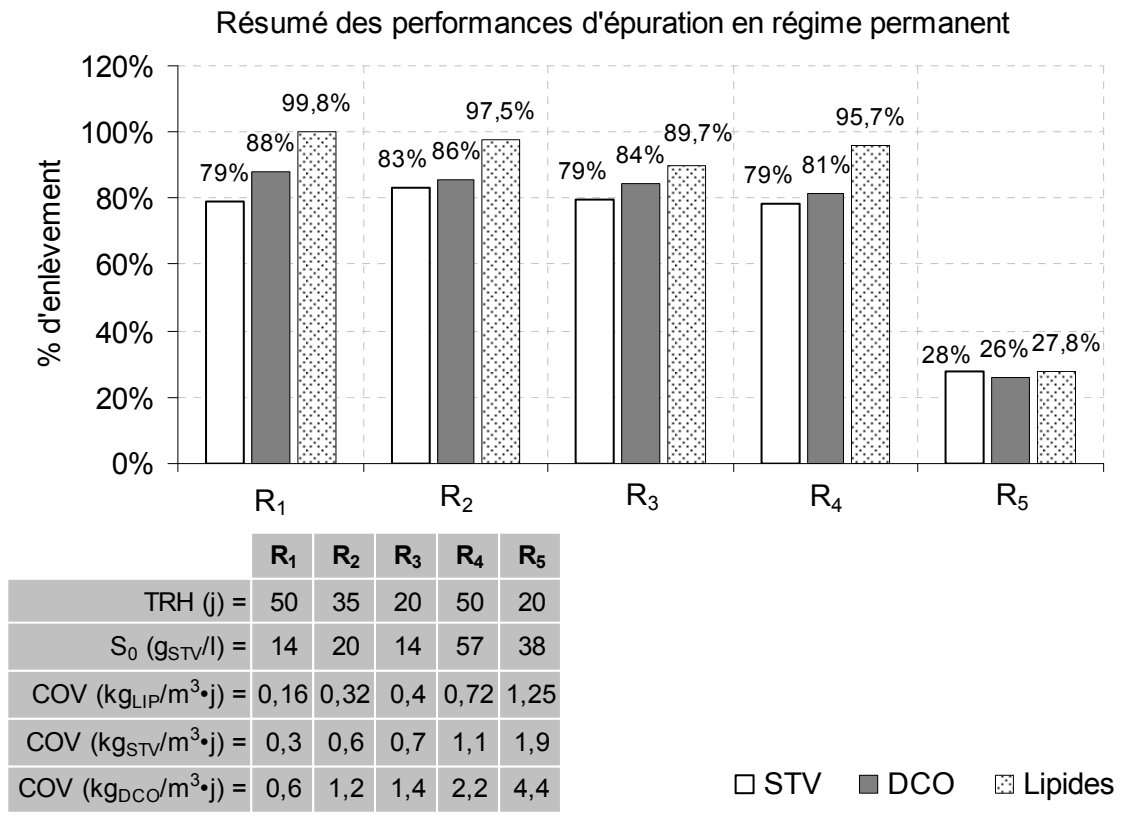


Figure 6-27. Compilation des performances d'épuration en régime permanent.

Les meilleures performances d'enlèvement de la matière organique ont été obtenues par le R₁ qui a reçu la COV la plus faible de tous les essais. En effet, le R₁ a reçu la concentration la plus basse du substrat d'alimentation pour le TRH le plus long (figure 6-27). Les conditions d'opération du R₂ se trouvent au centre du plan d'expériences, TRH de 35 jours et substrat d'alimentation égale à 20 g_{STV}/l.

On note aussi que la robustesse du procédé a été favorisée à des TRH longs (>20j). En effet, pour des inhibitions similaires, le R₄ a supporté des concentrations des AGLC plus élevées que les réacteurs R₃ et R₅ (tableau 6-10). D'ailleurs, la figure 6-27, permet d'apprécier le phénomène; en effet, à des charges plus élevées, la performance du R₄ est similaire à celle du R₃. Dans la même figure, la charge du R₂ est légèrement inférieure à celle du R₃ pour, un TRH de 15 jours plus élevé. Le R₂ n'a pas subi des inhibitions et a eu des performances très élevées.

Concernant les rendements de méthane, les réacteurs R₁, R₂ ont eu des performances similaires et proches aux rendements théoriques. Dû principalement à l'inhibition subie par les réacteurs R₃, R₄ et R₅, les rendements de méthane de ces procédés ont été inférieurs. La figure 6-28 montre le résumé des rendements de méthane, obtenus pour les 5 réacteurs pendant toute la période de leur opération.

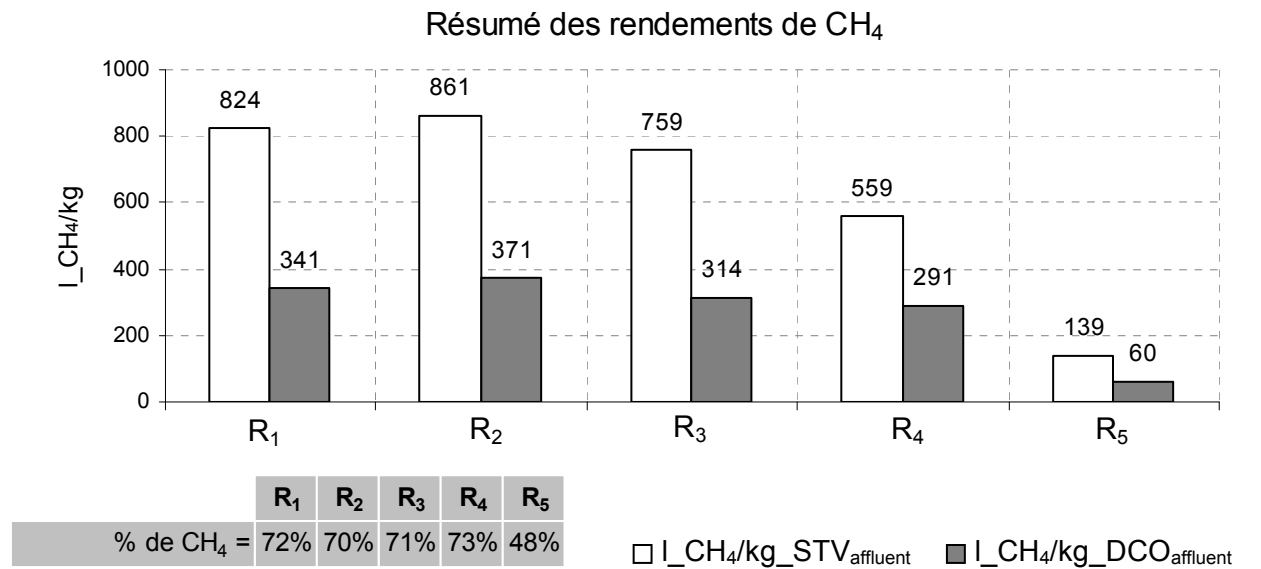


Figure 6-28. Compilation des rendements de méthane globaux.

Tel qu'expliqué précédemment et comme le montre la figure 6-28, il ressort que le R₂ se trouve proche d'une zone idéale d'opération, puisque le rendement de méthane est similaire à celui du R₁, pour une charge d'alimentation plus élevée et un TRH plus court.

Si le rendement énergétique des réacteurs R₁ et R₂ a été similaire, cela veut dire que le R₂ serait plus efficace du point de vue économique. En effet, un TRH plus court se traduit par une dimension de réacteur plus faible. Par contre, sous des conditions inhibitrices, la robustesse du procédé R₂ serait inférieure à celle du R₁ dû principalement au TRH plus court.

6.3.2. Comparaison des variables d'état

Le plan d'expériences a utilisé deux variables à manipuler, la concentration du substrat d'alimentation, S_0 , (à l'aide des dilutions réalisées au substrat brut) et le TRH. Pour déterminer laquelle de deux variables influencent le plus la performance du procédé, une comparaison des rendements de méthane, par rapport aux changements de ces deux variables peut être réalisée.

Cependant, tel que discuté dans la section 4.1, un des essais du plan d'expériences n'a pas été testé. Il s'agit, en effet, de l'essai qui était réservé au réacteur R_4 . Pour pouvoir comparer les effets des deux variables, TRH et S_0 , sur le rendement de méthane, le réacteur R_4 aurait dû être alimenté avec le même substrat d'alimentation utilisé pour alimenter le R_5 . C'est-à-dire, le R_4 aurait du être alimenté avec le substrat S_2 (38 g_{STV/l}) au lieu du substrat S_1 (57 g_{STV/l}).

Pour remédier à ce manque d'information, une prédiction du rendement de méthane, avec un TRH de 50 jours et un substrat d'alimentation de 38 g_{STV/l} (substrat S_2), a été réalisée à l'aide d'une régression linéaire. Cette régression est construite à partir des résultats obtenus par les cinq réacteurs.

Pour faciliter la comparaison des deux variables, le modèle de régression a utilisé des variables standardisées (variables centrées et réduites par rapport à la moyenne et à l'écartype). La régression qui s'est le mieux ajustée aux vrais résultats a été de type quadratique avec un coefficient de Pearson, R^2 , égale à 0,82 et à 0,84 lorsque S_0 est en DCO et en STV respectivement.

Bien qu'on sache d'avance que le comportement de la digestion anaérobie ne soit pas linéaire, la prédiction réalisée est à l'intérieur de la plage des conditions d'opération imposées, ce qui devrait donner des prédictions proches de la réalité. Les détails de cette régression sont donnés en annexe V.

La figure 5-29 montre les résultats de la prédiction du rendement de méthane par rapport au TRH et à la concentration du substrat d'alimentation, S_0 , en STV. Une figure similaire en unités de DCO est présentée dans l'annexe V.

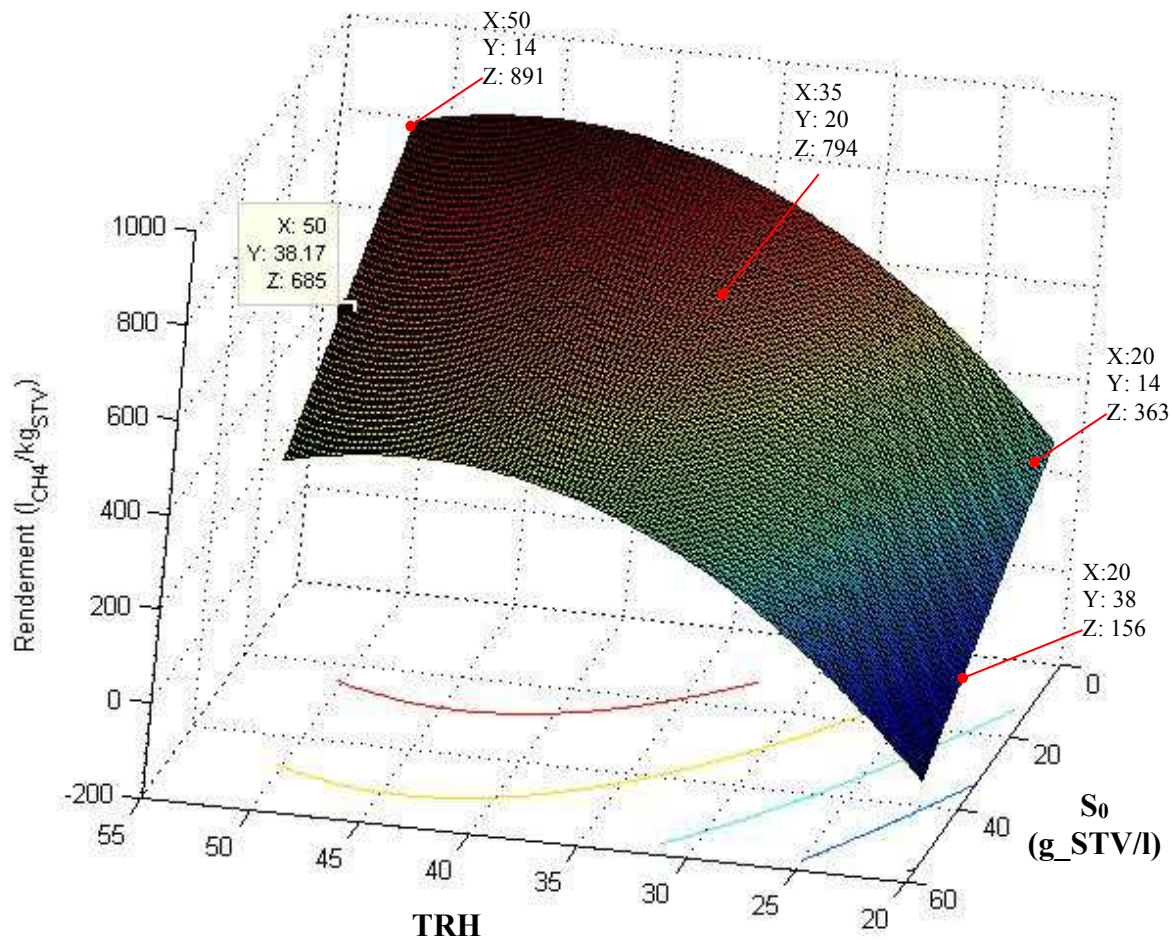


Figure 6-29. Prédiction du rendement de CH_4 par rapport au TRH (j) et S_0 (g_{STV}/l).

À partir de la courbe, affichée à la figure 6-29, il sera possible d'estimer l'influence du TRH et du substrat S_0 sur le rendement de méthane. De façon condensée, la figure 6-30 montre les conditions réelles d'opération testées et les rendements de méthane prédits par la régression. Les données du rendement en DCO sont montrées à l'annexe V.

La figure 6-30 montre du côté gauche (axe vertical) les concentrations des trois substrats d'alimentation qui ont été utilisés pour alimenter les réacteurs; S₂ (38g_{STV}/l ou 88 g_{DCO}/l), S₃ (20 g_{STV}/l ou 41 g_{DCO}/l) et S₄ (14 g_{STV}/l ou 28 g_{DCO}/l). Dans l'axe horizontal (en bas), la figure 6-30 montre les trois TRH qui ont été utilisés; 20, 35 et 50 jours. Encerclés par des rectangles, les rendements de méthane prédits par la regression sont affichés. Ces rectangles sont placés, alors, dans les positions correspondantes aux conditions d'opération de chacun des réacteurs.

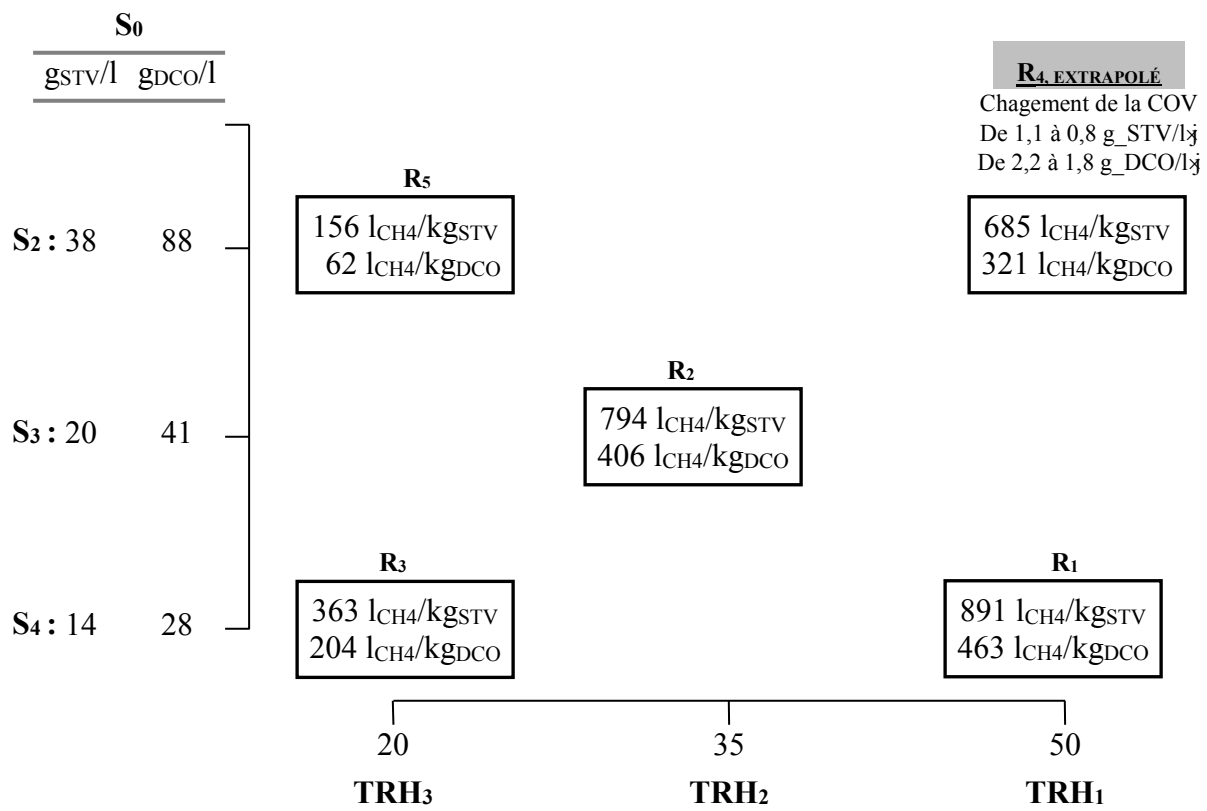


Figure 6-30. Prédications des rendements de CH₄. Influence du TRH et du S₀.

La figure 6-30 donne donc le rendement probable que le R₄ aurait eu, si une charge de 0,8 g_{STV}/l·j avait été appliquée. À partir des prédictions obtenues, les effets du TRH et du S₀, sur le rendement de méthane, peuvent être estimés. Pour calculer le changement du rendement par rapport à l'une des deux variables, les extrêmes des conditions d'opération sont comparés. Par exemple, pour estimer

l'effet du changement du TRH ($|\Delta_{TRH}|$) sur le rendement de méthane, on compare le changement du rendement ($|\Delta_{CH_4}|$) obtenu au niveau du substrat S₂ et ensuite au niveau du substrat S₄. Après on calcule la moyenne des deux effets obtenus:

* Pour un changement du TRH de 30 jours; $|\Delta_{TRH}|=50-20$ jours:

- Au niveau du S₂; le rendement de CH₄ change: $|\Delta_{CH_4}|= |321-62|= 259$ l_{CH₄}/kg_{DCO},
- Au niveau du S₄; le rendement de CH₄ change: $|\Delta_{CH_4}|= |463-204|= 259$ l_{CH₄}/kg_{DCO},
- Donc, l'effet moyen sur le rendement de CH₄, lors d'un changement du TRH de 30 jours, est de 259 l_{CH₄}/kg_{DCO},

Pour estimer l'effet du changement du S₀ ($|\Delta_{S_0}|$) sur le rendement de méthane, on compare le changement du rendement ($|\Delta_{CH_4}|$) obtenu au niveau du TRH₁ et ensuite au niveau du TRH₃. Après on calcule la moyenne des deux effets obtenus:

* Pour un changement du S₀ de 60 g_{DCO}/l; $|\Delta_{S_0}|=88-28$ g_{DCO}/l:

- Au niveau du TRH₁; le rendement de CH₄ change: $|\Delta_{CH_4}|=|321-463| =142$ l_{CH₄}/kg_{DCO},
- Au niveau du TRH₃; le rendement de CH₄ change: $|\Delta_{CH_4}|=|62-204| =142$ l_{CH₄}/kg_{DCO},
- Donc, l'effet moyen sur le rendement de CH₄ lors d'un changement du S₀ est de 142 l_{CH₄}/kg_{DCO},

Le tableau 6-12 montre le résumé des effets de deux variables TRH et S₀ sur le rendement de méthane en unités de DCO et de STV.

Tableau 6-12. Effet moyen sur le rendement de CH₄ en fonction du S₀ et du TRH.

Changement moyen du rendement de CH ₄	$ \Delta_{S_0} $ de 28 à 88 g _{DCO} /l	$ \Delta_{TRH} $ de 50 à 20 jours
$ \Delta_{CH_4} $ en l _{CH₄} /kg _{DCO}	142	259

À partir du tableau 6-12, l'impact moyen sur le rendement de CH₄ provoqué par un changement de la concentration, de 28 à 88 g_{DCO}/l. du substrat d'alimentation a été de:

- $|\Delta_{CH_4}| = 142 I_{CH_4}/kg_{DCO}$

De la même façon, l'impact moyen sur le rendement de CH₄ provoqué par un changement, de 20 à 50 jours, du TRH a été de :

- $|\Delta_{CH_4}| = 259 I_{CH_4}/kg_{DCO}$

On peut conclure, alors que la variable TRH a exercé une influence plus grande sur le rendement de méthane que la variable S₀. Proportionnellement on peut dire que:

- l'impact sur le rendement de CH₄, de la variable TRH a été 82% supérieure à celui de la variable S₀.

Les observations réalisées par Salminen *et al.* (2002a) coïncident aussi sur l'impact exercé par le TRH, ils recommandent des TRH supérieurs à 50 jours et des COV inférieures à 0,8 kg_{STV}/ m³·j lors de la digestion anaérobie des résidus d'abattoir de volaille dans un réacteur CSTR. Ils décrivent que le TRH aurait un effet plus important sur la stabilité et la robustesse du procédé que la concentration du substrat d'alimentation.

Bien que le TRH ait été la variable qui a eu l'influence la plus importante sur les performances des procédés, cela ne veut pas dire que le substrat a une influence négligeable sur le comportement des réacteurs. En effet, dans la plage des conditions d'opération étudiées, c'est le TRH qui domine sur S₀, cependant, si la concentration, S₀, appliquée dans cette étude, avait été plus grande, il est fort probable que celle-ci deviendrait la variable prépondérante.

6.3.3. Dimensionnement; COV en fonction du TRH

À partir des résultats obtenus, il est possible d'établir un lien entre la COV et le TRH à appliquer. D'abord, on a constaté, jusqu'à une certaine limite, que la COV peut être augmentée si le TRH augmente. L'objectif consiste donc à établir un lien optimal entre ces deux variables pour garantir un fonctionnement robuste, efficace, sans inhibition et un rendement de CH₄ proche du rendement maximal théorique.

Pour établir ce lien, d'abord, les conditions d'opération du R₂ sont prises comme optimales. Tel que déjà expliqué, le R₁ a fonctionné sur des conditions "surdimensionnées" si on le compare aux performances du R₂. D'autre part, si les réacteurs R₃ et R₄, ont fonctionné aux limites du seuil d'inhibition et aux plages extrêmes des variables TRH et S₀, on peut dire que ces réacteurs ont fonctionné un peu dans un mode "sous-dimensionné".

D'abord pour les différentes unités utilisées (DCO, STV et LIP), trois équations linéaires de la COV en fonction du TRH peuvent être construites. Ces équations sont calculées à partir des conditions réelles d'opération des réacteurs R₃ et R₄; ceux-ci représentent, pour ainsi dire, les conditions extrêmes. Ensuite, pour garantir l'absence d'inhibition, un facteur de sécurité est utilisé pour modifier la pente de ces équations. Ce facteur est le ratio de la COV réelle appliquée au R₂ divisée par les prédictions (des trois équations) de la COV lorsque le TRH est celui du R₂ (TRH de 35 jours). Le réacteur R₂ est utilisé comme référence du fait qu'il a été le plus optimal des 5 réacteurs.

Ensuite, les équations ainsi modifiées pourront, alors, être utilisées comme référence pour trouver la COV (en DCO, STV ou en LIP) optimale à appliquer en fonction du TRH.

Étant donné que les lipides sont les substances qui inhibent le plus lors de la digestion anaérobie des résidus d'abattoir, il importe, alors, d'établir les critères de dimensionnement en fonction de la COV lipidique (COV_{LIP}). En effet, les propor-

tions des lipides peuvent changer dû principalement à l'hétérogénéité du résidu et aux manipulations que le substrat peut subir avant de rentrer dans le digesteur (usine, transport, stockage, prétraitement). Un dimensionnement, fondé sur la COV_{LIP} , permettra de diminuer le risque d'inhibition.

6.3.3.1. Linéarité entre la COV et le TRH pour la plage des conditions d'opération utilisées

Pour s'assurer qu'une fonction linéaire peut bien représenter la COV optimale en fonction du TRH, il faut, d'abord, vérifier si dans la plage des conditions d'opération, le lien entre la COV et le taux d'enlèvement de la matière organique, r (en $g_{STV}/l \cdot j$, en $g_{DCO}/l \cdot j$ ou en $g_{LIP}/l \cdot j$), est linéaire aussi. La figure 6-31 montre la corrélation entre le taux d'enlèvement et la COV des réacteurs R_1 à R_4 .

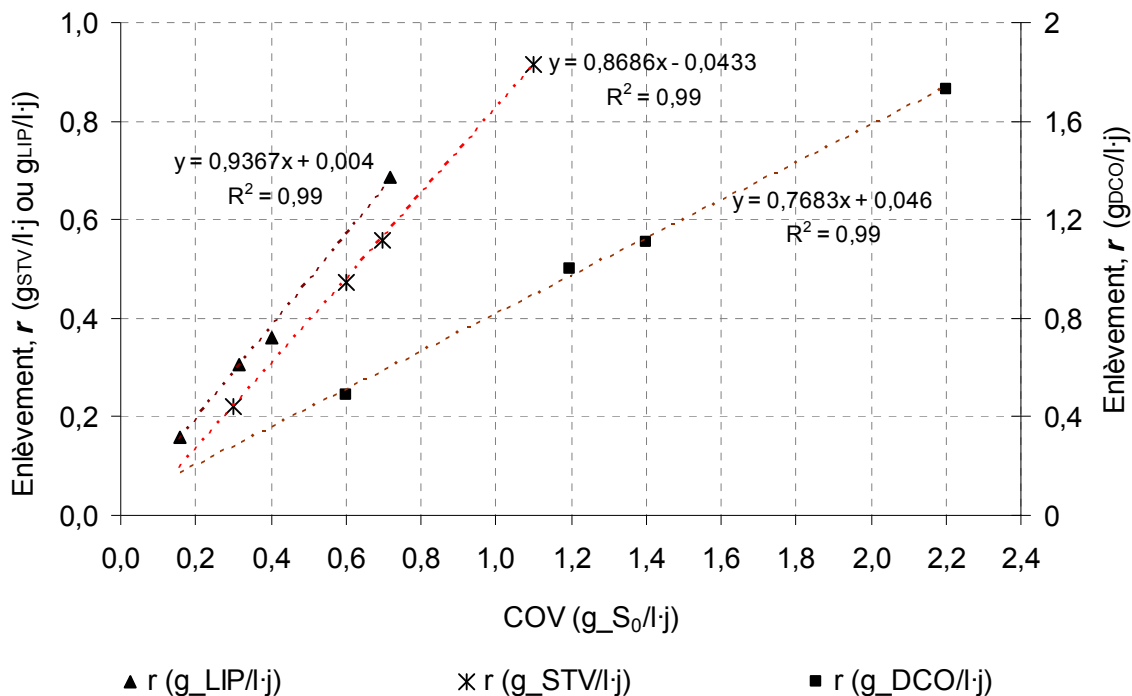


Figure 6-31. Corrélation linéaire entre la COV et r , des réacteurs R_1 à R_4 .

À partir de la figure 6-31, on peut constater que, tant en DCO, en STV et en LIP, la corrélation entre la COV et le taux d'enlèvement, r , est linéaire avec un coefficient carré de Pearson proche de 1. Donc, on peut émettre l'hypothèse qu'une relation linéaire peut bien représenter la COV optimale en fonction du TRH, pour nos conditions d'opération.

6.3.3.2. COV optimale en fonction du TRH

Tel que vu précédemment, la corrélation entre la COV et le taux d'enlèvement, r , est linéaire, il est donc possible de corréler linéairement le TRH avec la COV optimale à appliquer.

Les équations obtenues à partir des expériences du R₃ et du R₄ et, tel que discuté, optimisées par un facteur de sécurité sont les suivantes (équations 6-1 à 6-3):

$$COV_{DCO} = 0,66(0,027 \times TRH + 0,84) \quad (6-1)$$

$$COV_{STV} = 0,63(0,015 \times TRH + 0,38) \quad (6-2)$$

$$COV_{LIP} = 0,58(0,011 \times TRH + 0,18) \quad (6-3)$$

La représentation graphique des équations 5-2 à 5-4 est montré à la figure 6-32 et les détails concernant leur calcul sont montrés dans l'annexe VII.

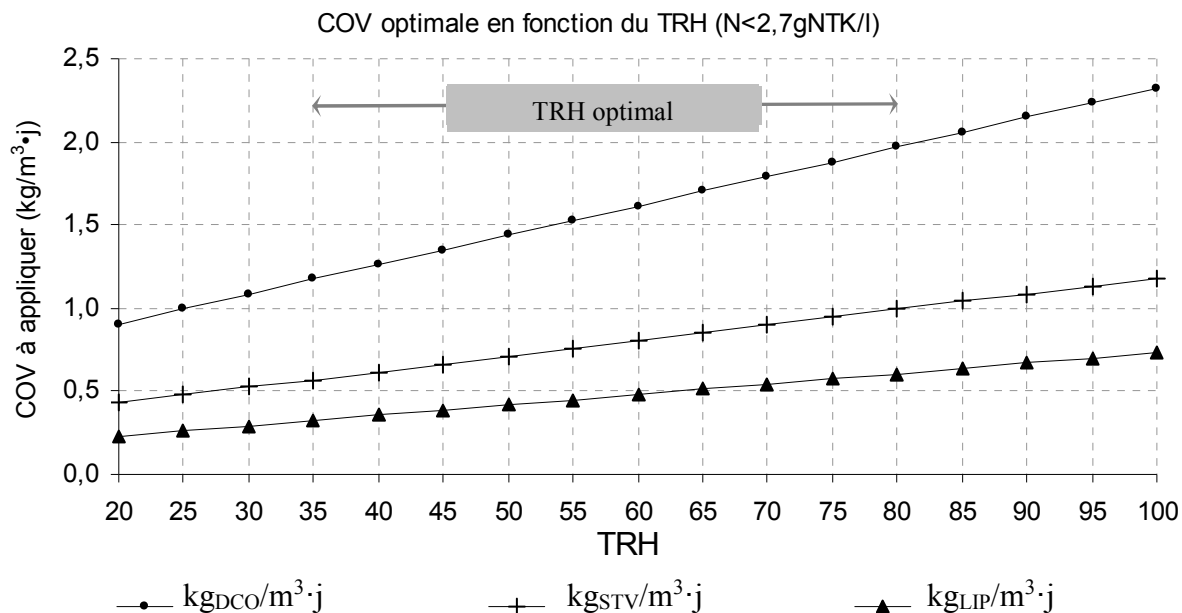


Figure 6-32. COV optimales à appliquer en fonction du TRH.

La figure 6 -32 montre par exemple, que pour un TRH de 100 jours, une charge de 2,3 kg_{DCO}/m³·J peut être appliquée sans que le procédé subisse des effets d'inhibition. En effet, cette charge est similaire à celle appliquée au réacteur R₄; si le R₄ a réussi à dégrader la COV appliquée, logiquement, avec un TRH plus long de 100 jours, le procédé serait capable aussi de consommer la même charge.

Il faut noter que la $COV = S/TRH$, donc, pour un TRH de 100 jours et une charge de 2,3 kg_{DCO}/m³, la concentration du substrat d'alimentation sera égale à 230 g_{DCO}/l, soit une dilution équivalente à 3 fois le substrat brut (tableau 5-1; $3 = 660/230$). Si le substrat brut est dilué 3 fois, alors, le substrat d'alimentation aura une concentration de NTK d'environ 5g_{NTK}/l, le NTK serait ensuite transformé approximativement de 70% en azote ammoniacal, soit 4g_{NH_{TOT}}/l. Tel que décrit dans la section 2.4.2, cette concentration d'azote ammoniacal serait potentiellement inhibitrice.

D'autre part, à partir des expériences réalisées, les réacteurs qui ont fonctionné avec un TRH de 20 jours ont toujours subi des inhibitions. Il est donc recommandable de toujours travailler avec des TRH supérieurs à 20 jours si des résidus

d'abattoir sont utilisés comme substrat d'alimentation dans un CSTR. En effet, les micro-organismes acétogènes ont des taux de croissance très lents et parfois supérieurs à 10 jours (Gujer et Zehnder, 1983; Batstone *et al.*, 2002) ce qui peut provoquer un lessivage des bactéries acétogènes si le TRH est trop court. La zone ombragée de la figure 6-32 montre les TRH pour lesquels le procédé serait le plus robuste.

6.4. Récapitulatif du dimensionnement et du suivi du procédé.

De façon générale et à partir des expériences réalisées, il peut être établi que si les charges lipidiques, COV_{LIP} , sont entre 0,2 et 0,4 $kg_{LIP}/l \cdot j$ et si le TRH est entre 35 et 50 jours ou plus, alors le rendement énergétique d'un procédé anaérobie de type CSTR, traitant des résidus d'abattoir de veaux de lait, sera proche du rendement maximal théorique.

Les indicateurs de stabilité pour la digestion anaérobie des résidus d'abattoir ont été aussi décelés. En effet, il a été observé que, quand la concentration des AGLC augmente dans le réacteur et que la proportion de l'acide palmitique change et devient prépondérante parmi les autres AGLC (surtout des acides stéarique et oléique), alors, cela veut dire que le procédé est en train de subir des effets d'inhibition.

Pour assurer la stabilité du procédé et du côté le plus sécuritaire, les concentrations des AGLC dans les réacteurs ne devraient pas dépasser les 100 mg_{AGLC}/l , comme ce fut le cas des R_1 et R_2 .

Les recommandations proposées doivent être utilisées comme aide à la prise de décisions lors du dimensionnement d'un digesteur de résidus d'abattoir. En effet, la représentativité des résidus utilisés dans cette étude est limitée à ce type de déchets, et donc, les COV proposées pourraient ne pas être adéquates si d'autres types de substrat sont traités.

7. Adaptations du modèle ADM1

La construction d'un modèle mathématique qui soit utile pour la simulation de la digestion des résidus d'abattoir, s'avère un complément idéal pour l'établissement des critères de dimensionnement et d'opération. En effet, le modèle permettra de simuler la performance d'un réacteur CSTR sous différentes conditions d'opération. Il permettra aussi de prédire la production de méthane, la dégradation de la matière organique, la production de biomasse et des effets d'inhibition, s'il y a lieu.

Tel que vu, étant donné l'absence de modèles développés pour la problématique spécifique des résidus d'abattoir, un des objectifs de la thèse est de vérifier l'applicabilité de l'ADM1 pour ce type de résidus, et au besoin de proposer des modifications pour l'adapter.

Pour atteindre cet objectif, nous avons procédé en quatre temps:

- I. Modification du modèle concernant les caractéristiques de l'affluent et des conditions initiales des réacteurs,
- II. simulation des conditions d'opération non-inhibitrices (réacteurs R_1 et R_2),
- III. simulation des conditions d'opération inhibitrices (réacteurs R_3 , R_4 et R_5) et
- IV. adaptation du modèle ADM1 pour ce type de résidus.

En premier lieu, les caractéristiques de l'affluent du modèle ADM1 ont d'abord dû être modifiées. En effet, pour les simulations des réacteurs, il faut tenir compte que l'affluent est composé par les résidus d'abattoir ainsi que par la mortalité bactérienne. De plus, les conditions d'opération initiales des réacteurs proposées par la version de Rosen et al. (2006) ont aussi été modifiées pour tenir compte des caractéristiques spécifiques du digestat de Valcartier. La section 7.1 décrit ces changements.

Ensuite, dans un deuxième temps et sans réaliser aucun changement aux paramètres bio-cinétiques et physico-chimiques de l'ADM1, les conditions d'opération des réacteurs non-inhibées (R_1 et R_2) ont été simulées. Ces simulations ont servi à déterminer si en absence d'inhibition, les valeurs des paramètres proposées par l'ADM1 sont adéquates ou s'il faut les modifier (Section 7.2).

Dans un troisième moment, les conditions d'opération des réacteurs inhibés ont aussi été simulées sans réaliser aucun changement aux paramètres cinétiques pour vérifier si sous ces conditions, l'ADM1 serait capable de bien représenter les effets inhibiteurs (Section 7.2).

Finalement, si la modification et la calibration du modèle sont nécessaires, l'analyse des simulations des conditions d'opération des réacteurs sera réalisée. Cette analyse servira à vérifier si le modèle ADM1 peut s'adapter à ce type de substrat (Section 7.3).

Étant donné que présenter les résultats des simulations pour l'ensemble des cinq conditions d'opération s'avère redondant, seulement les réacteurs qui ont fonctionné sous des conditions d'opération extrêmes sont utilisés. De la même manière, seulement quelques variables simulées sont discutées.

7.1. Affluent et conditions initiales pour l'ADM1

7.1.1. Fractionnement de l'affluent

La composition du substrat utilisé pour alimenter les réacteurs (résidus d'abattoirs) diffère de celui pour lequel l'ADM1 a été développé. En effet, la composition du substrat, utilisé par l'ADM1, est composée principalement de boues primaires et secondaires municipales. En raison de ces différences, l'ADM1 nécessite une première adaptation.

D'abord, dans la première étape du modèle, la désintégration, les particules du substrat d'alimentation, X_c , sont fractionnées en substances inertes (solubles, f_{sl,x_c} et particulaires, f_{xl,x_c}), en hydrates de carbone (f_{ch,x_c}), en protéines (f_{pr,x_c}) et en lipides (f_{li,x_c}). Lors de la lyse bactérienne, il y a aussi une production de substrat sous forme de particules (figure 2.13). Etant donné que la composition des résidus d'abattoir diffère de la composition de la biomasse, donc, il est nécessaire de différencier ces deux substrats dans le modèle.

L'adaptation, réalisée à l'ADM1, considère que l'étape de désintégration ou de fractionnement des particules correspond uniquement, au processus de la lyse bactérienne. Concernant le substrat d'alimentation, on considère que dans le substrat, les particules sont déjà fractionnées en hydrates de carbone, protéines, lipides et composés inertes. De ce fait, la première étape du modèle est utilisée seulement pour le fractionnement de la lyse bactérienne, tel qu'affiché à la figure 7-1. Le modèle modifié portera le nom de ADM1_ABAT.

Le fractionnement du substrat d'alimentation considère, alors, que la concentration des particules, X_c , est égale à zéro. Ainsi, la composition des substrats d'alimentation (lipides, protéines, hydrates de carbone et AGV) mesuré expérimentalement sert pour établir la composition de chaque affluent simulé. La DCO de chaque variable du modèle est donc calculée par stœchiométrie à partir de la composition mesuré du substrat. Concernant les protéines et tel que déjà vu auparavant, celles-ci sont estimées en utilisant un facteur de 7,12 fois la concentration de l'azote organique et représentées par des protéines bovines: $C_{4,9}H_{9,7}O_{2,6}N_{1,3}$ (Bastone et al., 2002).

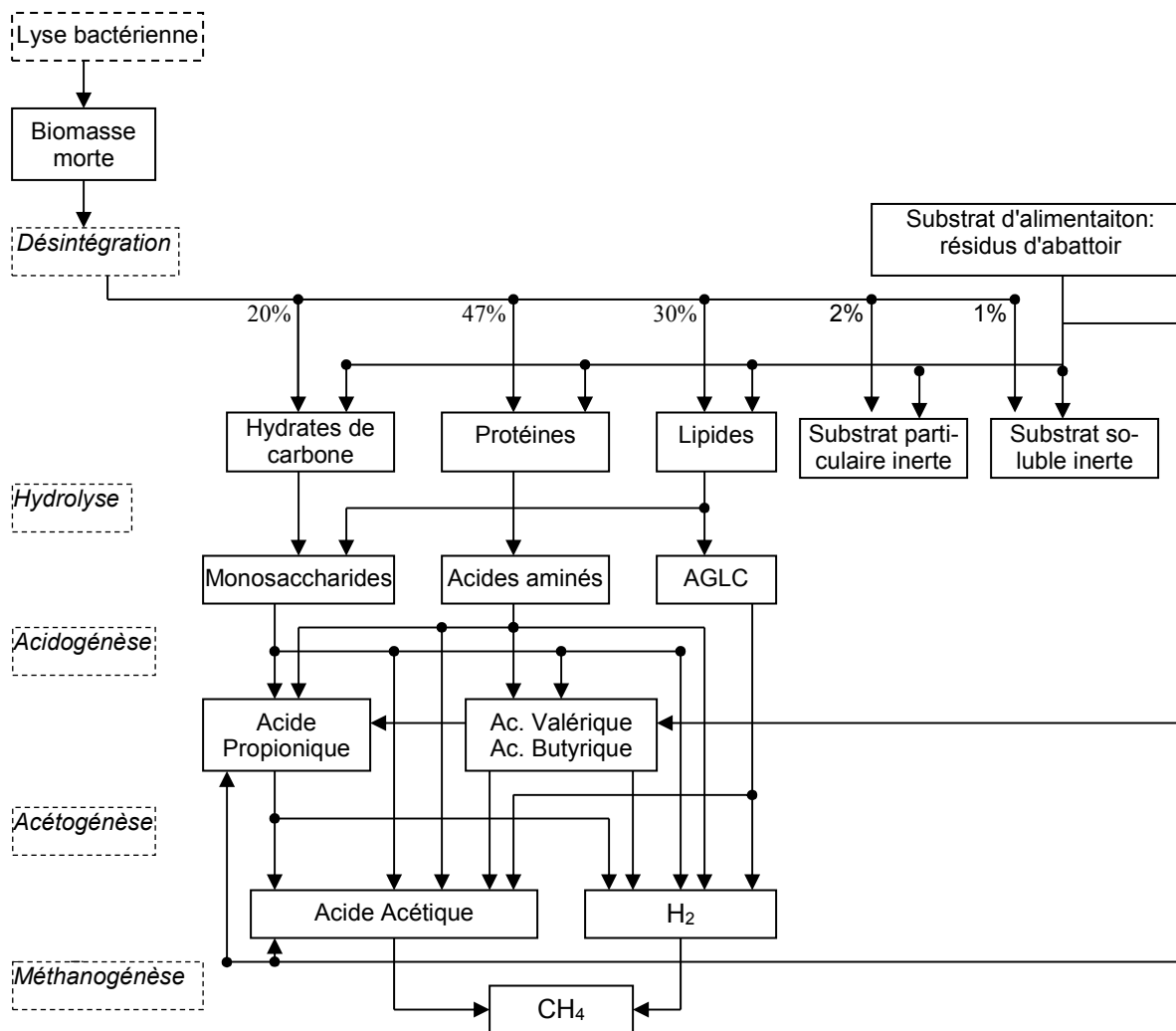


Figure 7-1. Fractionnement métabolique proposé pour l'ADM1_ABAT.

7.1.2. Conditions initiales des réacteurs.

Pour simuler les conditions d'opération de tous les réacteurs, les conditions initiales des réacteurs ont dû être adaptées pour alimenter les variables dont l'ADM1 a besoin. Les conditions initiales des réacteurs correspondent au moment où les réacteurs ont étéensemencés.

❖ *Pourcentage de protéines dans la biomasse*

Tel que vu dans la section 5.2, la teneur en protéines du digestat de Valcartier est d'environ 41% des STV et en unités de DCO, ce pourcentage est d'environ 47%. Cette valeur a été calculée considérant une moyenne entre la DCO mesurée et calculée des boues de Valcartier. Par contre, la fraction des protéines décrite dans l'ADM1 est de 20%, donc cette valeur a été modifiée. Le tableau 7-1 présente les modifications réalisées au fractionnement de particules de Rosen *et al.* (2006) et de l'ADM1.

Tableau 7-1. Valeurs stœchiométriques du fractionnement de particules, X_c .

Paramètre	Valeurs de l'ADM1	Valeurs de Rosen <i>et al.</i> (2006)	Valeurs proposées pour l'ADM1_ABAT (biomasse) ^a	Observations
$f_{sl,xc}$	0,10	0,10	0,01	Ajusté pour arriver à 100%
$f_{xl,xc}$	0,25	0,20	0,02	Ajusté pour arriver à 100%
$f_{ch,xc}$	0,20	0,20	0,20	Sans modification
$f_{pr,xc}$	0,20	0,20	0,47	Teneur en protéines de la biomasse
$f_{li,xc}$	0,25	0,30	0,30	Sans modification

Le fractionnement proposé pour la biomasse de l'ADM1_ABAT est présenté à la figure 7-1. À noter que la fraction inerte totale des particules est de 3%, ceci correspond aux valeurs décrites dans la section 5.2.1 où la teneur des ions inorganiques dans les microorganismes est d'entre 1% et 7%.

Si la proportion des protéines a été modifiée dans le fractionnement des particules, cela change, donc, en même temps la teneur d'azote des particules (tableau 7-2).

Tableau 7-2. Adaptation des valeurs stœchiométriques de la teneur en azote.

Paramètre	Valeurs de Rosen et al. (2006)	Modification ADM1_ABAT (biomasse)	Observations
N_I (moles/g _{Dco})	0,06/14	Non modifié	
N_{aa} (moles/g _{Dco})	0,007	0,008	Selon l'équation stœchiométrique des protéines contenues dans la biomasse $C_{4,8}H_{9,4}O_{2,7}N_{1,3}$ (Sridhar et Pillai, 1973)
N_{XC} (moles/g _{Dco})	0,0376/14	$N_{XC} = N_I(f_{sl,xc} + f_{xl,xc}) + N_{aa}(f_{pr,xc})$ $N_{XC} = (0,06/14) * (0,02 + 0,01) + 0,008 * 0,47 = 0,05444/14$	

❖ *Populations bactériennes*

Les concentrations initiales des différentes populations bactériennes, ont été estimées à partir des proportions fournies par Rosen *et al.* (2006). Ces proportions ont été appliquées au digestat de Valcartier (tableau 7.3). La biomasse utilisée par Rosen *et al.* (2006) devrait être similaire à celle de Valcartier; en effet, les deux biomasses proviennent de digesteurs anaérobies traitant de boues primaires et secondaires.

Tableau 7-3. Proportions utilisées pour caractériser la biomasse aux conditions initiales.

Variable d'état	Biomasse (gDco/l) Rosen et al. (2006)	% de la biomasse totale	Observations
Biomasse	X_{su}	0,42	12,03%
	X_{aa}	1,18	33,81%
	X_{fa}	0,24	6,88%
	X_{c4}	0,43	12,32%
	X_{pro}	0,14	4,01%
	X_{ac}	0,76	21,78%
	X_{h2}	0,32	9,17%
Total	3,49	100,00%	La biomasse totale lors de l'ensemencement est calculée à partir des STV mesurés et multipliés par 1,42 g _{Dco} /g _{STV}

❖ *Fraction inerte*

Les composés inertes organiques de la biomasse peuvent se diviser en deux: solubles et particulaires. Les composés inertes solubles S_I , leur concentration est similaire à la DCO_{sol} . En effet, la concentration des AGV solubles (principalement acide acétique) est négligeable (section 5.2).

Concernant les composés inertes particulaires, X_I , leur concentration a été estimée à partir de la différence entre la DCO particulaire et la DCO de la biomasse calculée à partir des STV (utilisant un facteur de $1,42 \text{ g}_{DCO}/\text{g}_{STV}$).

❖ *Concentration de biogaz*

Tel que vu dans la section 5.2, les concentrations des AGLC et des AGV contenues dans le digestat de Valcartier étaient très faibles. Étant donné que la production d'hydrogène provient de l'acétogénèse des acides gras, on peut supposer qu'au moment de l'ensemencement, les concentrations de H_2 étaient négligeables. Du fait que la concentration de H_2 n'a pas été mesurée de façon expérimentale, les concentrations initiales proposées par Rosen et al. (2006) ont été utilisées.

Les concentrations initiales dans la phase gazeuse des réacteurs, de CO_2 et de CH_4 , ont été estimées à partir d'une concentration initiale de CH_4 de 70%. Les estimations ont considéré la phase gazeuse des réacteurs saturée de vapeur et une pression de 1,06 bars. D'autre part, une pression atmosphérique (la pression externe ambiante) équivalente au niveau de la mer (1,013 bars) a été sélectionnée.

Concernant la concentration de S_{CH_4} et de S_{H_2} dans la phase liquide du réacteur, ces valeurs ont été calculées à partir de la loi de Henry. Comme la concentration de H_2 est inconnue et pour ne pas avoir d'inconsistances numériques lors des simulations, au lieu de débiter avec une concentration zéro en H_2 , les valeurs utilisées ont été fixées inférieures à celles proposées par Rosen et al. (2006). Le tableau 7-4 donne les concentrations initiales de CH_4 et de H_2 dans la phase liquide.

Tableau 7-4. Concentration des gaz S_{CH_4} et S_{H_2} dans la phase liquide.

Variable d'état	Rosen et al. (2006)	Valeurs utilisées	Unité
S_{CH_4}	0,055	0,0512	g _{DCO} /l
S_{H_2}	$2,3 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-11}$	g _{DCO} /l

❖ *Concentrations d'anions et de cations*

La concentration du gaz carbonique (H_2CO_3), des anions (S_{an-}) et des cations (S_{cat+}) dans la phase liquide a été estimée à partir des concentrations de H^+ , de $(OH)^{-1}$ du bicarbonate HCO_3^{-1} (alcalinité $CaCO_3$), de l'azote ammoniacal NH_4^+ et des AGV ionisés (S_{va}^{-1} , S_{bu}^{-1} , S_{pro}^{-1} , S_{ac}^{-1}); pour ces derniers, leur concentration était nulle sauf dans le cas du R_2 .

La concentration du CO_2 aqueux (H_2CO_3), des AGV neutres ou libres, du NH_3 et du NH_4^+ a été estimée à partir des constantes de dissociation.

Le tableau 7-5 donne les valeurs des variables d'état pour les substrats et pour les conditions initiales des réacteurs R_1 , R_2 et R_5 .

Tableau 7-5. Valeurs des variables d'état, des substrats et des conditions initiales.

Variable d'état		Substrat d'alimentation		Conditions initiales		Unités
		S ₄ →R ₁	S ₂ →R ₅	R ₁	R ₅	
Substra soluble	S _{su}	0	0	0	0	g_DCO/l
	S _{aa}	0	0	0	0	g_DCO/l
	S _{fa}	0	0	0	0	g_DCO/l
	S _{va}	0,12	1,37	0	0	g_DCO/l
	S _{bu}	2,53	1,49	0	0	g_DCO/l
	S _{pro}	0,09	0,23	0	0	g_DCO/l
	S _{ac}	0,18	0,71	0	0	g_DCO/l
	S _{h2}	1x10 ⁻¹²	1x10 ⁻¹²	2,3x10 ⁻¹¹	2,3x10 ⁻¹¹	g_DCO/l
	S _{ch4}	1x10 ⁻¹²	1x10 ⁻¹²	0,0512	0,0512	g_DCO/l
	S _{IC}	0,025	0,072	0,06	0,05	moles_C/l
	S _{IN}	0,012	0,037	0,05	0,05	moles_N/l
S _I	0,19	0,71	0,38	0,21	g_DCO/l	
Substrat particulaire	X _{xc}	0	0	0	0	g_DCO/l
	X _{ch}	0,34	0,72	0	0	g_DCO/l
	X _{pr}	4,24	10,26	0	0	g_DCO/l
	X _{li}	23,16	73,29	0	0	g_DCO/l
	X _I	0,60	0,99	4,49	0	g_DCO/l
Biomasse	X _{su}	0	0	2,60	2,91	g_DCO/l
	X _{aa}	0	0	7,31	8,18	g_DCO/l
	X _{fa}	0	0	1,49	1,66	g_DCO/l
	X _{c4}	0	0	2,66	2,98	g_DCO/l
	X _{pro}	0	0	0,87	0,97	g_DCO/l
	X _{ac}	0	0	4,71	5,27	g_DCO/l
	X _{h2}	0	0	1,98	2,22	g_DCO/l
S _{cat+}	0,041	0,050	0,03	0,034	moles/l	
S _{an-}	0,02	0,02	0,02	0,02	moles/l	
Q	0,22	0,55	0,22	0,55	l/j	
T _{op}	308,15	308,15	308,15	308,15	K (=35°C)	
pH	N/A	N/A	7,75	7,75	-	
S _{H+}	N/A	N/A	1,78x10 ⁻⁸	1,78x10 ⁻⁸	moles_H ⁺ /l	
S _{va-}	N/A	N/A	0	0	g_DCO/l	
S _{bu-}	N/A	N/A	0	0	g_DCO/l	
S _{pro-}	N/A	N/A	0	0	g_DCO/l	
S _{ac-}	N/A	N/A	0	0	g_DCO/l	
S _{hco3}	N/A	N/A	0,055	0,05	moles_C/l	
S _{co2}	N/A	N/A	0,002	0,002	moles_C/l	
S _{nh3}	N/A	N/A	0,0029	0,0021	moles_N/l	
S _{nh4}	N/A	N/A	0,048	0,034	moles_N/l	
S _{gas,h2}	N/A	N/A	1,02x10 ⁻⁵	1,02x10 ⁻⁵	g_DCO/l	
S _{gas,ch4}	N/A	N/A	1,77	1,77	g_DCO/l	
S _{gas,co2}	N/A	N/A	0,012	0,012	moles_C/l	

Notes: non-appliqué (N/A)

À partir du tableau 7-5 et tel qu'expliqué dans la section 7.1.1, on suppose que le substrat d'alimentation ne contient pas de "grosses" particules, X_c . C'est pour cette raison que la variable X_c est égale à zéro dans le substrat d'alimentation (tableau 7-5). Le substrat est, alors, composé de particules de protéines, X_{pr} , de lipides, X_{lip} et d'hydrates de carbone, X_{ch} . D'autre part, on considère que pour les conditions initiales dans le réacteur, il n'y a que la biomasse présente avec des substances inertes et des composés inorganiques (azote, carbone inorganique et des espèces ioniques: S_{cat+} et S_{an-}).

7.2. Simulations sans modification aux paramètres bio-cinétiques proposés par l'ADM1

Le modèle ADM1 a été testé suite à l'adaptation des substrats d'alimentation et des conditions initiales. Les simulations ont été réalisées sans changer les valeurs des paramètres bio-cinétiques et physico-chimiques proposées par le modèle.

Pour savoir si les valeurs des paramètres initiaux, proposés dans l'ADM1, pouvaient s'appliquer aux résidus d'abattoir, les conditions d'opération des réacteurs R_1 et R_2 ont été simulées; dû à leur similarité seulement les simulations du R_1 sont présentées. Cette simulation a été réalisée alors sans tenir compte d'aucune inhibition. Sans inhibition, les résultats de la simulation ont permis de vérifier que les valeurs des paramètres bio-cinétiques, stœchiométriques et physico-chimiques sont adéquates pour modéliser la digestion des résidus d'abattoir, en régime permanent et à faible charge, tel comme le montre la figure 7-2.

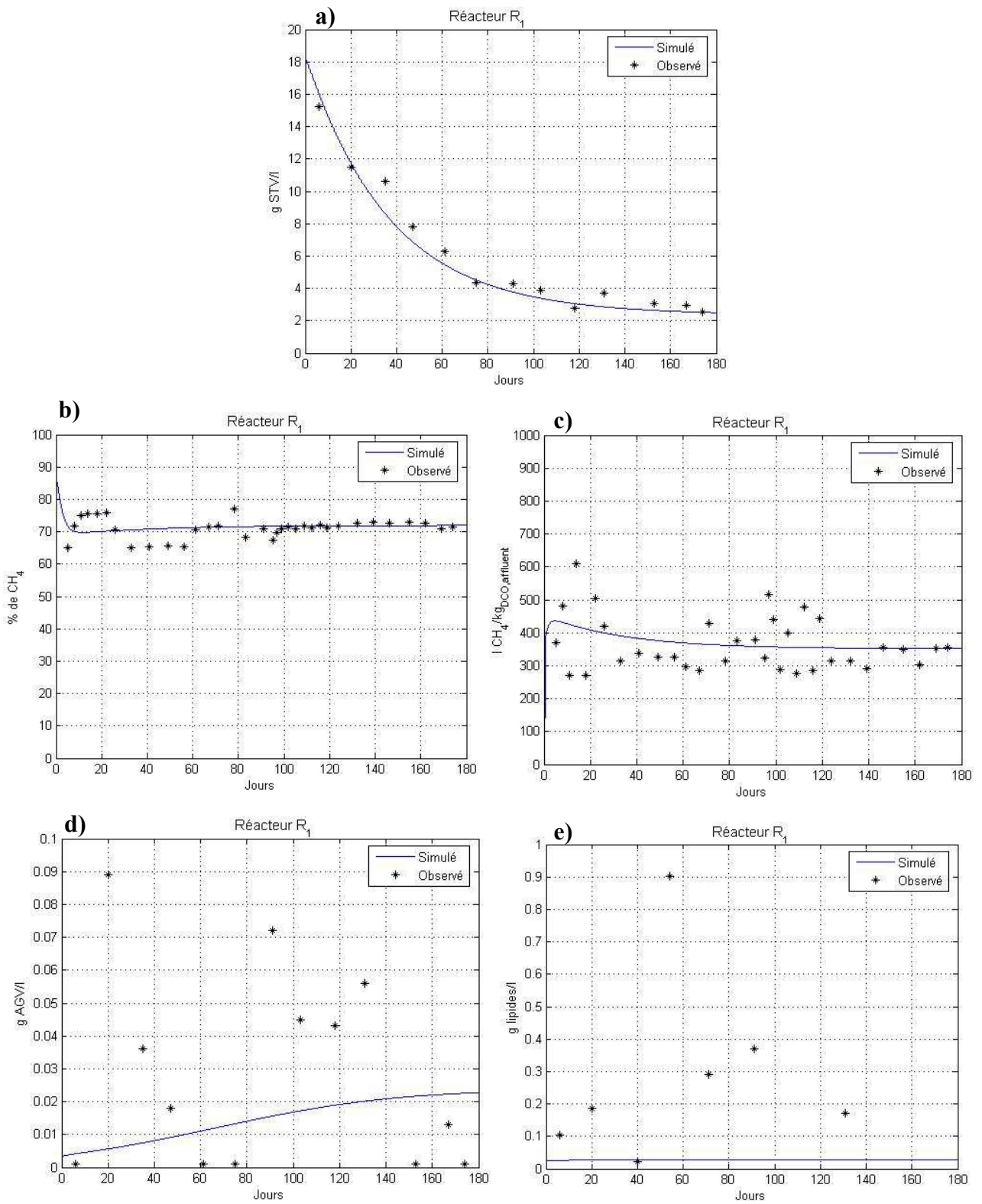


Figure 7-2. Simulation du réacteur R₁ avec ADM1_ABAT (STV, CH₄, AGV et lipides).

Lors de la simulation des STV (figure 7-2a), on observe que le modèle représente de façon adéquate la diminution graduelle des concentrations observées expérimentalement. D'autre part, la simulation du pourcentage et du rendement de méthane (figures 7-2b et 7-2c) représente surtout la tendance des valeurs expérimentales, autrement dit, étant donné que le rendement de méthane dans le R₁ a fluctué autour du rendement maximal théorique, le modèle a été capable de simuler une "ligne moyenne" de ces valeurs. Concernant la simulation des concentrations des AGV et des lipides (figures 7-2d et 7-2e), la simulation représente aussi une ligne moyenne, quoique, moins précise. Ceci est dû principalement aux faibles concentrations de ces substances dans les réacteurs non-inhibés et à leur variabilité pendant le temps. On constate alors qu'en en absence d'inhibition et en régime permanent, les valeurs des paramètres stœchiométriques, bio-cinétiques et physico-chimiques proposées par l'ADM1 sont adéquats pour ce type de substrat et il n'est pas nécessaire de les modifier sous ces conditions.

Lorsque le réacteur inhibé, a été simulé, les prédictions simulées étaient très différentes des résultats expérimentaux, tel que représenté par la figure 7-3.

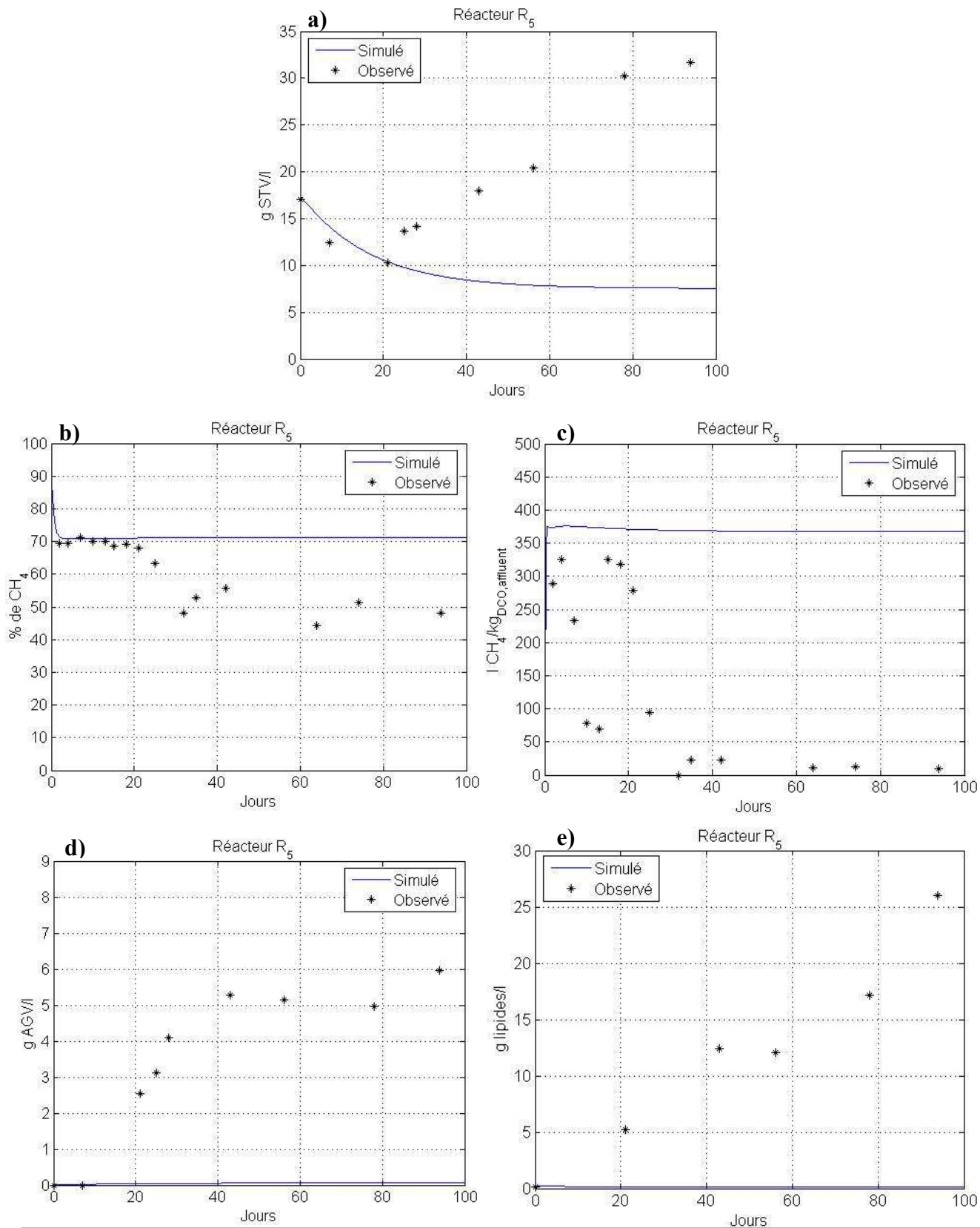


Figure 7-3. Simulation du réacteur R₅ avec ADM1_ABAT (STV, CH₄, AGV et lipides).

La figure 7-3 permet de visualiser que le modèle ne représente pas de façon adéquate les effets inhibiteurs du substrat d'alimentation. Principalement provoqués par les fortes concentrations d'AGLC, ces effets inhibiteurs ont provoqué la chute de production de méthane et l'accumulation graduelle des STV dans le R₅.

La figure 7-3a affiche la simulation des STV pour les conditions appliquées au R₅, on observe que le modèle n'a pas été capable de simuler l'accumulation des STV dans le réacteur et au contraire, montre une diminution graduelle des STV jusqu'à arriver au régime permanent ou la concentration des STV reste stable.

Concernant le pourcentage et le rendement de CH₄ (figure 7-3b et figure 7-3c), l'ADM1_ABAT simule un rendement proche du rendement théorique et l'allure de ces courbes sont similaires à celles des figures 7-2b et 7-2c, tandis que les résultats expérimentaux démontrent une chute sévère du rendement.

On se demande pourquoi si on n'observe pas des effets d'inhibition lors de la simulation du R₅, le rendement de méthane simulé dans le R₅ (figure 7-3c) est légèrement inférieur à la simulation obtenue pour le réacteur R₁ (figure 7-2c). Cette petite différence est probablement due aux TRH différents. En effet, pour la cinétique de Monod, la concentration du substrat en régime permanent dépend principalement du TRH. Plus le TRH est long et, plus la concentration du substrat faible, on obtient un rendement de méthane (par rapport à la masse totale de substrat) plus grande. L'effet est contraire quand le TRH est court.

À partir des figures 7-2 et 7-3, on constate que le modèle est adéquat lorsqu'il n'y a pas d'inhibition et en régime permanent, puisque de façon générale le rendement de méthane et les STV sont bien simulés pour les conditions correspondantes au R₁. Par contre, la simulation des conditions d'opération du réacteur R₅ démontrent que les AGLC n'ont provoqué aucun effet d'inhibition. Cela veut dire, que le modèle nécessite une adaptation, pour tenir compte des inhibitions provoquées principalement par ces composés.

Un deuxième essai a consisté, donc, à adapter et à calibrer le modèle à l'aide des fonctions d'inhibition. Les paramètres de ces fonctions ont été déterminés en utilisant les résultats des cinq réacteurs. Les valeurs des paramètres ont été choisies, tout en minimisant l'erreur entre les différences des prédictions et les valeurs expérimentales obtenues dans chaque étape de la digestion anaérobie.

7.3. Modifications réalisées à l'ADM1_ABAT

Tel que vu auparavant, le modèle ADM1 ne tient compte que de l'inhibition provoquée par le pH, l'azote et l'hydrogène; l'inhibition provoquée par les AGLC et par les AGV n'est pas donc considérée. Étant donné que les résidus d'abattoir contiennent de concentrations importantes d'azote, celui-ci a un effet tampon sur le pH. Donc, pour la simulation de la digestion de ce type de résidus, l'utilisation du pH pour modéliser l'inhibition devient non pertinente.

La figure 7-3 a montré que les simulations des conditions d'opération inhibitrices par l'ADM1 n'ont pas représenté les résultats expérimentaux des réacteurs du réacteur R₅. Les AGLC seraient les principaux composés responsables de l'inhibition subie par ce réacteur. Alors, le but principal des modifications au modèle ADM1 seront de mieux représenter les inhibitions provoquées principalement par les AGLC aux différents groupes bactériens. En plus, d'autres fonctions ont aussi été ajoutées pour tenir compte des inhibitions provoquées par l'ensemble des AGV et par les lipides non-hydrolysés.

Du fait de l'existence de plusieurs fonctions d'inhibition, il a fallu tester et choisir celles qui s'adaptent le mieux aux résultats expérimentaux.

7.3.1. Ajout des nouvelles fonctions d'inhibition

L'ADM1 propose d'utiliser une fonction d'inhibition non-compétitive (équation 7-1) pour représenter l'inhibition de l'azote et de l'hydrogène (section 2.6.5). Sous des

conditions de forte inhibition, l'utilisation de ce type de fonction peut provoquer, comme ce fut le cas, des inconsistances numériques lors de la simulation.

$$I = \frac{1}{1 + S_I / K_I} \quad (7-1)$$

Où:

I : Facteur d'inhibition (sans unités),

S_I : Concentration de l'agent inhibiteur, (g/l),

K_I : Constante d'inhibition à 50% du taux de dégradation (g/l)

Quand une fonction d'inhibition non-compétitive est appliquée en régime permanent à un réacteur de type CSTR, la concentration du substrat est donc calculée comme le montre l'équation 7-2:

$$S = \frac{K_s [1 + TRH(k_{dec})]}{TRH(Y_s \times k_m \times I - k_{dec}) - 1} \quad (7-2)$$

Où:

S : Concentration du substrat (g/l),

K_s : Constante de demi-saturation du substrat (g/l),

TRH : Temps de rétention hydraulique (j),

k_{dec} : Taux de lyse bactérienne (j^{-1}),

Y_s : Rendement bactérienne, X, sur le substrat ($g_{DCO,X}/g_{DCO,S}$),

k_m : Taux maximale de dégradation du substrat ($g_{DCO,S}/g_{DCO,X} \cdot j$),

I : Facteur d'inhibition (sans unités),

k_{dec} : Taux de lyse bactérienne (j^{-1}).

L'équation 7-2 montre que la fonction d'inhibition se trouve au dénominateur. S'il y a une inhibition importante, cela veut dire que la concentration de l'agent inhibiteur, S_I , est élevée et supérieure à K_I . En conséquence la valeur de I dans l'équation 7-1 sera inférieure à 1. Si l'inhibition est trop importante, cela peut provoquer que le produit: $[Y_s \times k_m \times I]$ soit inférieur à k_{dec} , ce qui pourrait donner des valeurs négatives comme résultat.

D'autre part, si le produit $[TRH(Y_s \times k_m \times I - k_{dec}) - 1]$ est très petit, donc la valeur de S augmenterait énormément, soit $S \gg S_0$, donnant ainsi une incongruité. Cela fait que l'équation 7-2 est très sensible à la valeur que l'inhibition, I , peut prendre, surtout quand les concentrations de l'agent inhibiteur sont très importantes.

Pour diminuer cette sensibilité, Salminen *et al.* (2000) proposent d'ajouter deux constantes d'inhibition (équation 7-3).

$$I = \left[1 + \left(\frac{S_I}{K_{I,50\%}} \right) \left(\ln(99) \times \ln \left(\frac{K_{I,99\%}}{K_{I,50\%}} \right) \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (7-3)$$

Où $K_{I,50\%}$ et $K_{I,99\%}$ sont des constantes d'inhibition pour lesquelles le taux de dégradation diminue 2 et 100 fois (en g/l). Les autres termes sont les mêmes que ceux de l'équation 7-1. Cette équation a été celle qui a le mieux représenté l'inhibition provoquée par les AGLC lors de la dégradation de l'acide valérique et butyrique, ainsi que l'inhibition provoquée par les AGV lors de l'hydrolyse des lipides.

Pour simuler l'inhibition de l'acétogénèse des AGLC, c'est-à-dire, l'accumulation des AGLC, une fonction d'inhibition compétitive a été utilisée. Cette inhibition est provoquée par les lipides, lesquels sont composés principalement d'AGLC. Les

lipides sont dégradés par les mêmes microorganismes et donc une utilisation du même type d'enzymes provoquerait une inhibition compétitive (Cornish-Bowden, 1995). De plus, cette même fonction a été choisie pour simuler l'inhibition des AGLC sur la dégradation des acides propionique et acétique; en effet, cette équation a été celle qui a le mieux représenté les valeurs expérimentales (équations 7-4 et 7-5).

$$\text{Inhibition compétitive : } \rho = k_m \frac{S}{K_s \left(1 + \frac{S_I}{K_I} \right) + S} X; \quad (7-4)$$

$$\text{En régime permanent (CSTR) : } S = \frac{K_s \left(1 + \frac{S_I}{K_I} \right) \times [1 + HRT \times k_{dec}]}{HRT [Y_s k_m - k_{dec}] - 1} \quad (7-5)$$

Comme le montre l'équation 7-5, pour n'importe quelle concentration de l'inhibiteur, l'utilisation d'une fonction d'inhibition compétitive ne provoque pas de valeurs aberrantes ou négatives. Lors de l'utilisation de ces fonctions d'inhibition, il a été possible de bien représenter, en régime permanent, le comportement des réacteurs. Quoique Pavlostatis et Giraldo-Gomez (1991b) et Batstone et al. (2002) mentionnent que les fonctions d'inhibition compétitive peuvent être utilisées pour la modélisation de la digestion anaérobie, elles sont peu utilisées puisque peu d'études ont recours à ce type d'inhibition.

7.3.2. Calibration ADM1_ABAT

Suite à la sélection des nouvelles fonctions d'inhibition, une calibration du modèle a été réalisée, en utilisant les données expérimentales des cinq réacteurs. Par itération (Newton-Raphson), les différentes constantes d'inhibition ont été estimées en régime permanent. Ces valeurs ont permis de bien représenter les effets d'inhibition provoqués par les AGLC et par les AGV. Les valeurs des différentes cons-

tantes d'inhibition utilisées pour l'ADM1_ABAT et celles retrouvées dans d'autres études sont données au tableau 7.6.

Tableau 7-6. Constantes d'inhibition utilisées et comparaison à d'autres études.

Paramètres (g _{Dco} /l)	ADM1_ABAT	Salminen et al. (2000)	Angelidaki et Ahring (1992) ^a	Kim et al. (2004b) ^a
K _{I,50%} : K _{I,50_AGV_LIP}	4,03	1,4	N/D	N/D
K _{I,99%} : K _{I,99_AGV_LIP}	12,21	2,2	N/D	N/D
K _{I,50%} : K _{I,50_AGLC_C4}	1,81	3,4	N/D	N/D
K _{I,99%} : K _{I,99_AGLC_C4}	3,92	7,0	N/D	N/D
K _{I_AGLC_pro}	0,41	1,6	N/D	4,3
K _{I_AGLC_ac}	0,30	3,9	De 0,6 à 1,4	4,2
K _{I_Xlip_AGLC}	0,06	N/D	N/D	N/D

Notes: a) les constantes d'inhibition de ces deux études ont été obtenues de façon expérimentale.

Les valeurs proposées par l'ADM1 pour k_{dec} , égale à $0,02 \text{ j}^{-1}$, provoquent une forte libération d'azote ammoniacale durant les premiers jours d'opération. Comme décrit à la figure 7-4a.

La simulation de l'azote s'est mieux adaptée quand le taux de lyse, k_{dec} est de $0,01 \text{ j}^{-1}$ (figure 7-4b). D'autre part, on observe une amélioration importante de la simulation de l'azote quand k_{dec} est de $0,006 \text{ j}^{-1}$ (figure 7-4c). Cependant, quand k_{dec} est égale à $0,006 \text{ j}^{-1}$, alors les STV simulés à l'effluent sont supérieures aux STV mesurés. Dans la littérature, des valeurs aussi basses que $0,004 \text{ j}^{-1}$ ont été repérées (Batstone et al., 2002). Donc pour l'ADM1_ABAT, la valeur choisie de k_{dec} a été de $0,01 \text{ j}^{-1}$. En régime permanent, la prédiction est légèrement inférieure à la concentration d'azote ammoniacal du R₁, 0,48 contre $0,50 \text{ g_NH}_4^+,_{TOT}/\text{l}$; une différence d'à peine $0,02 \text{ g_NH}_4^+,_{TOT}/\text{l}$.

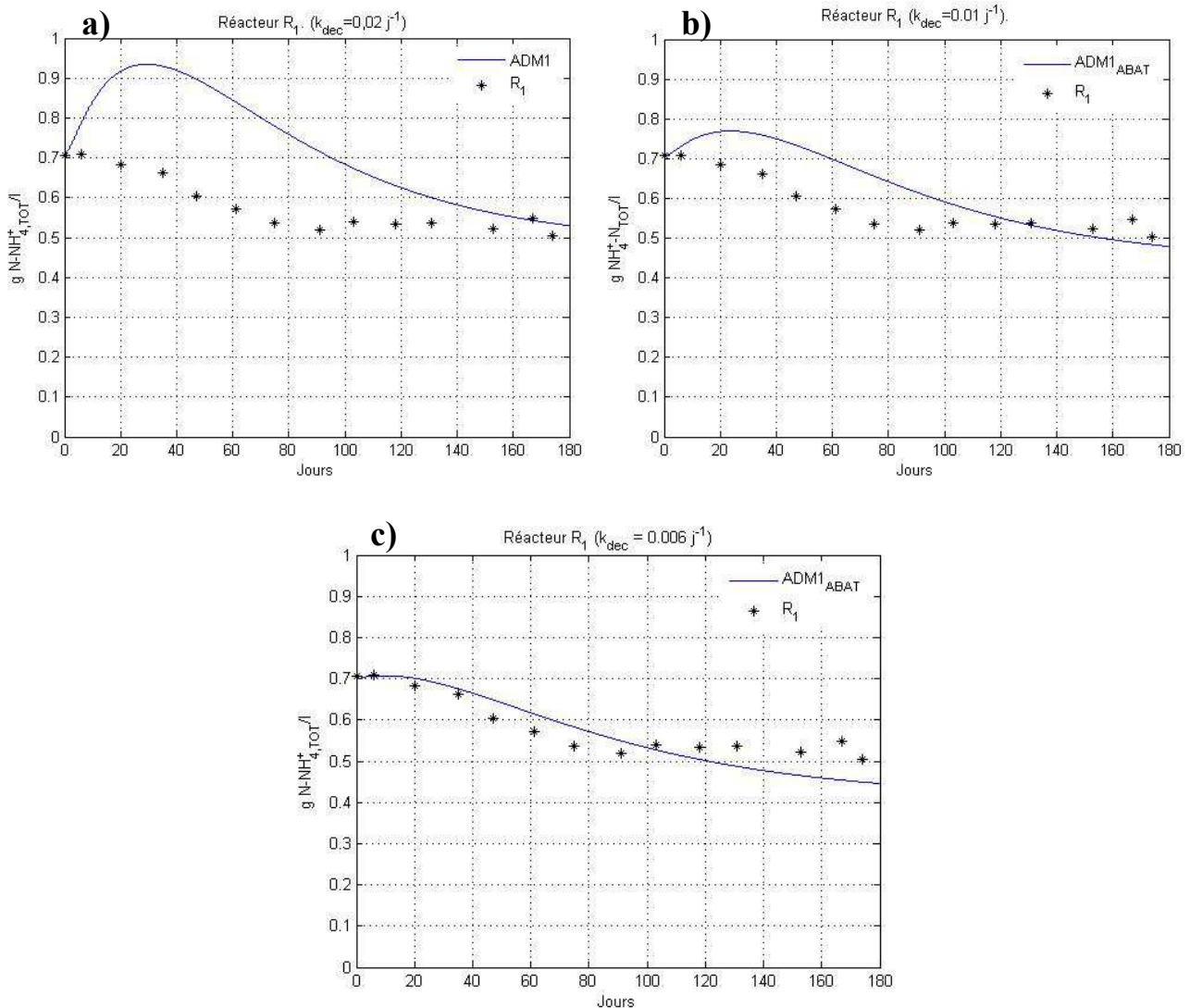


Figure 7-4. Effet de la valeur de k_{dec} sur la simulation de l'azote inorganique pour R_1 .

Un autre paramètre bio-cinétique qui a été modifié est le taux maximal de consommation des AGLC, $k_{m,fa}$ ($g_{DCO_{fa}}/g_{DCO_x} \cdot j$). La valeur de $k_{m,fa}$ proposé par l'ADM1 est de $6 g_{DCO}/g_{DCO} \cdot j$. La valeur qui s'est ajustée le mieux aux résultats expérimentaux est: $k_{m,fa}$ égale à $1,678 g_{DCO}/g_{DCO} \cdot j$. Cette valeur à été trouvée par itération, lors de l'application des nouvelles fonctions d'inhibition. Les valeurs proposés dans l'ADM1 pour $k_{m,fa}$ varient de 1,6 à $10 g_{DCO_{fa}}/g_{DCO_x} \cdot j$. Donc, la valeur choisie se place parmi la plage des valeurs répertoriées pour ce paramètre.

7.3.3. Résumé des paramètres utilisées pour l'ADM1_ABAT

Les tableaux 7-7 et 7-8 donnent les paramètres stœchiométriques, bio-cinétiques et physico-chimiques qui ont été modifiés et utilisés lors de la simulation avec le modèle ADM1_ABAT. L'ensemble des paramètres peut être consulté en annexe VII.

Tableau 7-7. Valeurs des paramètres stœchiométriques pour l'ADM1_ABAT.

Paramètre	Valeur	Unité	Observations
$f_{sl,xc}$	0,01	-	Modifiée; explique à la section 7.1.2
$f_{xl,xc}$	0,02	-	Modifiée; explique à la section 7.1.2
$f_{pr,xc}$	0,47	-	Modifiée; explique à la section 7.1.2
N_{XC}	0,004	Moles_N/gDCO	Modifiée; explique à la section 7.1.2
N_{aa}	0,008	Moles_N/g_DCO	Modifiée; explique à la section 7.1.2
Y_{su}	0,05	g_DCO_x/g_DCO_{su}	Modifiée; explique à la section 7.3.2

Tableau 7-8. Paramètres bio-cinétiques et biochimiques pour l'ADM1_ABAT.

Paramètre	Valeur	Unité	Observations
$k_{m,fa}$	1,6781	$gDCO_{fa}/gDCO_x \cdot j$	Modifié selon expliqué à la section
$k_{dec,Xsu}$	0,01	j^{-1}	Modifié selon expliqué à la section 7.3.2
$k_{dec,Xaa}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xfa}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xc4}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xpro}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xac}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xh2}$	0,01	j^{-1}	
$K_{I-50-AGV-LIP}$	4,03	$gDCO_{AGV}/l$	Constantes d'inhibition, ajoutées pour les nouvelles fonctions d'inhibition, provoquées par les lipides, les AGLC et les AGV, tel qu'expliqué à la section 7.3.1 et à la section 7.3.2 .
$K_{I-99-AGV-LIP}$	12,21	$gDCO_{AGV}/l$	
$K_{I-50-AGLC-C4}$	1,81	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-99-AGLC-C4}$	3,92	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-AGLC-PRO}$	0,4145	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-AGLC-AC}$	0,2975	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-Xlip-AGLC}$	0,06	$gDCO_{LIP}/l$	

Les paramètres physicochimiques utilisés ont été les mêmes que ceux proposés par Rosen et al. (2006) et par l'ADM1 (Batstone et al., 2002). Seulement, les cons-

tantes cinétiques de dissociation, acide/base des AGV, sont différentes de celles proposées par l'ADM1. L'ADM1 propose un taux de conversion pour la dissociation, $k_{A/Bi}$ de $1 \times 10^8 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ et Rosen et al. (2006) proposent un taux, $k_{A/Bi}$ de $1 \times 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$. Avec ces modifications, peu de différence est observée quant à la concentration d'AGV libres ou neutres (par exemple comme acide acétique ou acétate).

7.4. Simulations réalisées avec l'ADM1_ABAT

Suite à l'adaptation du modèle, une 2^{ème} simulation a été réalisée pour comparer, dans le temps, les simulations de l'ADM1_ABAT aux résultats expérimentaux.

Dans cette section, les analyses des simulations des réacteurs qui ont fonctionné aux extrêmes des conditions d'opération (réacteurs R₁, et R₅) sont présentés. Ces deux réacteurs ont été opérés à:

- * R₁:TRH de 50 jours et COV de $0,6 \text{ kg}_{\text{DCO}}/\text{m}^3 \cdot \text{j}$,
- * R₅:TRH de 20 jours et COV de $4,4 \text{ kg}_{\text{DCO}}/\text{m}^3 \cdot \text{j}$.

Les simulations des conditions d'opération des autres réacteurs ont été bien représentées, surtout en ce qui concerne la production journalière de CH₄, le rendement énergétique et la prédiction des STV (information non présentée).

7.4.1. Analyse des réacteurs R₁ et R₅ avec l'ADM1_ABAT

Tel que montré à la figure 7.2, le comportement du réacteur R₁ avait été bien simulé par le modèle ADM1. Suite aux modifications effectuées et considérant que le réacteur R₁ n'était pas inhibé, les simulations faites avec l'ADM1_ABAT ont donné les mêmes résultats, sauf pour les AGV et les lipides pour lesquels de très faibles

différences ont été observées. Ces différences sont probablement dues à des questions numériques causées par l'addition des fonctions d'inhibition.

Quant à la simulation du comportement du réacteur R₅, conditions d'opération inhibitrices, elle s'est beaucoup améliorée et suit de façon satisfaisante la tendance des valeurs expérimentales. Par exemple, le comportement des solides totaux volatiles observés et simulés est montré à la figure 7.5.

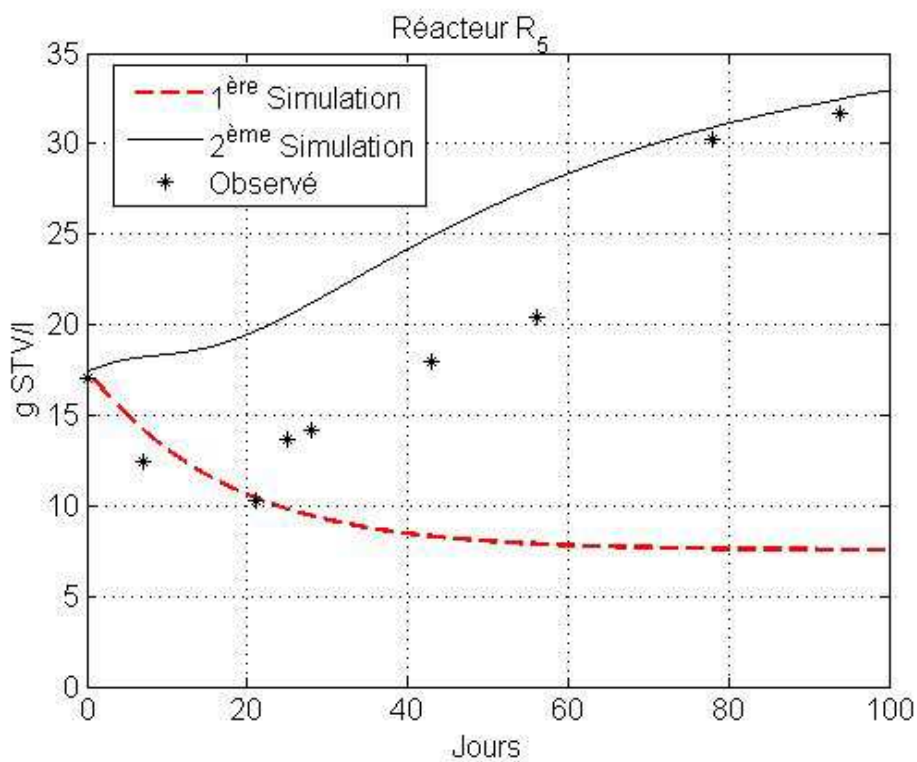


Figure 7-5. Simulation des STV pour le réacteur R₅.

À partir de la figure 7-5, on constate que la simulation avec ADM1 (courbe pointillée) est incapable de représenter le comportement du réacteur 5 inhibé. D'ailleurs il est également incapable de simuler les autres variables d'intérêt (%CH₄, débit CH₄, AGV et lipides, figure 7.6).

La simulation des STV du R₅ avec ADM1_{ABAT} (figure 7.5) est un peu décalée des résultats expérimentaux ; néanmoins, à la fin de la simulation, les deux valeurs se

rejoignent. On peut interpréter ce comportement du modèle comme une sensibilité plus grande face à l'inhibition que le comportement réel du R₅. Étant donné que les constantes d'inhibition, K_I , ont été estimées en utilisant les résultats de l'ensemble des réacteurs, donc, les valeurs de ces paramètres sont "influencées" par toutes les conditions d'opération, inhibées et non-inhibées des cinq réacteurs. Alors, cette "influence" mathématique, exercée surtout par les réacteurs non-inhibés, provoque que le seuil d'inhibition du modèle (là où les STV s'accumulent graduellement) est inférieur de celui observé expérimentalement pour le R₅. En effet, depuis le début de la simulation, une accumulation graduelle des STV est observée, tandis que les résultats expérimentaux montrent au début, une diminution graduelle (dégradation de la matière organique) et ensuite une accumulation provoquée par l'inhibition. Cette différence initiale provoque, donc, entre la simulation et les valeurs expérimentales, un léger décalage.

Le comportement des autres variables d'intérêt (% de CH₄, débit de CH₄, AGV et lipides) est montré à la figure 7.6. On peut constater que la simulation avec ADM1_ABAT (courbe solide) du pourcentage et du rendement de méthane représente de façon très rapprochée les résultats expérimentaux obtenus pour le réacteur R₅. Quoiqu'un peu décalées à la fin, la simulation des concentrations des AGV et des lipides suivent de façon satisfaisante la tendance des résultats expérimentaux. Le modèle simule une inhibition plus importante de la méthanogénèse que de l'acidogénèse et l'acétogénèse des lipides, ce qui se traduit en une accumulation importante des AGV (figure 7-6c) et des AGLC contenus dans les lipides (figure 7-6d).

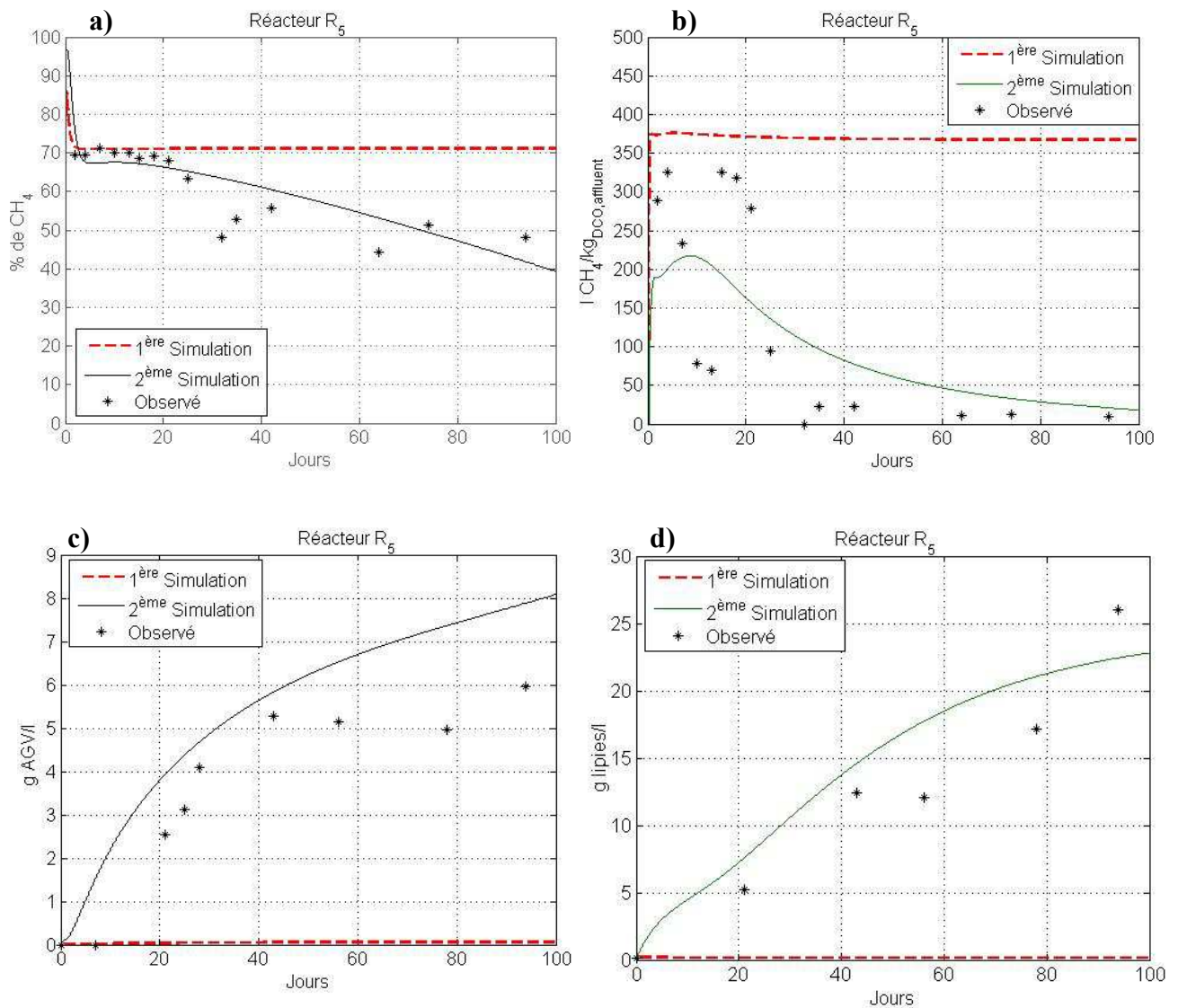


Figure 7-6. Simulations du R₅; % et rendement de CH₄, AGV et lipides.

La simulation du pourcentage de méthane diminue graduellement tel comme observé pour les valeurs expérimentales (figure 7-6a). À la fin, le pourcentage obtenu par la simulation est légèrement inférieur de celui du R₅. Tel que discuté auparavant (section 6.2.3), à ce stade la production de biogaz est presque nulle, il est donc probable que le pourcentage mesuré soit celui "trappé" dans le dispositif d'analyse du biogaz (BACCap®). Trappé

Concernant la simulation des AGV et des lipides (figure 7-6c et 7-6d), à la fin, le modèle simule une concentration d'environ $2g_{AGV}/l$ plus grande que la concentration observée dans le R₅. En même temps, la simulation des lipides est sous-estimée de presque $2g_{LIP}/l$. Étant donné que la méthanogénèse est arrêtée, ces "deux grammes" s'accumulent sous forme d'AGV. Ceci veut dire qu'à la fin, l'inhibition de l'acétogénèse des lipides simulé est légèrement inférieure à l'inhibition observée.

Les simulations de l'ADM1_ABAT semblent, en générale, bien s'ajuster aux données expérimentales. Néanmoins, est-ce que le modèle représente de façon significative la nature des phénomènes étudiés? Une façon statistique de répondre à cette question est de réaliser une analyse de la variance des erreurs (ANOVA) et un test de corrélation (coefficient de Pearson, R^2) entre les valeurs simulées et observées. L'ANOVA démontrerait, à 95% de confiance (t-student), si le modèle est significatif. Le coefficient de Pearson démontrerait le degré de corrélation de la simulation, plus ce coefficient est proche de 100%, plus le modèle s'approche des vraies valeurs.

Les analyses ANOVA et le test de corrélation ont été réalisés en comparant chaque valeur observée (au temps t) avec la valeur simulée obtenue au même moment. Les résultats affichés dans le tableau suivant (tableau 7-9) correspondent aux comparaisons des résultats expérimentaux et de la 2^{ème} simulation réalisée avec le modèle ADM1_ABAT.

Tableau 7-9. R² et ANOVA des simulations (STV, CH₄, AGV et lipides).

Réacteur	Variable simulée	R ²	ANOVA, modèle significatif:
R ₅	STV	83%	Oui
	% de CH ₄	60%	Oui
	Rendement de CH ₄	50%	Oui
	AGV	93%	Oui
	Lipides	87%	Oui

De l'analyse des erreurs du réacteur R₁, on constate que pour les variables AGV et Lipides, l'ADM1_ABAT serait non-significatif. Tel que déjà expliqué, ce phénomène est dû principalement, aux fluctuations de valeurs expérimentales. Si la 2^{ème} simulation de l'ADM1_ABAT a été capable de représenter de façon adéquate, les concentrations des AGV et des lipides pour le réacteur inhibé R₅, on peut dire que les modifications et adaptations à l'ADM1 ont été significatives.

D'autre part, la 2^{ème} simulation des STV de tous les réacteurs a obtenu des coefficients R² très élevés. Les STV représentent la matière organique des effluents, mais aussi, la synthèse de toutes les étapes de la digestion anaérobie, des procédés simulés. C'est-à-dire, si la simulation des STV a été significative, cela veut dire que l'ADM1_ABAT, dans son ensemble, l'a été aussi.

Les coefficients R² obtenus pour la simulation du pourcentage et du rendement de méthane, affichés au tableau 7-9, sont faibles, dû principalement aux fluctuations observées des résultats expérimentaux. Par exemple, on observe à partir de la figure 7-6b, qu'au début le rendement de méthane fluctue, tandis que le modèle simule une ligne moyenne, ce qui fait diminuer le coefficient de corrélation. D'ailleurs, à partir du test ANOVA, le modèle représenterait de façon significative le comportement du réacteur R₅ (tableau 7-9).

7.5. Récapitulatif de la modélisation des résidus d'abattoir avec l'ADM1

De prime abord, il semble que l'ADM1 peut s'adapter pour la modélisation de résidus riches en lipides et en azote. Les nouvelles fonctions d'inhibition ajoutées et les valeurs des paramètres modifiés ont permis d'obtenir des simulations significatives, surtout concernant la représentation des STV. Cela veut dire que l'ADM1 peut être utilisé pour modéliser et simuler la digestion des résidus d'abattoir. Quoique non-mesurée, le modèle permet d'estimer la biomasse dans les réacteurs et lors de la simulation de conditions d'opération inhibitrices, on peut prédire une perte importante par lessivage.

Si l'ADM1_ABAT a bien performé aux conditions d'opération extrêmes du plan expérimental, il est aussi plausible, que le modèle sera capable de bien simuler d'autres conditions d'opération. Surtout si les conditions d'opération à simuler, se trouvent dans la plage des charges et des TRH utilisés pour le calibrer.

L'ADM1_abat est encore au stade de développement et reste encore à caler le modèle sur des résultats différents de ceux présentés dans cette étude. Il est recommandé aussi d'analyser le modèle en mode dynamique pour vérifier sa robustesse. Des analyses de sensibilité n'ont pas été réalisées pour l'ensemble de paramètres et des améliorations dans les prédictions peuvent encore être effectuées.

D'autre part, il serait souhaitable pour l'avenir, de diviser les AGLC en au moins deux substrats différents; l'acide stéarique et l'acide palmitique. Cette division des AGLC permettrait d'améliorer la précision et en même temps d'observer des changements dans les proportions de ces acides. De plus, si des capteurs d'hydrogène étaient disponibles, des nouvelles fonctions d'inhibition thermodynamique pourraient être ajoutées au modèle tel que recommandent Kleerebezem et van Loosdrecht (2006) ce qui peut être aiderait à prédire et mieux comprendre l'inhibition de la digestion anaérobie des résidus d'abattoir.

8. Conclusion

L'industrie des abattoirs fait face à un problème important de disposition de leurs résidus. Ce problème est dû principalement aux coûts associés au prix du transport et à la valeur marchande des farines animales dont la demande et l'intérêt diminuent depuis quelques années. Une solution possible à cette problématique est la valorisation des résidus d'abattoir par digestion anaérobie, laquelle offre un potentiel énergétique important. Ce projet de recherche a permis d'explorer et de mettre au point un procédé CSTR pour optimiser le rendement énergétique et d'épuration.

Pour la réalisation de cette thèse, cinq objectifs ont été proposés et ceux-ci ont été atteints à différents niveaux de développement.

Dans un premier temps, les résidus solides, composés de viscères et du sang provenant d'un abattoir de veaux de lait, ont été caractérisés pour mieux comprendre leur nature et en même temps enrichir la littérature, dans laquelle on trouve peu d'information sur ceux-ci. Les STV de ces résidus sont composés principalement de lipides (59%), de protéines (24%), d'AGV (11%) et d'une faible proportion d'hydrates de carbone (2%). Ce substrat est donc idéal pour la méthanisation dû à sa teneur énergétique élevée et à un haut niveau de dégradabilité, qui peut atteindre plus de 90%. Néanmoins, ces résidus comportent des risques d'inhibition et exigent des conditions d'opération strictes, pour obtenir des performances d'épuration et les rendements énergétiques escomptés.

Les expériences réalisées ont permis de mieux comprendre l'inhibition due aux AGLC issus de la dégradation des lipides. Ces effets d'inhibition apparaissent de façon presque spontanée à des charges lipidiques variant entre 0,4 et 0,7 kg_{LIPIDES}/m³·j. On observe, alors, un arrêt de la production de biogaz parfois pendant plusieurs semaines ou de façon permanente. D'autre part, le TRH a une influence majeure sur l'inhibition. En effet, les expériences permettent d'affirmer

que pour un long TRH, le système est apte à fonctionner sous une charge lipidique plus élevée. Pour le prouver, deux réacteurs ont fonctionné à des charges presque similaires (R_2 : 0,32 et R_3 : 0,4 kg_{LIPIDES}/m³·j) mais à des TRH différents. Celui fonctionnant à un TRH de 35 jours a eu des performances optimales et n'a pas montré de signes d'inhibition. Par contre celui dont le TRH était de 20 jours a été sous des conditions d'inhibition et son rendement énergétique a été inférieur. Des concentrations d'AGLC pouvant aller jusqu'à 1 g/l ont été tolérées lorsque le réacteur a fonctionné avec un TRH de 50 jours; il a performé même à des concentrations de plus de 3 g/l d'AGLC. Ces résultats obtenus sont similaires aux observations de Pereira et al., (2004) qui démontrent que les AGLC ne sont pas bactéricides mais exerce un effet physique en limitant le transport du substrat entre la cellule et son milieu extérieur. Également, l'adsorption des AGLC sur la biomasse favorise la flottaison des boues et génère un lessivage. Quand les TRH sont trop courts, le lessivage ne permet pas aux méthanogènes et aux acétogènes de se régénérer.

Pour le contrôle de la digestion anaérobie des résidus d'abattoir, des variables qui peuvent être utilisées comme indicateurs d'inhibition ont été mises en évidence. Le rapport AGLC/STV_x et le suivi des proportions des AGLC peuvent être utilisés pour prédire l'inhibition. Lors d'un changement d'état du procédé, la proportion des AGLC a changé pour tous les réacteurs qui ont subi des effets d'inhibition. La dynamique de changement de la proportion des AGLC peut donc être utilisée pour détecter des effets d'inhibition. Quand des effets d'inhibition sont présents, la proportion d'acide palmitique augmente au fur et à mesure que les AGLC s'accumulent dans le réacteur et il devient prépondérant parmi les AGLC. La proportion de l'acide palmitique dans les AGLC ou l'accumulation de celui-ci dans le réacteur, peut être, alors, utilisée comme indicateur de l'inhibition. D'autre part, le rapport AGLC/STV_x est un indicateur servant à estimer le degré d'inhibition. Spécifiquement, l'inhibition a été mise en évidence dès que cette proportion dépassait 0,06 g_{AGLC}/g_{STV,X} et devient irréversible quand le rapport dépasse 1,7 g_{AGLC}/g_{STV,X}. Pour l'ensemble, un procédé sera inhibé quand la proportion des AGLC change et l'acide palmitique devient le plus abondant ou dépasse 40%; l'inhibition sera réver-

sible si la proportion est inférieure à $1,7 \text{ g}_{\text{AGLC}}/\text{g}_{\text{STV},\text{X}}$. Cette observation étant absente dans la littérature, cela représente un apport nouveau à la compréhension de la digestion anaérobie des résidus riches en lipides.

L'utilisation du pH comme indicateur d'inhibition est trompeuse car ces types de résidus sont riches en azote ammoniacal, lequel comporte un pouvoir tampon important, comme cela a été le cas pour le réacteur opérant avec une charge de $0,72 \text{ kg}_{\text{LIPIDES}}/\text{m}^3\cdot\text{j}$ et un TRH de 50 jours. En effet, on observe des pH toujours supérieures à 7 mais des concentrations en AGLC de 1 g/l et en AGV jusqu'à 7 g/l.

Le suivi des AGV a permis de constater que les acides à courte chaîne ne devraient pas être utilisés comme indicateurs d'inhibition. En effet, on a observé un comportement erratique lors de l'analyse de la dynamique des proportions des acides à courte chaîne. De plus, dès le début, l'acide acétique a toujours été le plus abondant des AGV dans les réacteurs inhibés. Ce qui ne permet pas de prévoir l'inhibition en fonction d'un changement quelconque.

Des critères qualitatifs servant à vérifier l'état de santé des digesteurs ont été aussi proposés. Globalement, lorsque la coloration et l'odeur de l'effluent changent de noir à brun clair et passe d'une odeur de terre mouillée à une odeur rappelant le beurre rance, le vinaigre ou le lait avarié, cela indique des effets d'inhibition. Ces critères qualitatifs s'avèrent très efficaces, car ils ne nécessitent aucun test en laboratoire et permettent d'agir rapidement pour maintenir la bonne performance du procédé en contrôlant l'alimentation des réacteurs. Ces observations sont toutefois, très subjectives.

De façon générale, pour les résidus d'abattoir, afin de garantir une digestion performante et robuste dans un réacteur CSTR, les charges appliquées devraient être entre $0,2$ et $0,4 \text{ kg}_{\text{LIPIDES}}/\text{m}^3\cdot\text{j}$ avec des TRH entre 35 et 50 jours. Lorsque les COV dépassent $0,7 \text{ kg}_{\text{LIPIDES}}/\text{m}^3\cdot\text{j}$, des TRH supérieurs à 50 jours devraient être appliqués pour diminuer les risques d'inhibition.

Les résultats obtenus montrent que des TRH longs et des charges faibles permettent d'obtenir des performances d'épuration supérieures à 80% et des rendements énergétiques proches du rendement maximal théorique de 382 l_{CH4}/kg_{DCO} à 25°C. D'autre part, le plan d'expériences a permis de mettre en évidence que la variable TRH a plus d'impact sur les rendements de production de méthane que la concentration du substrat, S₀.

L'adaptation du modèle ADM1 pour la digestion des résidus riches en lipides est la première à être réalisée. Bien qu'il soit possible d'enrichir encore plus la matrice de variables d'état, les résultats obtenus sont adéquats et dans la plupart du temps suivent le même comportement que les résultats expérimentaux. En effet, l'ajout des nouvelles fonctions d'inhibition (inhibition compétitive et non compétitive) représente principalement les effets inhibiteurs des lipides, des AGLC et des AGV sur la dégradation des AGLC, des AGV et des lipides respectivement.

* *Recherche future*

Au niveau expérimental, il serait important de réaliser un suivi plus long d'un réacteur opéré à des conditions d'opération se trouvant au seuil d'inhibition. En effet, on a observé à la fin de l'opération des réacteurs R₃ et R₄ une diminution de la performance d'épuration et du rendement. Un suivi plus long aurait permis de vérifier si ces conditions d'opération permettent d'obtenir un fonctionnement stable à long terme.

Il serait également intéressant, d'appliquer des conditions d'opération différentes, notamment, un TRH de 50 jours et un substrat d'alimentation de concentration similaire à celle appliquée au réacteur R₅. Ceci permettrait de vérifier si la prédiction d'un meilleur rendement de méthane est adéquate. D'autre part, l'essai à d'autres conditions d'opération permettra aussi de vérifier si les charges optimales en fonction du TRH recommandées sont pertinentes. En plus ces nouvelles conditions d'opération pourront servir pour caler le modèle ADM1_ABAT.

L'opération de réacteurs en mode dynamique, en appliquant des COV variables dans le temps, permettrait d'obtenir d'autres informations d'intérêt. Notamment, l'influence du TRH sur la robustesse du procédé, l'impact sur la qualité du biogaz et de l'effluent.

Lors de la caractérisation des résidus d'abattoir ou de résidus riches en lipides, la réalisation des tests de DCO devra être réalisée avec des échantillons saponifiés et non saponifiés. Ceci permettrait de vérifier la pertinence de la saponification. Toutefois, les quelques résultats obtenus montrent déjà l'importance de réaliser une saponification.

Concernant le modèle ADM1_ABAT, une analyse de sensibilité s'avère nécessaire pour vérifier les paramètres qui influencent le plus les réponses du modèle. Cette approche permettra de mieux calibrer et de vérifier si le modèle est capable de simuler des conditions d'opération différentes des celles utilisées ici dans ce projet de recherche. Une première analyse de sensibilité a été faite pour vérifier l'impact de la lyse bactérienne sur la concentration d'azote ammoniacal, néanmoins, ceci n'est qu'un début. L'utilisation de l'ADM1_ABAT avec des données en dynamique sera aussi une application à tester pour savoir si le modèle est capable de répondre aux changements temporaires.

Pour les travaux à venir, il serait également intéressant d'ajouter de nouvelles variables dans l'ADM1_ABAT. En effet, parmi les AGLC les plus abondantes se trouvent l'acide stéarique et l'acide palmitique. La différenciation des AGLC permettrait de déceler des effets d'inhibition, puisque le modèle permettrait de montrer la variation de la concentration de l'acide palmitique pendant le temps, lequel est un indicateur de la présence d'inhibition.

D'autre part, les coûts des réacteurs augmentent lorsque les TRH sont élevés. Les stratégies des nouveaux développements technologiques consistent à augmenter le temps de résidence de solides (Pereira et al., 2004; Sousa et al., 2008; Salmi-nen et al., 2001; et Gonçalves *et al.*, 2012). Pour ce faire, une dégradation strati-

fiée ou séquentielle est recommandée. Cette dégradation consiste à la création de trois zones dans le même réacteur, une zone de décantation, un zone de flottaison (matrice AGLC-biomasse) et au milieu, la sortie de l'effluent munie d'un dispositif de séparation du biogaz, des solides et du liquide. Les connaissances de ce mode d'opération doivent être encore approfondies, puisqu'elles sont encore au stade expérimental.

Également, l'utilisation des sondes capables de mesurer la concentration dissoute de l' H_2 ou de la concentration de ce gaz dans la phase gazeuse, permettrait de compléter le modèle ADM1 en ajoutant les fonctions d'inhibition proposées par Kleerebezem et van Loosdrecht (2006). Ceci permettrait de vérifier si en conditions de forte inhibition causée par les AGLC, l'hydrogène est consommé par les hydrogénotrophes tel que le décrivent les travaux de Pereira et al. (2004), ou si l' H_2 n'est pas consommé, à cause des limitations de transport cellulaire, en provoquant des effets d'inhibition thermodynamiques.

Bibliographie

- ACIA (Agence Canadienne d'Inspection des Aliments). 2006. Protection accrue de la santé des animaux contre l'ESB. Exigences relatives à l'abattage des bovins et à la transformation du bœuf. ACIA. Canada, 8 p.
- ACIA (Agence Canadienne d'Inspection des Aliments). 2008. Politique; dans chapitre 2 du Manuel des méthodes de l'encéphalopathie spongiforme bovine. ACIA. Canada. www.inspection.gc.ca/francais/anima/heasan/manf.shtml.
- Aguilar A., Casas C. and Lema J.M. 1995. Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetics and inhibition. *Wat. Res.*, 29 : 505-509.
- Aklaku E.D., Jones K. & Obiri-Danso K. 2006. Integrated biological treatment and biogas production in a small-scale slaughterhouse in rural Ghana. *Water Environ. Res.*, 78 : 2335-2339.
- Alvarez R. and Lidén G. 2008. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy* 33:726–734.
- Alves M.M., Picavet M.A., Pereira M.A., Cavaleiro A.J. and Sousa D.Z. 2007. Novel anaerobic reactor for the removal of long chain fatty acids from fat containing wastewater (patent WO 2007058557).
- Andrews J.F. 1969. Dynamic model of the anaerobic digestion process. *J. San. Eng. Div. ASCE*, 95:95-116.
- Angelidaki I. and Ahring B.K. 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *App. Microbiol. Biotechnol.*, 37 : 808-812.
- Angelidaki I., Ellegaard L. and Ahring B.K. 1993. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focussing on ammonia inhibition. *Biotechnol. Bioeng.*, 42 : 159-166.
- Angelidaki I., Ellegaard L. and Ahring B.K. 1999. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates. *Biotechnol. Bioeng.*, 63 : 363-372.
- ASTM Standard D 1980-87, 1980 (1998). Acid Value of fatty acids and polymerized acids. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1998, DOI: 10.1520/D1980-87R98, www.astm.org.

- Atlas R.M. & Bartha R. 2002. *Ecología microbiana y microbiología ambiental*. Pearson Educación. Madrid. 696 p.
- Banks C.J. and Wang Z. 1999. Development of a two phase anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir wastes. *Wat. Sci. Tech.*, 40: 69-76.
- Batstone D.J., Keller J. and Steyer J.P. 2006. A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002-2005. *Wat. Sci. Technol.*, 54: 1-10.
- Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G, Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H. and Vavilin V.A. 2002. *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*. Scientific and Technical Report 9, International Water Association (IWA), London. 77 p.
- Batstone D.J., Keller J., Newell R.B. and Newland M. 2000a. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. *Biores. Tech.*, 75:67-74.
- Batstone D.J., Keller J., Newell R.B. and Newland M. 2000b. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. *Biores. Tech.*, 75:67-74.
- Bligh E.G. and Dyer W.J. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37: 911-917.
- Boe K., Batstone D.J., Steyer J.P. and Angelidaki I. 2010. State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. *Wat. Res.*, 44 : 5973-5980.
- Boubaker F. and Ridha B.C. 2008. Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). *Bioresour. Technol.*, 99 : 6565–6577.
- Brock T.D., Madigan M.T. and Parker J. 1994. *Biology of microorganisms* 7th ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey USA, 909 p.
- Callen J.C. 2000. *Biología celular de las moléculas a los organismos*. Ed. Patria Cultural. México. 488 p.
- Canler J.P. 2001. Performances des systèmes de traitement biologique aérobie des graisses: graisses issues des dégraisseurs de stations d'épuration traitant des effluents à dominante domestique; Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, FNDAE n° 24 Document technique. Cemagref Éd., Lyon, France, 64p.
- Castilla P., Meraz M., Monroy O. and Noyola A. 2000. Anaerobic treatment of low concentration waste water in an inverse fluidized bed reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 41:245-251.

- CEAEQ. 2010. Détermination des solides totaux et des solides totaux volatils : méthode gravimétrique, MA. 100 – S.T. 1.1, Rév. 1. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 13 p.
- Chen Y., Cheng J.J. and Creamer K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.*, 99 : 4044–4064.
- Chen Y.R. and Hasimoto A.G. (1978). Kinetics of methane fermentation. *Biotech. Bioeng. Symp.*, 8:269-282.
- Chernicharo C.A.L. 2007. *Anaerobic Reactors*. IWA Biological Wastewater Treatment Series, vol. 4. IWA Publishing, London, 175 p.
- Clesceri L.S., Greenberg A.E. and Eaton A.D. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 20th ed. APHA, AWWA and WEF, Washington, 1100 p.
- Copp J.B. (2002). *The COST simulation Benchmark – Description and Simulator Manual*. Office for Official Publications of The European Communities, Luxembourg, 144p.
- Cornish-Bowden A. 1995. *Fundamentals of Enzyme Kinetics*. Portland Press, London England, 343p.
- Costello D.J., Greenfield P.F. and Lee P.L. 1991a. Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor: I. Model derivation. *Wat. Res.*, 25:847:858.
- Costello D.J., Greenfield P.F. and Lee P.L. 1991b. Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor: II. Model verification. *Wat. Res.*, 25:859:871.
- Cuetos M.J., Gomez X., Otero M. and Moran A. 2008. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Bioch. Engin. Journ.*, 40 : 99-106.
- Demirel B. and Yenigün O. 2002. Two-phase anaerobic digestion processes: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77 : 743-755.
- Desjardins B. et Lessard P. 1992. Modélisation du procédé de digestion anaérobie. *Sci. Techniq. Eau*, 25 : 119-135.
- Donoso-Bravo A., Mailier J., Martin C., Rodríguez J., Aceves-Lara C.A. and Vande- Wouwer A. 2011. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. *Wat. Res.*, 45 : 5347-5364.

- Dubois M. Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A. and Smith F., (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28: 350-356.
- Eaton A.D., Franson M.A.H., Greenberg A.E. and Clesceri L.S. 1995. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* 19th ed. APHA, AWWA and WEF. Washington, 1100 p.
- Ek A.E.W., Hallin S., Vallin L., Schnürer A. and Karlsson M. 2011. Slaughterhouse waste co-digestion: experiences from 15 Years of full-scale operation. *World Renewable Energy Congress*, 1 : 64-71. <http://dx.doi.org/10.3384/ecp1105764> (accessed 6/12/2015). Linköping, Sweden.
- Folch J., Less M. and Stanley H.S. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 226 : 497-509.
- Garzón-Zúñiga M. A. y Buelna G. 2014. Caracterización de aguas residuales porcinas y su tratamiento por diferentes procesos en México. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 30: 65-79.
- Gavala H.N., Angelidaki I. and Ahring B.K. 2003. Kinetics and modelling of anaerobic digestion Process. *Adv. Biochem. Eng./Biot.*, 81: 57-93.
- Gerardi M.H. 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey. 177 p.
- Gonçalves M.R., Costa J.C., Marques I.P., and Alves M.M. 2012. Strategies for lipids and phenolics degradation in the anaerobic treatment of olive mill wastewater. *Wat. Res.*, 46: 1684-1692.
- Gujer W. and Zehnder A.J.B. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Technol.*, 15 : 127-167.
- Hanaki K., Matsuo T. and Nagase M. 1981. Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. *Biotechnol. Bioeng.*, 23 : 1591-1610.
- Henze, M. and Harremoës, P. 1983. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors-a literature review. *Wat. Sci. Tech.*, 15 (8-9): 1-101.
- Hill D.T. 1982. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *T. ASAE*, 25:1374:1380.
- Hill D.T. 1985. Practical and theoretical aspects of engineering modeling of anaerobic digestion of livestock waste utilization systems. *T. ASAE*, 28:599-605.

- Hill D.T., Tollner E.W. and Holmberg R.D. 1983. The kinetics of inhibition in methane fermentation of swine manure. *Agric. Wast.*, 5: 105-123.
- Horwitz W. and Latimer G.W. 2006. Official Methods of Analysis of AOAC International (2005) 18th Ed. AOAC international, Gaithersburg, MD USA, official method 991.36.
- Hwu C.S., Tseng S.K., Yuan C.Y., Kulik Z. and Lettinga G. 1998. Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Wat. Res.*, 32 : 1571-1579.
- Institut de la Statistique du Québec (ISQ). 2007. Recettes monétaires des bovins et des veaux 2004. Web:
http://www.bdso.gouv.qc.ca/pls/ken/p_afch_tabl_clie?p_no_client_cie=FR&p_param_id_raprt=1202
- Jarvis G.N., Strömpl C., Moore E.R.B and Thiele J.H. 1999. Isolation and characterization of two glycerol-fermenting clostridial strains from a pilot scale anaerobic digester treating high lipid-content slaughterhouse waste. *J. Appl. Microbiol.*, 86 : 412-420.
- Jeganathan J., Nakhla G. & Bassi A. 2006. Long-term performance of high-rate anaerobic reactors for the treatment of oily wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 40 : 6466-6472.
- Jeppsson U., Rosen C., Alex J., Copp J., Gernaey K.V., Pons M.N. and Vanrolleghem P.A. 2006. Towards a benchmark simulation model for plant-wide control strategy performance evaluation of WWTPs. *Wat. Sci. Technol.*, 53: 287-295.
- Kalfas H., Skiadas I.V., H.N. Gavala H.N., Stamatelatou K. and Lyberatos G. 2006. Application of ADM1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. *Wat. Sci. Technol.*, 54 : 149-156.
- Keller J., Romli M., Lee P.L. and Greenfield P.F. 1993. Dynamic model simulation and verification of a two-stage highrate anaerobic treatment process with recycle. *Wat. Sci. Technol.*, 28:197-207.
- Kim S.H., Han S.K. and Shin H.S. 2004a. Two-phase anaerobic treatment system for fat-containing wastewater. *J Chem Technol Biotechnol.*, 79 : 63-71.
- Kim S.H., Han S.K. and Shin H.S. 2004b. Kinetics of LCFA inhibition on acetoclastic methanogenesis, propionate degradation and β -oxidation. *J. Environ. Sci. Health., Part A.* 39 : 1025-1037.
- Kleerebezem R. and van Loosdrecht M.C.M. (2006) Critical analysis of some concepts proposed in ADM1. *Wat. Sci. Technol.*, 54 : 51-57.

- Koster I.W. and Cramer A. 1987. Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53: 403-409.
- Kuang Y. 2002. Enhancing anaerobic degradation of lipids in wastewater by addition of co-substrate. PhD thesis, Murdoch University, Perth, Australia, 203p.
- Lalman J. and Bagley D.M. 2002. Effects of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation. *Wat. Res.*, 36 : 3307-3313.
- Le Bihan Y. 2006. Dossier CRIQ No. 640—PE34052 BIOGAZ. Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ). Québec.
- Le Bihan Y. 2008. Dossier CRIQ no 640-PE36882; rapport final. Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ). Québec.
- Le Bihan Y., Buelna G. et Thibault L. 2013. Biométhanisation des résidus de table : essais pilotes sous différentes conditions d'opérations. *Vecteur Environnement.*, 46: 38-43.
- Lettinga G., van Velsen A.F.M., Hobma S.W., de Zeeuw W. and Klapwijk A. 1980. Use of the Upflow Sludge Blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotech. Bioeng.*, 22 : 699-734.
- Lokshina L. Y., Vavilin V.A., Salminen E. & Rintala J. 2003. Modeling of anaerobic degradation of solid slaughterhouse waste. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 109:15-32.
- MAPAQ. 2010. Monographie de l'industrie du bœuf et du veau au Québec. MAPAQ, Québec. 76 p.
- Maroun R. and El Fadel M. 2007. Start-up of Anaerobic Digestion of Source-Sorted Organic Municipal Solid Waste in the Absence of Classical Inocula. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 6808-6814.
- Martinez-Sosa D., Torrijos M., Buitron G., Sousbie P., Devillers P.H. and Delgenès J.P. (2009). Treatment of fatty solid waste from the meat industry in an anaerobic sequencing batch reactor: start-up period and establishment of the design criteria. *Wat. Sci. Technol.*, 60 : 2245-2251.
- MDDEP. 2008. Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes; critères de référence et normes réglementaires. MDDEP, Québec. 157 p.
- Moletta R. 2008. La méthanisation. Ed. Tec & Doc., France, 532 p.

- Mosey F.E. 1983. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. *Wat. Sci. Technol.*, 15 : 209-232.
- Mynt M., Nirmalakhandan N. and Speece R.E. 2007. Anaerobic Fermentation of cattle manure: Modelling of hydrolysis and acidogenesis. *Wat. Res.*, 41 : 323-332.
- Najafpour G.D. 2007. *Biochemical engineering and biotechnology*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 421 p.
- Nakakubo R., Møller H.B., Nielsen A.M. and Matsuda J. 2008. Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion. *Environ. Eng. Sci.*, 25 : 1487-1496.
- Neves L., Oliveira R. and Alves M.M. 2009. Fate of LCFA in the co-digestion of cow manure, food waste and discontinuous addition of oil. *Wat. Res.*, 43 : 5142-5150.
- Nielsen H.B. and Angelidaki I. 2008. Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresour. Technol.*, 99 : 7995-8001.
- Palatsi J., Illa J., Prenafeta-Boldú F.X., Laureni M., Fernandez B., Angelidaki I. and Flotats X. 2010. Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresour. Technol.*, 101 : 2243-2251.
- Pavlostathis S.G. & Giraldo-Gomez E. 1991a. Kinetics of anaerobic treatment. *Wat. Sci. Technol.*, 24 : 35-59.
- Pavlostathis S.G. & Giraldo-Gomez E. 1991b. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Crit. Rev. Env. Contr.*, 21 : 411-490.
- Pereira M.A., Sousa D.Z., Mota M. and Alves M. 2004. Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: kinetics, enhancement of methanogenic activity and effect of VFA. *Biotechnol. Bioeng.*, 88 : 502-511.
- Pilidis G.A. and Zarkadas I.S. (2008). Conference: Biogas production from pig breeding facilities and slaughterhouse waste with the use of anaerobic codigestion treatment process. In: *Haz. Waste Management: B3.1 oct*.
- Pohland F.G. and Ghosh S. 1971. Developments in anaerobic stabilization of organic wastes: the Two-Phase concept. *Environ. Lett.*, 1 : 255-266.
- Resch C., Grasmug M., Smeets W., Braun R. and Kirchmayr R. 2006. Optimised anaerobic treatment of house-sorted biodegradable waste and slaughter-

house waste in a high loaded half technical scale digester. *Wat. Sci. Technol.*, 53 : 213-221.

Rincón B., Borja R., Martín M.A. and Martín A. 2009. Evaluation of the methanogenic step of a two-stage anaerobic digestion process of acidified olive mill solid residue from a previous hydrolytic-acidogenic step. *Waste Manage.*, 29 : 2566-2573.

Rinzema A., Alphenaar A. and Lettinga G. 1993. Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors. *Process Biochem.*, 28 : 527-537.

Rodríguez J., Kleerebezem R., Lema J.M. and van Loosdrecht M.C.M. 2006a. Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. *Bio-technol. Bioeng.*, 93:592-606.

Rodríguez J., Lema J.M., van Loosdrecht M.C.M. and Kleerebezem R., 2006b. Variable stoichiometry with thermodynamic control in ADM1. *Wat. Sci. Technol.*, 54:101-110.

Rodríguez-Martínez J., Rodríguez-Garza I., Pedraza-Flores E., Balagurusamy N., Sosa-Santillan G. and Garza-Garcia Y. 2002. Kinetics of anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater in batch and upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Bioresource Technology* 85:235–241.

Rosen C., Vrecko D., Gernaey K.V., Pons M.N. and Jeppsson U. 2006. Implementing ADM1 for plant-wide benchmark simulations in Matlab/Simulink. *Wat. Sci. Technol.*, 54 : 11-19.

Salminen E. and Rintala J. A. 2002a. Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading. *Wat. Res.*, 36 : 3175-3182.

Salminen E. and Rintala J. 2002b. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste – a review. *Biores. Tech.*, 83 : 13-26.

Salminen E., Einola J. and Rintala J. 2001. Characterisation and anaerobic batch degradation of materials accumulating in anaerobic digesters treating poultry slaughterhouse waste. *Environ. Technol.*, 22 : 577-585.

Salminen E., Rintala J., Lokshina L.Y. and Vavilin V.A. 2000. Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste. *Wat. Sci. Technol.*, 41 : 33-41.

Sasaki Y.Y.L., Yamashita K., Seki K. & Kamigochi I. 2002. High-rate methane fermentation of lipid-rich food wastes by a high-solids co-digestion process. *Wat. Sci. Technol.*, 45 : 143-150.

- Sayed S., de Zeeuw W. and Lettinga G. 1984. Anaerobic treatment of slaughterhouse waste using a flocculant sludge UASB reactor. *Agric. Wastes.*, 11 : 197-226.
- Schön M. 2009. Numerical modelling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants. PhD Thesis, Civil Engineering Department, Innsbruck University, Austria. 139 p.
- Siegrist H., Renggli D. and Gujer W. 1993. Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 27: 25-36.
- Siegrist H., Hunziker W. and Hofer H. 2005. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste with UF-membrane separation and recycling of permeate after free ammonia stripping. *Wat. Sci. Technol.*, 52 : 531-536.
- Siegrist H., Vogt D., Garcia-Heras J.L. and Gujer W. 2002. Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environ. Sci. Technol.*, 36 : 1113-1123.
- Simeonov I., Momchev V. and Grancharov D. 1996. Dynamic modeling of mesophilic anaerobic digestion of animal waste. *Wat. Res.*, 30: 1087-1094.
- Söttemann S.W., Ristow R.E., Wentzel M.C. and Ekama G.A. 2005b. A steady state model for anaerobic digestions of sewage sludges. *Wat. SA.*, 31 : 511-527.
- Söttemann S.W., van Rensburg P., Ristow R.E., Wentzel M.C., Loewenthal R.E and Ekama G.A. 2005a. Integrated chemical/physical and biological processes modelling Part 2 –Anaerobic digestion of sewage sludges. *Wat. SA.*, 31 : 545-568.
- Sousa D.Z., Pereira M.A., Alves J.I., Smidt H., Stams A.J.M. and Alves M.M. 2008. Anaerobic microbial LCFA degradation in bioreactors. *Wat. Sci. Technol.*, 57 : 439-444.
- Sousa D.Z., Pereira M.A., Smidt H., Stams A.J.M. and Alves M.M. 2007. Molecular assessment of complex microbial communities degrading long chain fatty acids in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 60 : 252–265.
- Sousa D.Z., Smidt H., Alves M.M. and Stams A.J.M. 2009. Ecophysiology of syntrophic communities that degrade saturated and unsaturated long-chain fatty acids : Minireview. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 68 : 257–272.
- Souto T.F., Aquino S.F., Silvana Q.S. and Chernicharo C.A.L. 2010. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. *Biodegrad.*, 21 : 411-424.

- Speece R.E. 1996. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archae Press. Tennessee, EUA. 416 p.
- Sridhar M.K.C. and Pillai S.C. 1973. Proteins in wastewater and wastewater sludges. J. WPCF, 45 : 1595-1600.
- Statistique Canada. 2010. Statistiques de bovins. Statistique Canada. 75 p.
- Tartakovsky B., Morel E., Steyer J.P. and Guiot S.R. 2002. Application of a variable structure model in observation and control of an anaerobic digester. Biotechnol. Prog., 18 : 898-903.
- Tchobanoglous G., Burton F.L. and Stensel H.D. 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse. McGraw-Hill, New York, EUA. 1819 p.
- Théodet C. et Gandemer G. 1990. Comparaison de cinq méthodes pour extraire les lipides du lactosérum et de ses dérivés. Lait, 71 : 41-54.
- Tomei M.C., Braguglia C.M., Cento G. And Mininni G. 2009. Modeling of anaerobic digestion of sludge. Crit. Rev. Env. Sci. Tech., 39: 1003-1051.
- Vanrolleghem P.A., Rosen C., Zaher U., Copp J., Benedetti L., Ayesa E. and Jeppsson U. 2005. Continuity-based interfacing of models for wastewater systems described by Petersen matrices. Wat. Sci. Technol., 52 : 493-500.
- Vavilin V.A., Rytov S.V. and Lokshina L.Y. 1996 A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. Biores. Technol., 56:229-237.
- Vavilin V.A., Vasiliev V.B., Ponomarev A.V. and Rytow S.V. 1994. Simulation model 'METHANE' as a tool for effective biogas conversion of complex organic matter. Biores. Technol., 48 : 1-8.
- Wang Z. and Banks C. 2003. Evaluation of two stage anaerobic digester for the treatment of mixed abattoir wastes. Process Biochem., 38 : 1267-1273.
- Wichern M., Lübken M., Schlattmann M., Gronauer A., and Horn H. 2008. Investigations and mathematical simulation on decentralized anaerobic treatment of agricultural substrate from livestock farming. Wat. Sci. Tech., 58:67-72.
- Zeeman G. and Sanders W. 2001. Potential of anaerobic digestion of complex waste(water). Wat. Sci. Technol., 44 : 115-122.

Annexe I

Tableau AI-1. Pourcentage des AGLC des résidus d'abattoirs de veaux de lait.

Concept	Nombre de Carbones	1 ^{ère} Étape		2 ^{ème} étape		3 ^{ème} étape	Moyenne	Écartype	CV
		Subst. Brut	dil 5X	dil 13,65X	dil 21,1X	dil 10X			
Méthyl hexanoate C6	C6	0,0%	0,0%	0,1%	0,1%	0,0%	0,07%	0,06%	85,34%
Méthyl octanoate C8	C8	0,0%	0,0%	0,1%	0,1%	0,0%	0,04%	0,03%	81,94%
Méthyl decanoate C10	C10	0,0%	0,0%	0,1%	0,1%	0,1%	0,06%	0,02%	32,04%
Méthyl undecanoate C11	C11	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,00%	0,00%	78,92%
Méthyl laurate C12	C12	0,8%	0,8%	1,3%	0,9%	1,0%	0,97%	0,20%	20,50%
Méthyl tridecanoate C13	C13	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,01%	0,00%	34,87%
Méthyl myristate C14	C14	6,2%	6,7%	10,3%	7,6%	8,6%	7,87%	1,61%	20,50%
Myristoleic acid methyl ester C14:1	C14:1	0,6%	0,6%	0,9%	0,7%	0,8%	0,71%	0,12%	17,47%
Méthyl pentadecanoate C15	C15	0,1%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,19%	0,05%	24,20%
cis-10-pentadecenoic acid methyl ester C15:1	C15:1	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,00%	0,00%	95,03%
Méthyl palmitate C16	C16	24,3%	26,3%	37,2%	28,7%	29,5%	29,19%	4,95%	16,94%
Méthyl palmitoleate C16:1	C16:1	3,0%	3,2%	2,3%	3,1%	2,1%	2,74%	0,50%	18,12%
Méthyl heptadecanoate C17	C17	0,6%	0,7%	1,0%	0,7%	1,0%	0,79%	0,17%	21,64%
cis-10-heptadecenoic acid methyl ester C17:1	C17:1	0,4%	0,4%	0,1%	0,2%	0,1%	0,25%	0,13%	51,71%
Méthyl stearate C 18	C18	15,8%	21,0%	25,0%	19,8%	21,8%	20,70%	3,35%	16,20%
trans-9-elaidic methyl ester C18:1	C18:1	39,5%	31,6%	17,4%	32,2%	28,1%	29,76%	8,08%	27,14%
cis-9-oleic methyl ester c18:1	c18:1								
linolelaidic acid methyl ester C18:2	C18:2	7,7%	7,2%	2,9%	4,6%	5,3%	5,55%	1,96%	35,34%
Methyl linoleate C18:2	c18:2								
gamma-linolenic acid methyl ester C18:3	C18:3	0,01%	0,03%	0,00%	0,00%	0,00%	0,008%	0,011%	140,99%

Concept	Nombre de Carbones	1 ^{ère} Étape		2 ^{ème} étape		3 ^{ème} étape	Moyenne	Écartype	CV
		Subst. Brut	dil 5X	dil 13,65X	dil 21,1X	dil 10X			
Méthyl linolenate C18:3	C18:3	0,3%	0,2%	0,1%	0,1%	0,3%	0,20%	0,09%	45,97%
Méthyl arachidate C20	C20	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,10%	0,02%	18,88%
Méthyl eicosenoate C20:1	C20:1	0,4%	0,4%	0,5%	0,4%	0,5%	0,46%	0,07%	15,23%
cis-11,14-eicosadienoic acid methyl ester C20:2	C20:2	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%	0,3%	0,16%	0,06%	39,07%
cis 8-11-14 eicosatrienoic acid methyl ester C20:3	C20:3	0,03%	0,02%	0,03%	0,01%	0,05%	0,03%	0,01%	43,77%
Méthyl heneicosanoate C21	C21	0,0%	0,002%	0,005%	0,003%	0,002%	0,00%	0,00%	72,91%
Méthyl cis-5,8,11,14-eicosatetraenoate C20:4	C20:4	0,1%	0,1%	0,1%	0,0%	0,1%	0,06%	0,02%	29,96%
cis-11,14,17-eicosatrienoic acid methyl ester C20:3	C20:3	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,04%	0,02%	0,01%	82,93%
Méthyl cis-5,8,11,14,17-eicosatetraenoate C20:5	C20:5	0,00%	0,002%	0,0%	0,0%	0,0%	0,000%	0,001%	223,61%
Méthyl behenate C22	C22	0,02%	0,02%	0,03%	0,02%	0,02%	0,02%	0,00%	23,02%
Méthyl erucate C22:1	C22:1	0,0%	0,0025%	0,0042%	0,0028%	0,0033%	0,00%	0,00%	61,40%
cis-13,16-docosadienoic acid methyl ester C22:2	C22:2	0,0%	0,0017%	0,0%	0,0%	0,0034%	0,00%	0,00%	148,31%
Méthyl tricosanoate C23	C23	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,00%	63,19%
Méthyl lignocerate C24	C24	0,00%	0,04%	0,04%	0,04%	0,00%	0,02%	0,02%	92,06%
Methyl cis-4,7,10,13,16,19-docosahexanoate C22:6	C22:6	0,0%	0,003%	0,0%	0,0%	0,0%	0,00%	0,00%	223,61%
Methyl nervonate C24:1	C24:1	0,0%	0,01%	0,0%	0,0%	0,0%	0,00%	0,00%	223,61%
Total		100%	100%	100%	100%	100%	100%		

Annexe II

Tableau AII-1. Rendements énergétiques obtenus et comparaison avec d'autres études.

Expérience	Rendement énergétique	%CH ₄	COV	TRH (j)	Type de substrat	Type de réacteur
R ₁	824 I _{CH₄} /kg _{STV} 341 I _{CH₄} /kg _{DCO}	72%	0,3 g _{STV} /l·j 0,6 g _{DCO} /l·j	50	Viscères et sang de veau de lait	CSTR
R ₂	861 I _{CH₄} /kg _{STV} 371 I _{CH₄} /kg _{DCO}	70%	0,6 g _{STV} /l·j 1,2 g _{DCO} /l·j	35		
R ₃	759 I _{CH₄} /kg _{STV} 314 I _{CH₄} /kg _{DCO}	71%	0,7 g _{STV} /l·j 1,4 g _{DCO} /l·j	20		
R ₄	559 I _{CH₄} /kg _{STV} 291 I _{CH₄} /kg _{DCO}	73%	1,1 g _{STV} /l·j 2,2 g _{DCO} /l·j	50		
R ₅	139 I _{CH₄} /kg _{STV} 60 I _{CH₄} /kg _{DCO}	48%	1,9 g _{STV} /l·j 4,4 g _{DCO} /l·j	20		
Salminen et Rintala (2002a) ^a	550 I _{CH₄} /kg _{STV}	N/A	0,8 g _{STV} /l·j	50	Résidus d'abattoir: volaille	CSTR
Salminen et Rintala (2002a) ^b	310 I _{CH₄} /kg _{STV}	N/A	2,1 g _{STV} /l·j	25	Résidus d'abattoir: volaille	CSTR
Salminen et al. (2000)	550 à 670 I _{CH₄} /kg _{STV}	N/A	C ₀ = de 3,9 à 7,8 g _{STV} /l	27	Résidus d'abattoir: volaille	Batch
Lokshina et. (2003)	≈424 I _{CH₄} /kg _{STV}	70%	C ₀ = 17 g _{STV} /l	60	Résidus d'abattoir: volaille	Batch
Martinez-Sosa et al. (2009)	880 I _{CH₄} /kg _{STV}	70%	1,67 g _{STV} /l·j	7 TRS>110	Résidus de la viande (graisses de flottaison)	SBR
Rincon et al. (2009)	293 I _{CH₄} /kg _{DCO}	N/A	0,8-2 g _{DCO} /l·j	50 à 140	Résidus huile d'olive	Bi-phasique
Jeganathan et al. (2006)	370 I _{CH₄} /kg _{DCO}	N/A	3 g _{DCO} /l·j	1,25 à 5	Résidus d'équarrissage	UASB
Wang et Banks (2003)	356 I _{CH₄} /kg _{DCO}	43%	6,26 g _{STV} /l·j	3 TRS=10	Sang et contenu de l'estomac de bœuf	Bi-phasique

Notes: Les conditions d'opération du réacteur R₄ ont été similaires à celles de Salminen et Rintala (2002)^a; Les conditions d'opération du réacteur R₅ ont été similaires à celles de Salminen et Rintala (2002)^b.

Annexe III

Le rendement de méthane par rapport au substrat utilisé pour alimenter les réacteurs R₃ R₄ et R₅ est affiché aux figures AIII-1 à AIII-3.

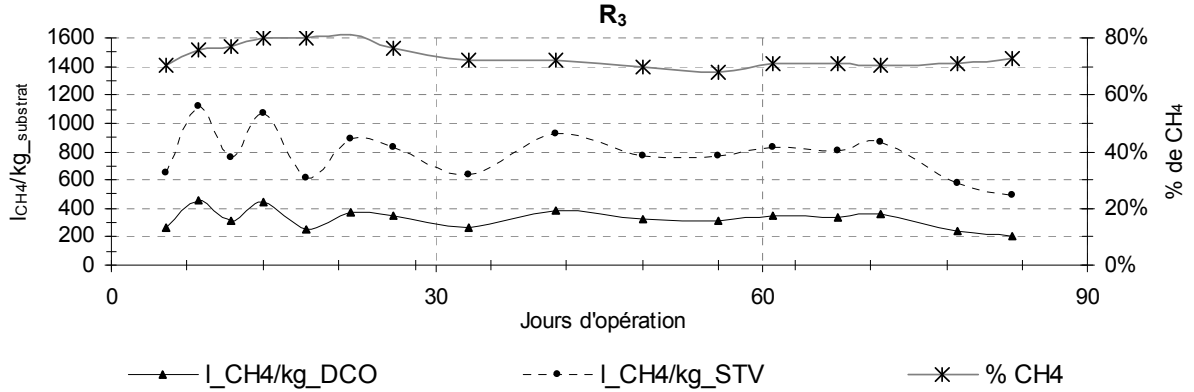


Figure AIII-1. Rendement et % volumique de CH₄ du biogaz produit par le R₃.

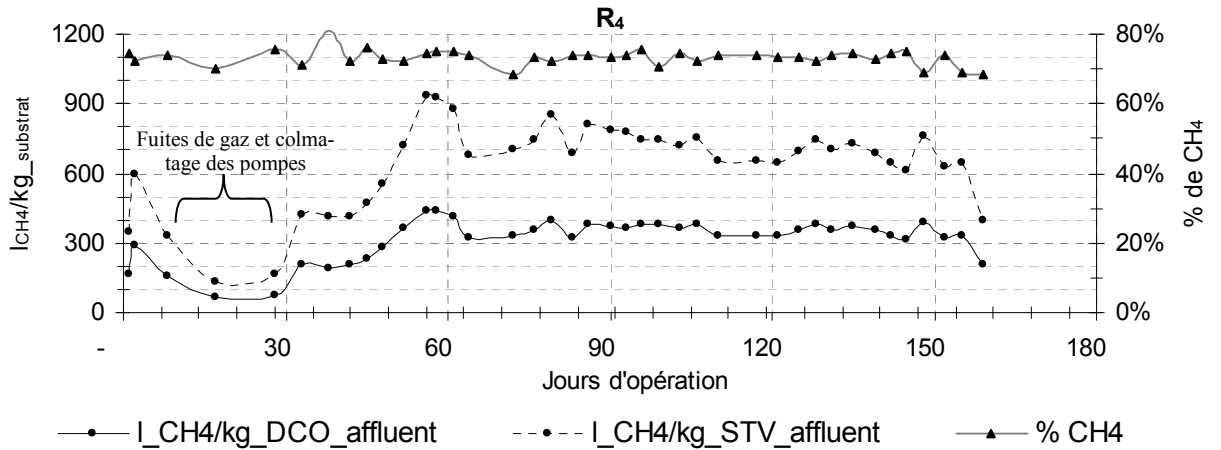


Figure AIII-2. Rendement et % volumique de CH₄ du biogaz produit par le R₄.

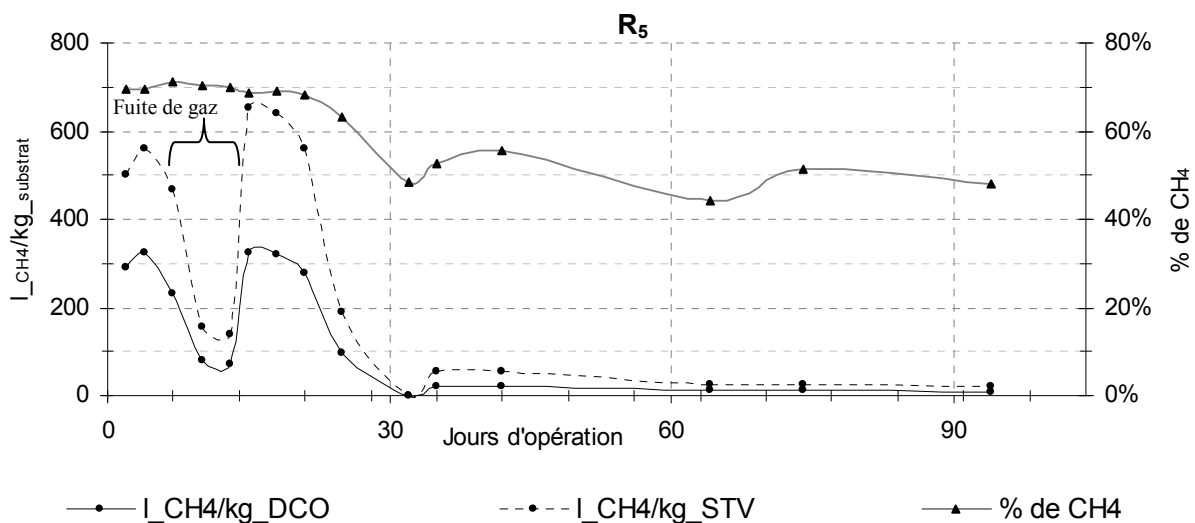


Figure AIII-3. Rendement et % volumique de CH_4 du biogaz produit par le R_5 .

On peut observer que le rendement de méthane par kilogramme de substrat utilisé pour alimenter le réacteur R_3 a été légèrement supérieur au rendement du R_4 dans la période où il n'y a pas d'inhibition apparente (figures AIII-1 et AIII-2). En effet, le rendement de méthane du réacteur R_3 fluctue autour des $800 I_{CH_4}/kg_{STV}$ tandis que celui du R_4 , il fluctue autour des $700 I_{CH_4}/kg_{STV}$. Le rendement du R_4 est plus faible, du fait qu'une fraction des AGLC et des AGV n'a pas été dégradée et ce à partir de 28 jours d'opération (figure AIII-2).

La figure AIII-3, permet de constater que l'inhibition de la méthanogénèse, dans le R_5 , commence à partir de 21 jours d'opération. En effet le rendement ainsi que la qualité du biogaz produit diminuent drastiquement. À partir du 30^{ème} jour d'opération, la production de méthane est presque nulle.

Malgré une diminution du rendement à la fin de l'opération des réacteurs R_3 et R_4 , la qualité du biogaz produit reste presque invariable autour de 70% de méthane (v/v). Concernant le R_5 , à partir de 21 jours d'opération, le pourcentage de méthane dans le biogaz diminue à 50%. Cependant, cela ne signifie pas, qu'à la fin de

l'opération du R₅, ce pourcentage soit toujours le même. En effet, dû à la sévérité de l'inhibition, la production de biogaz a presque arrêté et donc, le capteur de biogaz BACCap® affichait les concentrations qui restaient dans les conduites et dans la chambre du capteur.

Malgré une diminution du rendement à la fin de l'opération des réacteurs R₃ et R₄, la qualité du biogaz produit reste presque invariable autour de 70% de méthane (v/v).

Annexe IV

Le bilan de masse total peut être estimé à partir de la quantité totale de DCO qui a été utilisée pour alimenter le R₄, du volume total de biogaz produit et de la DCO totale à l'effluent des réacteurs R₃, R₄ et R₅. Donc, à partir du tableau 5-24 et du tableau 5-1 le bilan de masse peut être estimé, tel que montré aux tableaux AIV-1, AIV-2 et AIV-3.

Tableau AIV-1. Bilan de masse globale du réacteur R₃ en DCO.

R ₃	
<i>DCO_{volume_total_CH4}</i> (kg _{DCO})	
$\left[\frac{Vol_{CH_4}}{382 l_{CH_4}/kg_{DCO}} = \frac{475 l_{CH_4}}{382 l_{CH_4}/kg_{DCO}} \right]$	1,24 kg _{DCO}
<i>DCO_{R3_déchargé-totale}</i> (kg)	
$\left[Q * DCO_{R3} * t / 1000 = 0,55 l/j * \frac{5,84 g_{DCO}/l}{1000} * 83 j \right]$	0,27 kg _{DCO}
DCO totale déchargée aux effluents du R ₃	1,508 kg _{DCO}
DCO totale chargée à l'affluent du R ₃ = Q · DCO _{substrat} · t = 0,55 · 33,12 · 83 / 1000	1,512 kg _{DCO}
Différence absolue (%) entre la DCO chargée et la DCO déchargée au R ₃	0,24%
Performance d'épuration = g _{DCO} V _{CH4} / g _{DCO} totale chargée = 1,24 / 1,512	82,1%

Tableau AIV-2. Bilan de masse globale du réacteur R₄ en DCO.

R ₄	
<i>DCO_{volume_total_CH4}</i> (kg)	
$\left[\frac{Vol_{CH_4}}{382 l_{CH_4}/kg_{DCO}} = \frac{1204 l_{CH_4}}{382 l_{CH_4}/kg_{DCO}} \right]$	3,15 kg _{DCO}
<i>DCO_{R4_déchargé-totale}</i> (kg)	
$\left[Q * DCO_{R4} * t / 1000 = 0,22 l/j * 22,5 g_{DCO}/l * 155 j \right]$	0,77 kg _{DCO}
DCO total déchargé aux effluents du R ₄	3,92 kg _{DCO}
DCO total chargée à l'affluent du R ₄ = Q · DCO _{substrat} · t = 0,22 · 121 · 155	4,13 kg _{DCO}
Différence en pourcentage entre la DCO chargée et la DCO déchargée au R ₄	5%
Performance d'épuration = DCO V _{CH4} / DCO totale chargée = 3,15 / 4,13	76%

Tableau AIV-3. Bilan de masse globale du réacteur R₅ en DCO.

R ₅	
$DCO_{volume_total_CH_4} (kg) = \frac{Vol_CH_4}{382\ l_{CH_4}/kg_{DCO}} = \frac{233\ l_{CH_4}}{382\ l_{CH_4}/kg_{DCO}}$	0,61 kg_DCO
$DCO_{R_5_déchargé_totale} (kg) = Q * DCO_{R_4} * t_i / 1000$	2,42 kg_DCO
DCO total déchargée aux effluents du R ₅	3,03 kg_DCO
DCO total chargée à l'affluent du R ₅ = $Q \cdot DCO_{substrat} \cdot t = 0,55\ l/j * 88,06 * 80j / 1000$	3,87 kg_DCO
Différence en pourcentage entre la DCO chargée et la DCO déchargée au R ₅	22%
Rendement globale d'épuration = $DCO_{V_{CH_4}} / DCO_{totale_chargée} = 0,61 / 3,87$	16%

Notes: le ratio 382 l_{CH₄}/kg_{DCO} a été obtenu en utilisant l'équation des gaz parfaits PV=nRT où 1 mol_{CH₄} = 24,47 litres à 1 atm et à 25°C et 1 mol_{CH₄} = 0,064 kg_{DCO}, alors, en divisant les deux proportions, le ratio est obtenu (24,47/0,064 = 382 l_{CH₄}/kg_{DCO}). Étant donné que la DCO du CO₂ est nulle, alors il n'est pas inclus dans l'estimation du bilan de masse en DCO.

Annexe V

Il s'avère nécessaire d'avoir une régression linéaire pour prédire le rendement de méthane pour un réacteur opérant avec un TRH de 50 jours et un substrat d'alimentation S_2 (celui appliqué au R_5). Cette régression est construite à partir des derniers résultats obtenus par les cinq réacteurs. Le modèle de régression utilise des variables standardisées (variables centrées et réduites par rapport à la moyenne et à l'écartype). La regression que s'est le mieux ajustée aux vrais résultats est de type quadratique avec un coefficient de Pearson, R^2 , égale à 0,82 et à 0,84 lorsque S_0 est en DCO et en STV respectivement. La prédiction réalisée est à l'intérieur de la plage des conditions d'opération imposées, ce qui devrait donner des prédictions proches de la réalité. Les résultats de cette régression sont donnés par les équations AV-1 à AV-3 et les tableaux AV-1 à AV-3.

$$TRH_{normalisé} = \frac{TRH_i - \mu}{\sigma}; S_{0,normalisé} = \frac{S_{0,i} - \mu}{\sigma} \quad (AV-1)$$

$$Y_{\left(\frac{CH_4}{kgDCO}\right)_{valeurs_normalisées}} = 307,07 + 508,64(TRH) - 71,82(S_0) - 403,04(TRH)^2 \quad (AV-2)$$

$$Y_{\left(\frac{CH_4}{kgSTV}\right)_{valeurs_normalisées}} = 579,16 + 1071,1(TRH) - 151,7(S_0) - 855,3(TRH)^2 \quad (AV-3)$$

Pour normaliser les valeurs du TRH et de S_0 , les moyennes (μ) et les écartypes (σ) du TRH et des substrats d'alimentation sont données dans le tableau AV-1.

Tableau AV-1. Moyennes et écartypes des variables TRH et S_0 .

Variable	μ	σ
TRH (j)	35	12,6
$S_{0,DCO}$ (gDCO/l)	53,4	30,5
$S_{0,STV}$ (gSTV/l)	28,1	17,7

Les intervalles de confiance à 95% des paramètres de la régression et des prédictions sont donnés au tableau AV-2.

Tableau AV-2. Intervalles de confiance (95%) des regressions en DCO et en STV.

Paramètre	Unités en DCO		Unités en STV	
	Valeur	Intervalle	Valeur	Intervalle
β_0	307,07	$\pm 35,7$	579,16	± 65
β_1	508,64	$\pm 314,1$	1071,1	± 564
β_2	-71,82	$\pm 39,4$	-151,70	± 73
β_{11}	-403,04	$\pm 316,4$	-855,30	± 571

Tableau AV-3. Intervalles de confiance (95%) des prédictions en DCO et en STV.

TRH	S ₀	Prédiction	
		Y _{I_CH4/kg_DCO}	Y _{I_CH4/kg_STV}
50	88 g _{DCO} /l	321 \pm 69	
50	38 g _{STV} /l		685 \pm 113

Les prédictions de la régression linéaire, en unités de DCO, sont affichées à la figure AV-1.

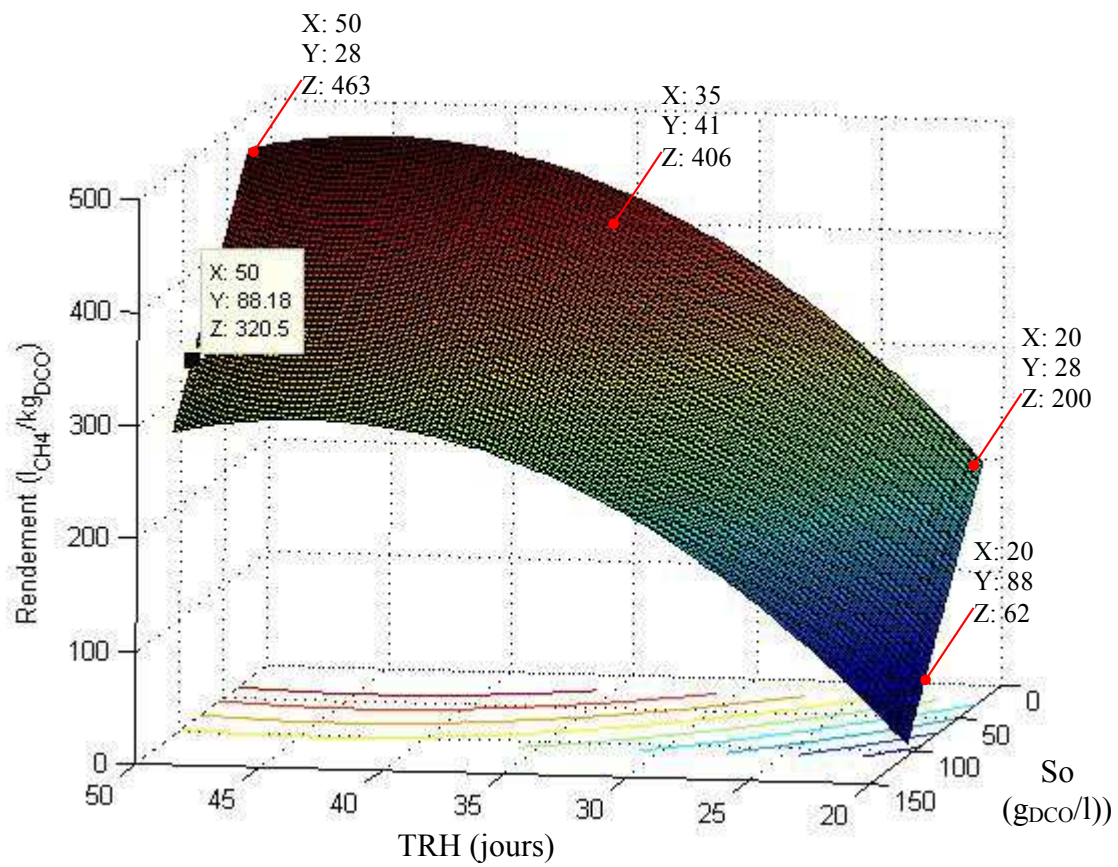


Figure AV-1. Prédiction du rendement de CH₄ en unités de DCO.

Annexe VI

La concentration en azote total Kjeldhal NTK du substrat S_2 utilisé pour alimenter le R_5 était similaire à celle de la biomasse utilisée pour inoculer ce réacteur. Donc, à partir de la concentration en NTK, il a été possible de déterminer le moment où le régime permanent est arrivé. Les figures AVI-1, AVI-2 et AVI-3, montrent le suivi de l'azote dans les trois réacteurs.

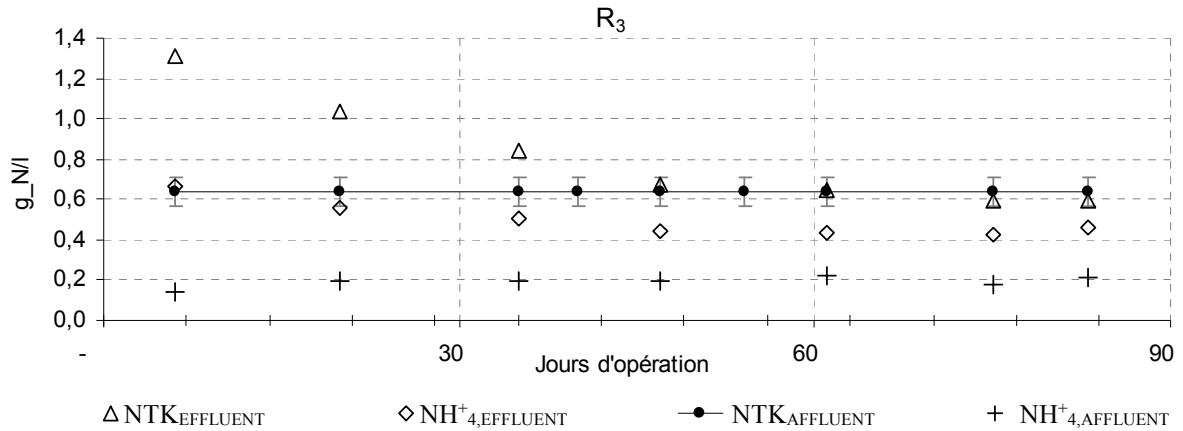


Figure AVI-1. Suivi de l'azote dans le réacteur R_3 .

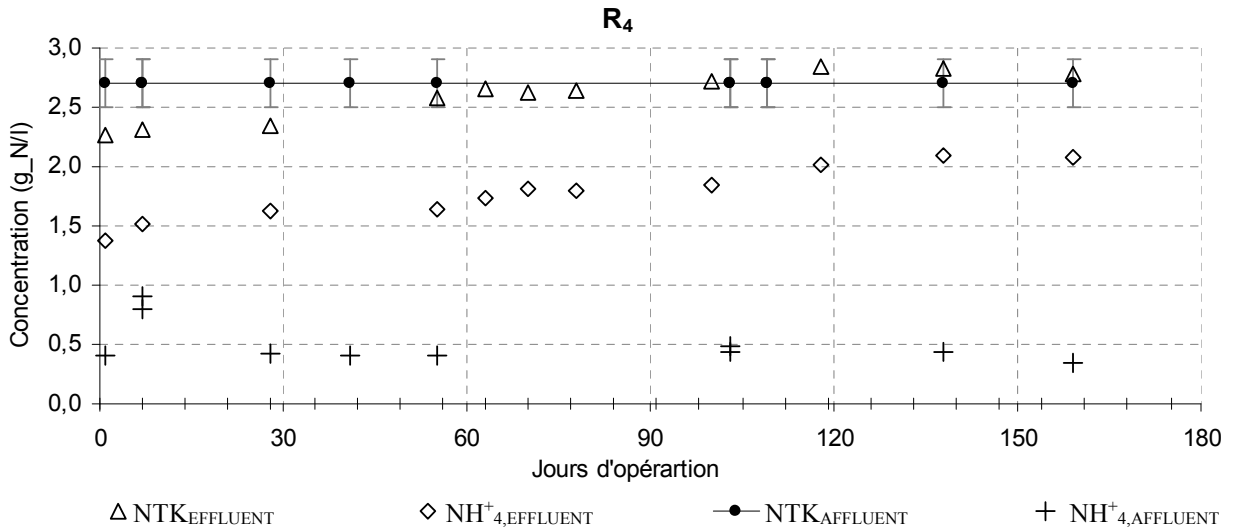


Figure AVI-2. Suivi de l'azote dans le réacteur R_3 .

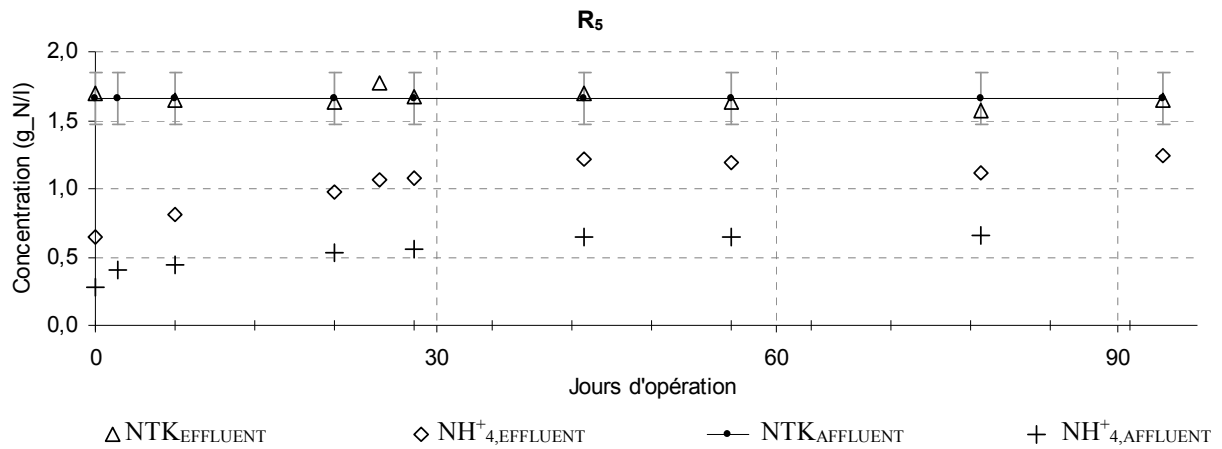


Figure AVI-3. Suivi de l'azote dans le réacteur R₅.

Des figures AVI-1 et AVI-3, on observe que le régime permanent des réacteurs R₃ et R₅ est arrivé environ dix jours avant les 60 jours d'opération. Concernant le réacteur R₄, le régime permanent arrive après les 120 jours d'opération (figure AVI-2).

Annexe VII

Tableau AVII-1. Valeurs des paramètres stœchiométriques pour l'ADM1_abat.

Paramètre	Valeur	Unité	Observations
$f_{sl,xc}$	0,01	-	Valeur modifié de 0,10 à 0,01
$f_{xl,xc}$	0,02	-	Valeur modifié de 0,20 à 0,02
$f_{ch,xc}$	0,20	-	
$f_{pr,xc}$	0,47	-	Valeur modifié de 0,20 à 0,47
$f_{li,xc}$	0,30	-	
N_{xc}	0,05444/14	Moles_N/g_DCO	Valeur modifié de 0,0376/14 à 0,054/14
N_l	0,06/14	Moles_N/g_DCO	
N_{aa}	0,008	Moles_N/g_DCO	Valeur modifié de 0,007 à 0,008
C_{xc}	0,02786	Moles_C/g_DCO	
C_{sl}	0,03	Moles_C/g_DCO	
C_{ch}	0,0313	Moles_C/g_DCO	
C_{pr}	0,03	Moles_C/g_DCO	
C_{li}	0,022	Moles_C/g_DCO	
C_{xl}	0,03	Moles_C/g_DCO	
C_{su}	0,0313	Moles_C/g_DCO	
C_{aa}	0,03	Moles_C/g_DCO	
$f_{fa,li}$	0,95	-	
C_{fa}	0,0217	Moles_C/g_DCO	
$f_{h2,su}$	0,19	-	
$f_{bu,su}$	0,13	-	
$f_{pro,su}$	0,27	-	
$f_{ac,su}$	0,41	-	
N_{bac}	0,08/14	Moles_N/g_DCO	
C_{bu}	0,025	Moles_C/g_DCO	
C_{pro}	0,0268	Moles_C/g_DCO	
C_{ac}	0,0313	Moles_C/g_DCO	
C_{bac}	0,0313	Moles_C/g_DCO	
Y_{su}	0,05	g_DCO _x /g_DCO _{su}	Valeur modifie de 0,1 à 0,05
$f_{h2,aa}$	0,06	-	
$f_{va,aa}$	0,23	-	
$f_{bu,aa}$	0,26	-	
$f_{pro,aa}$	0,05	-	
$f_{ac,aa}$	0,40	-	
C_{va}	0,024	Moles_C/g_DCO	
Y_{aa}	0,08	g_DCO _x /g_DCO _{aa}	
Y_{fa}	0,06	g_DCO _x /g_DCO _{fa}	
Y_{c4}	0,06	g_DCO _x /g_DCO _{c4}	
Y_{pro}	0,04	g_DCO _x /g_DCO _{pro}	
C_{ch4}	0,0156	Moles_C/g_DCO	
Y_{ac}	0,05	g_DCO _x /g_DCO _{ac}	
Y_{h2}	0,06	g_DCO _x /g_DCO _{h2}	
C_{h2}	0,00	Moles_C/g_DCO	
C_{IN}	0,00	Moles_C/g_DCO	

Tableau AVII-2. Paramètres bio-cinétiques et biochimiques pour l'ADM1_abat.

Paramètre	Valeur	Unité	Observations
k_{dis}	0,5	j^{-1}	
$k_{hyd,ch}$	10,0	j^{-1}	
$k_{hyd,pr}$	10,0	j^{-1}	
$k_{hyd,li}$	10,0	j^{-1}	
$K_{S,IN}$	1×10^{-4}	moles/l	
$k_{m,su}$	30,0	$gDCO_{su}/gDCO_X \cdot j$	
$K_{S,su}$	0,5	$gDCO_{su}/l$	
$pH_{UL,aa}$	5,5	-	
$pH_{LL,aa}$	4,0	-	
$k_{m,aa}$	50,0	$gDCO_{aa}/gDCO_X \cdot j$	
$K_{S,aa}$	0,3	$gDCO_{aa}/l$	
$k_{m,fa}$	1,6781	$gDCO_{fa}/gDCO_X \cdot j$	Modifié selon expliqué à la section
$K_{S,fa}$	0,4	$gDCO_{fa}/l$	
$K_{I-h2,fa}$	5×10^{-6}	$gDCO_{h2}/l$	
$k_{m,c4}$	20,0	$gDCO_{c4}/gDCO_X \cdot j$	
$K_{S,c4}$	0,2	$gDCO_{c4}/l$	
$K_{I-h2,c4}$	1×10^{-5}	$gDCO_{h2}/l$	
$k_{m,pro}$	13,0	$gDCO_{pro}/gDCO_X \cdot j$	
$K_{S,pro}$	0,1	$gDCO_{pro}/l$	
$K_{I-h2,pro}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$gDCO_{h2}/l$	
$k_{m,ac}$	8,0	$gDCO_{ac}/gDCO_X \cdot j$	
$K_{S,ac}$	0,15	$gDCO_{ac}/l$	
$K_{I-nh3,ac}$	0,0018	Moles _{nh3} /l	
$pH_{UL,ac}$	7,0	-	
$pH_{LL,ac}$	6,0	-	
$k_{m,h2}$	35,0	$gDCO_{c4}/gDCO_X \cdot j$	
$K_{S,h2}$	7×10^{-6}	$gDCO_{h2}/l$	
$pH_{UL,h2}$	6	-	
$pH_{LL,h2}$	5	-	
$k_{dec,Xsu}$	0,01	j^{-1}	Modifié selon expliqué à la section 7.1.3
$k_{dec,Xaa}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xfa}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xc4}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xpro}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xac}$	0,01	j^{-1}	
$k_{dec,Xh2}$	0,01	j^{-1}	
$K_{I-50-AGV-LIP}$	4,03	$gDCO_{AGV}/l$	Constantes d'inhibition, ajoutées pour les nouvelles fonctions d'inhibition, provoquées par les lipides, les AGLC et les AGV, tel qu'expliqué à la section 7.1.2
$K_{I-99-AGV-LIP}$	12,21	$gDCO_{AGV}/l$	
$K_{I-50-AGLC-C4}$	1,81	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-99-AGLC-C4}$	3,92	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-AGLC-PRO}$	0,4145	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-AGLC-AC}$	0,2975	$gDCO_{AGLC}/l$	
$K_{I-Xlip-AGLC}$	0,06	$gDCO_{LIP}/l$	

Tableau AVII-3. Paramètres physicochimiques pour l'ADM1_abat.

Paramètre	Valeur	Unité	Observations
R	0,083145	bar·l·mole ⁻¹ ·K ⁻¹	Constante de la loi des gaz
T _{base}	298,15	K	25°C
K _w	$10^{-14} * \exp\left(\frac{55900}{R * 100} * \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	moles/l	
K _{a,va}	10 ^{-4,86}	moles/l	
K _{a,bu}	10 ^{-4,82}	moles/l	
K _{a,pro}	10 ^{-4,88}	moles/l	
K _{a,ac}	10 ^{-4,76}	moles/l	Coefficients de dissociation
K _{a,co2}	$10^{-6,35} * \exp\left(\frac{7646}{R * 100} * \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	moles/l	
K _{a,IN}	$10^{-9,25} * \exp\left(\frac{51965}{R * 100} * \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	moles/l	
k _{A,Bva}	1x10 ⁻¹⁰	l·moles ⁻¹ ·j ⁻¹	
k _{A,Bbu}	1x10 ⁻¹⁰	l·moles ⁻¹ ·j ⁻¹	
k _{A,Bpro}	1x10 ⁻¹⁰	l·moles ⁻¹ ·j ⁻¹	
k _{A,Bac}	1x10 ⁻¹⁰	l·moles ⁻¹ ·j ⁻¹	Paramètres cinétiques de réaction acide/base
k _{A,Bco2}	1x10 ⁻¹⁰	l·moles ⁻¹ ·j ⁻¹	
k _{A,BIN}	1x10 ⁻¹⁰	l·moles ⁻¹ ·j ⁻¹	
P _{atm}	1,013	bar	Pression atmosphérique
p _{gas,h2o}	$0,0313 * \exp\left(5290 * \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	bar	Pression de saturation de vapeur d'eau
k _p	50	l·j ⁻¹ ·bar ⁻¹	Coefficient de rugosité du conduit de sortie du gaz
k _{L,a}	200	j ⁻¹	Coefficient volumétrique de transfert de masse du gaz i
K _{H,co2}	$0,035 * \exp\left(\frac{-19410}{R * 100} * \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	(moles·l ⁻¹) _{liq} ·bar ⁻¹	Coefficient de la loi de Henry
K _{H,ch4}	$0,0014 * \exp\left(\frac{-14240}{R * 100} * \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	(moles·l ⁻¹) _{liq} ·bar ⁻¹	(transfert de gaz).

Tableau AVII-3. Paramètres physicochimiques pour l'ADM1_abat.

Paramètre	Valeur	Unité	Observations
K_{H,H_2}	$7,8 \times 10^{-4} * \exp\left(\frac{-4180}{R * 100} * \left(\frac{1}{T_{base}} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right)$	$(\text{moles} \cdot \text{l}^{-1})_{\text{liq}} \cdot \text{bar}^{-1}$	
<i>Paramètres physiques d'opération:</i>			
V_{liq}	11	l	Volume liquide
V_{gas}	3	l	Volume gazeux
T_{op}	308,15	K	35°C

Annexe VIII

Les tableaux AVIII-1, AVIII-2 et AVIII-3 montrent la façon dont les équations ont été réalisées. D'abord, trois équations linéaires sont estimés en utilisant les COV et les TRH appliqués aux réacteurs R₃ et R₄ (tableaux AVIII-1, AVIII-2). Ensuite, une COV est prédite en utilisant un TRH de 35 jours, ce TRH correspond à la "condition optimale" du réacteur R₂ (tableaux AVIII-2). La COV_{prédite} ainsi obtenue est comparé à la charge réelle applique au R₂ et considérée comme la COV optimale (COV_{optimale}). Un facteur de sécurité est alors calculé à partir du rapport :

$$* \text{ COV}_{\text{optimale}}/\text{COV}_{\text{prédite}}.$$

Avec ce facteur de sécurité, on diminue la pente des trois équations et on obtient les équations optimisées, pour obtenir les COV optimales en fonction du TRH.

Tableau AVIII-1. COV appliquées aux essais.

Essai	TRH	COV total		COV _{Lipides}	Observations
		kg _{DCO} /m ³ ·j	kg _{STV} /m ³ ·j	kg _{Lipides} /m ³ ·j	
R ₁	50	0,6	0,3	0,16	Réacteur "surdimensionné"
R ₂	35	1,2	0,6	0,32	Rendement proche à l'optimale
R ₃	20	1,4	0,7	0,40	Ces réacteurs ont fonctionné au seuil d'inhibition
R ₄	50	2,2	1,1	0,72	
R ₅	20	4,4	1,9	1,25	Réacteur inhibé

Notes: les COV du R₃ et du R₄ ont été utilisées pour obtenir les équations non-optimisées (zone ombragée)

Tableau AVIII-2. Équations non-optimisées (COV:TRH; R₃ et R₄). Évaluation à TRH= 35 j.

Évaluation du R ₂ : COV≈ optimale	COV des équations obtenues du R ₃ et du R ₄ COV=f(TRH)		
	COV _{DCO} = $\frac{0,027 \cdot \text{TRH} + 0,8}{4}$ kg _{DCO} /m ³ ·j	COV _{STV} = $\frac{0,015 \cdot \text{TRH} + 0,3}{8}$ kg _{STV} /m ³ ·j	COV _{Lipides} = $\frac{0,011 \cdot \text{TRH} + 0,18}{8}$ kg _{Lipides} /m ³ ·j
Prédiction de la COV à 35 jours	1,8	0,9	0,56
COV _{opti-}	1,2/1,8=0,66	0,6/0,9=0,63	0,32/0,56=0,58

Équations optimisées par le ratio $COV_{optimale}/COV_{prédite}$:

$$COV_{DCO} \text{ (optimale)} = 0,66 \times (0,027 \cdot TRH + 0,84)$$

$$COV_{STV} \text{ (optimale)} = 0,63 \times (0,015 \cdot TRH + 0,38)$$

$$COV_{Lipides} \text{ (optimale)} = 0,58 \times (0,011 \cdot TRH + 0,18)$$

Tableau AVIII-3. Équations optimisées avec le facteur de sécurité ($COV_{optimale}/COV_{prédite}$) estimé à partir du R_2 .

TRH (j)	COV des équations optimisées		
	$COV_{DCO}=0,018 \cdot TRH+0,55$ kg _{DCO} /m ³ ·j	$COV_{STV}=0,0094 \cdot TRH+0,24$ kg _{STV} /m ³ ·j	$COV_{Lipide}=0,0063 \cdot TRH+0,103$ kg _{Lipides} /m ³ ·j
20	0,9	0,4	0,2
35	1,2	0,6	0,3
50	1,44	0,7	0,4
Exemple: 100 j	2,3	1,2	0,7